



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 schwarzitas.**

Autora: María López Fuentes

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

14/12/2020

Abstract

Climate change is nowadays one of the most important problems the world's economies are facing, which makes the development of clean and emission-free technologies a necessity, in order to avoid greenhouse gas emissions. In this sense, the Hydrogen vehicle is shown to be a candidate for clean transport, while efficient Hydrogen storage for fueling purposes is still the major challenge it faces.

In the present work, the Hydrogen adsorption capacities of three schwarzite carbon nanostructures have been studied, being RWY, AEI and FAU the three schwarzites chosen, given their promising structure and properties which a priori may yield to high Hydrogen storage capabilities. A Monte Carlo-Metropolis simulation has been carried out and the gravimetric and volumetric capacities of these structures have been calculated. The results show the relevant role that the pore size, temperature and pressure play in these magnitudes.

These results have been compared for each schwarzite structure, in order to analyze the differences in the behaviour of each structure which has yielded to a better understanding of the Hydrogen adsorption mechanisms in nanoporous carbons.

Resumen

Dado el actual problema del cambio climático, se hace necesario el desarrollo de tecnologías que utilicen fuentes de energía que no supongan grandes cantidades de emisiones de gases de efecto invernadero. En este sentido, el vehículo de hidrógeno se postula como un candidato a ser uno de los medios de transporte limpios del futuro, siendo el principal problema al que se enfrenta actualmente el almacenamiento eficiente de hidrógeno como combustible.

En este trabajo se ha estudiado la capacidad de adsorción de hidrógeno de nanoestructuras de carbono de tipo schwarzita, concretamente, las schwarzitas RWY, AEI y FAU, que dada su estructura y propiedades, se presentan como un material prometedor para el almacenamiento de hidrógeno. Para ello, se ha llevado a cabo una simulación utilizando el método de Monte Carlo-Metropolis, a través de la cual se han calculado las capacidades gravimétrica y volumétrica de cada estructura. Los resultados revelan el papel que juegan los poros nanométricos de cada estructura, y las condiciones de presión y temperatura del sistema.

Por último, se han comparado los resultados de cada estructura de schwarzita, con el fin de analizar las diferencias en el comportamiento de cada estructura y conocer mejor los mecanismos de adsorción de hidrógeno en carbonos nanoporosos.

Índice

1. Introducción	2
2. El hidrógeno: sus cuatro pilares	5
2.1. Producción de hidrógeno	6
2.2. Almacenamiento de hidrógeno	9
2.3. Distribución de hidrógeno	13
2.4. Uso de hidrógeno	14
2.4.1. La celda de hidrógeno	14
2.4.2. Vehículo de hidrógeno	15
3. Schwarzsitas: Almacenamiento de hidrógeno	19
3.1. Síntesis, propiedades y aplicaciones de las schwarzsitas	19
3.2. Almacenamiento de hidrógeno en las schwarzsitas	23
4. Simulaciones de Monte Carlo - Metropolis	25
4.1. Método de Monte Carlo	25
4.2. Algoritmo de Metropolis	28
4.3. Criterio de Metropolis: Implementación del algoritmo	29
4.4. Energía potencial	34
4.5. Ecuación de estado	35
4.6. Potencial químico	36
5. Resultados de las simulaciones de Monte Carlo-Metropolis en schwarzsita	38
5.1. Distintas estructuras de almacenamiento	38
5.1.1. Schwarzsita RWY	38
5.1.2. Schwarzsita AEI	40
5.1.3. Schwarzsita FAU	42
5.2. Descripción del sistema	45
5.3. Capacidad gravimétrica	49
5.4. Capacidad volumétrica	53
5.5. Comparación de resultados de las tres estructuras	56
5.6. Histogramas	58
6. Conclusiones	61

1. Introducción

El cambio climático es uno de los principales retos a los que se enfrenta la humanidad actualmente. Se estima que el coste del cambio climático podría ascender entre un 5 % y un 20 % del PIB cada año [1]. Estos datos ponen de manifiesto la necesidad de solventar el problema con soluciones globales.

Uno de los principales factores que propician el cambio climático es la emisión a la atmósfera de gases de efecto invernadero (GEI) que producen un aumento gradual y acelerado de la temperatura media del planeta. En este contexto, el transporte es responsable de más del 30 % de las emisiones de CO_2 en la Unión Europea, de los cuales el 72 % provienen del transporte por carretera. En el transporte por carretera, las emisiones de GEI dependen principalmente de dos factores: el consumo del vehículo y el tipo de carburante que utilice dicho vehículo. El combustible más empleado en la actualidad en los distintos tipos de carretera ya sea de mercancías o de personas, es el petróleo, y más concretamente, alguna de sus dos formas de refinado más comunes: la gasolina y el diésel. Estos dos combustibles contribuyen al efecto invernadero, pero además, presentan otros condicionantes de tipo medioambiental, porque emiten partículas en suspensión en el aire, dióxido de nitrógeno, monóxido de carbono y ozono, entre otros. Los coches son el principal contaminante, con un 60.7 % del total de las emisiones del transporte en carretera de Europa. Por tanto, no extraña el interés en reducir los efectos contaminantes derivados del transporte por carretera. La Unión Europea se ha comprometido a disminuir la contaminación proveniente del transporte en un 60 % para 2050 respecto de la existente en 1990 [2]. En este sentido, encontrar automóviles que respeten el medio ambiente es un reto de la sociedad actual.

Por otro lado, nuestra sociedad consume gran cantidad de energía y de manera bastante rápida. Nuestra economía sufre crisis periódicas debido a diversos motivos y uno de ellos es la energía o más concretamente el precio del petróleo. Sin embargo, el problema de la energía no es la cantidad de energía que usamos, sino más bien la potencia energética, energía/tiempo, que necesitamos para nuestro modo de vida. Las fuentes de energía más usadas son los combustibles fósiles porque nos proporcionan mucha energía en poco tiempo y son baratas. El uso de combustibles fósiles para extraer de ellos energía es ampliamente utilizado en todos los aspectos de la sociedad moderna, desde calentar nuestras casas, mantenimiento de fábricas, sistemas de transporte, etc. Sin embargo, los combustibles fósiles son fuentes finitas lo que las hace estar sometidas a vaivenes económicos de precios que producen crisis económicas, un día se agotarán y, por tanto, no son energías sostenibles

a medio-largo plazo y, además, son muy contaminantes.

Una economía basada en fuentes no renovables como los combustibles fósiles no es sostenible y es altamente contaminante. Una alternativa a largo plazo no contaminante es el hidrógeno. Una economía basada en el hidrógeno es aquella cuya principal fuente de energía es la electricidad producida mediante la celda de hidrógeno. En esta celda se produce electricidad a partir de la molécula de hidrógeno mediante el proceso inverso de la hidrólisis. Este proceso no contamina y el único producto resultante es el vapor de agua. Unos medios de transporte basados en la celda de hidrógeno reducirían enormemente la dependencia del petróleo y la contaminación.

El coche de hidrógeno es un tipo de vehículo considerado de cero emisiones, el cual funciona mediante una pila de combustible (celda de hidrógeno) en la que el hidrógeno se oxida para producir la electricidad que lo mueve. La conversión de la energía del hidrógeno en electricidad en esta celda es muy eficiente, del orden del 80 %. La posterior conversión de la electricidad en movimiento en un coche de hidrógeno tiene una eficiencia del 80 %. Por tanto, la eficiencia de un motor de celda de hidrógeno es del 64 % frente a una eficiencia del 20 % del motor de gasolina. Además, otras grandes ventajas del coche de hidrógeno son: sólo tarda 3-5 minutos en repostar y no emite ninguna sustancia nociva. Consecuentemente, este nuevo modelo de transporte cumple con los requisitos comentados anteriormente para cumplir el objetivo sobre la reducción de emisiones de la Unión Europea.

El presente Trabajo de Fin de Grado (TFG) se centra en el estudio de la posible utilización de materiales nanoporosos como futuras pilas de combustible para el almacenamiento de hidrógeno. Se estudiarán mediante simulaciones de Monte Carlo-Metropolis las capacidades de almacenamiento que presentan las schwarzitas, un tipo de nanoestructuras de carbono. La elección de las schwarzitas se debe a que son materiales de gran interés debido a su versatilidad estructural, así como al control que se tiene sobre el tamaño y funcionalidad de sus poros. Sin embargo, actualmente existen muy pocos estudios realizados con schwarzitas, por lo que la investigación en el campo de las propiedades de las schwarzitas como posible material adsorbente de hidrógeno es muy innovadora. Nuestras simulaciones utilizarán el método de Monte Carlo, que es una técnica numérica no determinista basada en el uso de números pseudo-aleatorios y en el estudio de la probabilidad para dar soluciones a problemas como el que se nos presenta.

En el capítulo 2 del TFG se explicarán los cuatro pilares o aspectos principales de un transporte basado en el hidrógeno: la producción, el almacenamiento, la distribución y el uso del hidrógeno: celda de hidrógeno y vehículo de hi-

drógeno. El capítulo 3 se dedicará a los materiales nanoporosos utilizados en este TFG, las schwarzitas, desde su síntesis a sus aplicaciones, describiendo sus propiedades y el almacenamiento de hidrógeno en las mismas. En el capítulo 4 se explicarán el Monte Carlo-Metropolis y las condiciones de las simulaciones realizadas en este trabajo. Los resultados obtenidos se expondrán y discutirán en el capítulo 5. Por último, el capítulo 6 se dedicará a las conclusiones del trabajo realizado y perspectiva de futuro.

2. El hidrógeno: sus cuatro pilares

El hidrógeno tiene número atómico $Z = 1$, representado por el símbolo H. Su masa atómica es de $1,00797 u$, siendo el elemento más ligero de la tabla periódica. Se presenta de forma estable en moléculas biatómicas, H_2 , y en condiciones atmosféricas es un gas incoloro, inodoro y que no presenta absorción de radiación infrarroja, lo que lo hace un gas no nocivo para la atmósfera [3]. El hidrógeno no contamina, no es tóxico, al quemarse produce agua y pequeñas cantidades de óxido de nitrógeno si se quema en presencia de aire. Es más ligero que el aire y se difunde muy rápidamente. El coeficiente de difusión del hidrógeno en el aire es $0.61 \text{ cm}^2/\text{s}$ y el de la gasolina es $0.05 \text{ cm}^2/\text{s}$. El único riesgo es su explosividad. Sin embargo, una concentración del mismo más alta que otros gases, es necesaria para explotar (4-75 % en volumen en el aire frente a 1-7.6 % en el caso de la gasolina). Además, la rapidez con la que se dispersa en el aire evita acumulaciones y por tanto los riesgos de explosión son aún menores.

El hidrógeno no es por sí mismo una fuente de energía, sino un vector de energía como la electricidad, pero es más fácil de almacenar. La molécula de hidrógeno almacena gran cantidad de energía por masa, mucha más que los combustibles utilizados actualmente: $120 - 140 \text{ MJ/kg}$ de hidrógeno frente a 44 MJ/kg de gasolina. Sin embargo, el hidrógeno tiene una ínfima cantidad de energía por volumen: $0,01 \text{ MJ/L}$ de hidrógeno a una atmósfera de presión y temperatura ambiente frente a 35 MJ/L de gasolina. Esto es debido a que el hidrógeno es muy ligero: su densidad es $0,08999 \text{ g/L}$ [4], menor que la del aire. El hidrógeno líquido tiene una densidad energética de $8,4 \text{ MJ/L}$. Esto significa que en 4 L de gasolina hay la misma cantidad de energía que en un kilo de hidrógeno: 140 MJ .

A diferencia del carbón, gas y petróleo, el hidrógeno no existe en grandes cantidades en la naturaleza en una forma aprovechable. El hidrógeno elemental es relativamente raro en la Tierra, y es producido industrialmente. De entre los numerosos métodos de producción de hidrógeno, algunos se basan directamente en el uso de hidrocarburos, sin embargo, en los últimos años se han desarrollado otros métodos muy eficientes que utilizan fuentes de energía renovables. Algunos de estos métodos se basan en la electrólisis del agua para descomponer el agua en una molécula de hidrógeno y un átomo de oxígeno [5].

La producción de hidrógeno ha experimentado un fuerte crecimiento durante los últimos años. En 2019, se produjeron alrededor de 70 millones de toneladas

de hidrógeno, lo que muestra el creciente interés global en esta industria [6]. El creciente mercado y el drástico aumento de precios en los combustibles fósiles han propiciado el creciente interés en métodos de producción alternativos de hidrógeno. Actualmente, el precio del kilogramo de hidrógeno producido se encuentra entre los 9 y los 10 €, puede parecer un precio elevado pero hay que tener en cuenta que 1 kg de H_2 contiene la energía de aproximadamente 3.5 L de diésel.

2.1. Producción de hidrógeno

Existen varias formas de obtener hidrógeno a partir de sustancias que lo contienen. La Figura 1 muestra la distribución de la obtención del hidrógeno por fuente de energía primaria. En la actualidad el 96 % del hidrógeno mundial se produce a partir de combustibles fósiles (48 % gas natural, 30 % petróleo, 18 % carbón) [7]. Tan solo un 4 % del total se produce por electrólisis del agua, principalmente para aplicaciones que requieran una gran pureza del gas. Sin embargo, se espera que en 2024 el 30 % del hidrógeno producido se obtendrá a partir de energías renovables, lo que ayudará a reducir la dependencia actual de los procesos de obtención de hidrógeno a partir de combustibles fósiles.

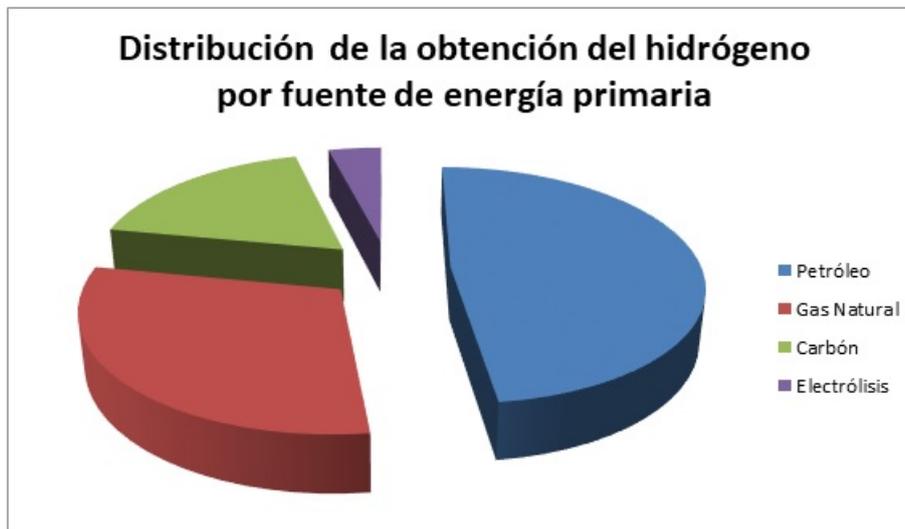


Figura 1: Distribución de la obtención del hidrógeno por fuente de energía primaria.

La producción de hidrógeno se realiza mediante diversos métodos que requieren la separación del hidrógeno de otros elementos químicos, como el carbono

(en los combustibles fósiles) y el oxígeno (en el caso del agua). El área de producción de hidrógeno mediante energías renovables comprende todas aquellas actividades destinadas a la generación de hidrógeno sin emitir gases de efecto invernadero, principalmente a través de la electrólisis del agua, pero también a partir de otros mecanismos basados en procesos biológicos y revalorización de residuos. La producción limpia de hidrógeno a partir de fuentes renovables es el aspecto fundamental a la hora de concebir el hidrógeno como un sistema de almacenamiento de energía. En este sentido, la electrólisis del agua ha ganado gran protagonismo por ser uno de los métodos que más rápidamente están viendo aumentada su eficiencia.

En la actualidad existen tres métodos principales de obtención de hidrógeno, que se muestran en la Figura 2. La primera fuente es la energía nuclear. La segunda es de recursos renovables que comprende la energía solar, eólica, hidráulica, geotérmica y la biomasa. La tercera se trata de recursos no renovables o fósiles que están constituidas por el gas natural, el petróleo y el carbón. De todas ellas la fuente más utilizada a día de hoy es el gas natural, aunque sería deseable reducir la gran dependencia de esta fuente en los próximos años hacia fuentes de energía renovables.

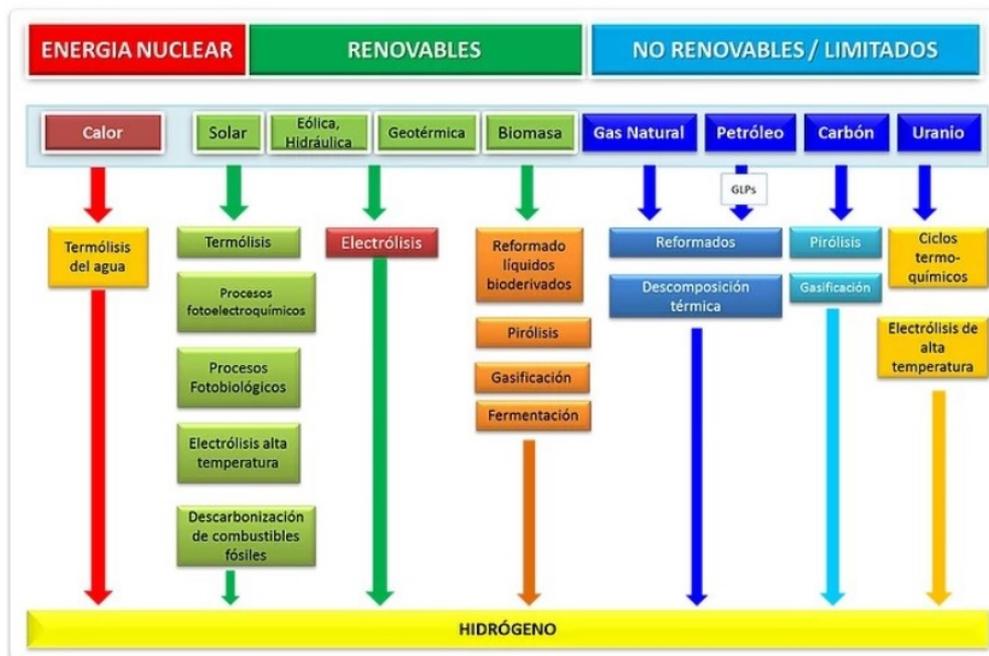


Figura 2: Fuentes para producción de hidrógeno [8].

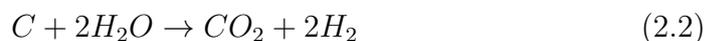
Vamos a analizar brevemente los tres principales procesos de producción.

1. Producción de hidrógeno a partir de combustibles fósiles

Hoy en día el gas natural es la principal fuente de energía para la producción de hidrógeno. El método más barato se basa en el reformado de gas natural con vapor de agua, el cual se realiza a través de una reacción endotérmica. Se hace reaccionar metano con vapor de agua produciendo CO_2 e hidrógeno:



Además, también se produce hidrógeno desde el carbono, haciéndolo reaccionar con vapor de agua para obtener CO_2 e hidrógeno:



El hidrógeno se puede producir a partir de la mayor parte de los combustibles fósiles, pero dado que en esos procesos se produce CO_2 , se hace necesario un proceso de tratamiento de CO_2 posterior para obtener una producción sostenible [9].

2. Producción de hidrógeno a partir de agua

En este método, el agua se separa en hidrógeno y oxígeno aplicando una corriente eléctrica:



Una de las ventajas de este proceso es que podemos utilizar cualquier fuente primaria de energía para la producción de hidrógeno. A pesar de su versatilidad en la elección de la fuente de energía, la alta estabilidad de la molécula de agua hace que la corriente aplicada para conseguir separarla sea muy alta, aumentando considerablemente el coste energético del proceso. En este caso, la temperatura a la que tiene lugar la reacción es de gran importancia, y aumentar la temperatura disminuye sensiblemente la cantidad de electricidad necesaria, lo que abarata el proceso [10].

El método de la fotoelectrólisis se utiliza principalmente en aplicaciones remotas o en funcionamiento aislado de la red eléctrica. Consiste en la utilización de células foto-electroquímicas, que generan la diferencia de potencial

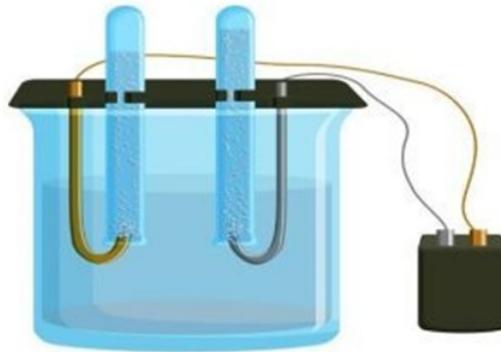


Figura 3: Electrólisis del agua [11].

necesaria para la ruptura de la molécula de agua, en un proceso análogo al descrito anteriormente [12].

La descomposición del agua por ciclos termo-químicos se basa en la combinación de una serie de reacciones químicas operando en un ciclo cerrado en las que el hidrógeno se obtiene del agua y los reactivos se recuperan y reciclan. Como fuente de energía calorífica se puede utilizar o bien energía nuclear o bien energía solar térmica de alta temperatura, dependiendo de los niveles de temperatura exigidos en las reacciones de cada ciclo [13].

3. Producción de hidrógeno a partir de la biomasa

La principal motivación de la utilización de la biomasa como materia prima para la obtención de hidrógeno es que aporta una cantidad neutra de CO_2 y que la biomasa es un recurso renovable y sostenible. Los procesos biológicos suelen ser en general más lentos y costosos que los térmicos [14].

2.2. Almacenamiento de hidrógeno

Según el emplazamiento hay dos tipos de formas de almacenar hidrógeno: in situ y movable. El primero es un tipo de almacenamiento fijo, no movable. Se utiliza para producir electricidad y calor en los edificios. El almacenamiento fijo, movable (“on-board” en inglés) es el tipo de almacenamiento de los vehículos de hidrógeno.

Para una economía-transporte basado en el hidrógeno es este segundo almacenamiento el que interesa. Los esfuerzos para conseguir un almacenamiento

“on-board” razonable se han intensificado en los últimos años. Japón, Europa y los Estados Unidos son los que más se dedican a investigar en este campo. Los automóviles de cualquier tipo transportan personas, mercancías y, lo más importante, la energía que consumen. El propio nombre, automóvil, nos indica que lo más importante de esta máquina es que lleva la energía a bordo para moverse autónomamente. Este transporte de energía es el origen de la libertad de movimientos que nos proporciona el automóvil. De ahí la importancia de conseguir un coche de hidrógeno que lleve a bordo la misma cantidad de energía necesaria para tener la misma autonomía que un coche de gasolina.

El almacenamiento y transporte eficientes de hidrógeno son los principales problemas a los que nos enfrentamos a la hora de diseñar un vehículo que utilice hidrógeno como fuente de energía. Esto se debe a que el hidrógeno es un gas difícil de almacenar debido a sus propiedades, a pesar de ser un combustible con una gran densidad energética por unidad de masa ($0,08999 \text{ g/L}$) presenta una muy baja densidad de energía volumétrica ($8,4 \text{ MJ/L}$), tanto en estado líquido como en gaseoso. En comparación con otros combustibles con una densidad de energía volúmica mayor, el hidrógeno requiere de depósitos de mayor volumen para almacenar la misma cantidad de energía. Además, el hidrógeno tiene una gran permeabilidad lo que hace que sea capaz de difundirse incluso a través de sólidos, lo que conlleva a una pérdida del combustible almacenado.

La elección del sistema de almacenamiento más adecuado dependerá de la aplicación final en la que vaya a utilizarse. El hidrógeno puede almacenarse de forma aislada en forma de gas o líquido, o bien utilizando materiales que lo contengan, bien por adsorción sobre su superficie o por absorción en un sólido, que describimos a continuación.

1. Almacenamiento de hidrógeno gas

La forma más convencional consiste en almacenar el hidrógeno en estado gaseoso a una presión entre 20-35 MPa en tanques o cilindros de acero. Como la cantidad de hidrógeno almacenado depende de la presión (cuanto mayor es la presión, más gas hidrógeno puede almacenarse), se necesita un material para el tanque que sea capaz de resistir las altas presiones. Actualmente se está trabajando en el desarrollo de materiales, como la fibra de carbón o aluminio, que tengan la capacidad de soportar una presión de hasta 70 MPa. Este aspecto es especialmente importante para el transporte de los tanques, ya que con presiones más elevadas conseguimos reducir el volumen total del

tanque [15].

Las microesferas de vidrio son una alternativa para el transporte de tanques de hidrógeno. El proceso de carga del hidrógeno se basa en la alta permeabilidad del hidrógeno a altas presiones (40-75 MPa) y temperaturas de 573.15 K. En estas condiciones, el hidrógeno se difunde por los huecos de las microesferas. Una vez realizada la carga, el sistema se enfría hasta temperatura ambiente, de forma que el gas queda retenido en las microesferas. Los principales problemas que presenta esta técnica son la baja densidad volumétrica y las altas presiones de llenado.

2. Almacenamiento de hidrógeno líquido

El hidrógeno puede almacenarse en forma líquida a una temperatura por debajo de su punto de ebullición (20.15 K). Se utilizan tanques criogénicos para poder mantener las bajas temperaturas. Como principal ventaja, el hidrógeno líquido mantiene su densidad energética por unidad de volumen incluso a bajas presiones. Este sistema sólo se utiliza cuando se necesita maximizar la capacidad de almacenamiento en un espacio reducido, debido al mayor coste que requiere mantener las temperaturas criogénicas. Existen otros métodos que permiten generar hidrógeno líquido a bordo, como el uso de disoluciones de borohidruros. Sin embargo, estos métodos requieren de un tratamiento posterior de los residuos de la reacción.

3. Almacenamiento de hidrógeno en sólidos

En primer lugar, se describen las diferencias entre absorción y adsorción:

- Absorción: adhesión en el interior del material. Las moléculas penetran en la superficie del material y se integran en su estructura.
- Adsorción: captura y retención de las moléculas de un determinado componente, en este caso hidrógeno, en la propia superficie de un material. Puede ser quimisorción o fisorción, procesos que explicamos a continuación.

a) Quimisorción

Es un proceso químico por el cual, los átomos iones o moléculas son atrapados en la superficie o en el interior del material. El adsorbato pierde su identidad. La quimisorción implica que la molécula, en este

caso de hidrógeno, se disocia en átomos que se enlazan químicamente con los átomos del sólido, bien integrándose en la red de éste, o bien mediante la formación de un nuevo compuesto químico, como sucede con los hidruros metálicos. La utilización de hidruros para el almacenamiento de hidrógeno a bordo de vehículos presenta algunas ventajas, ya que se puede conseguir una densidad de hidrógeno dentro del hidruro mayor que la del hidrógeno líquido. También destaca la seguridad de sus depósitos mayor que la de los convencionales de gasolina. Sin embargo, presentan algunos problemas. El almacenamiento sólo es reversible a elevadas temperaturas y, consecuentemente, gran parte del hidrógeno no es liberado a temperatura ambiente. Además, hay una importante reducción de la relación potencia/peso, debido al elevado peso que presenta. Otro inconveniente importante es el hecho de que la velocidad de desorción es muy lenta a temperatura ambiente, lo que se traduce en un tiempo de recarga de unos 15 minutos, muy superior a los 3 minutos de recarga habituales.

b) Fisorción

Es un proceso físico reversible en el que no intervienen reacciones químicas en la adsorción en el adsorbente. Se debe a las fuerzas de Van der Waals y la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie. Al ser una interacción débil, el adsorbato conserva su identidad.

El almacenamiento a través de la fisorción se realiza principalmente en materiales porosos y nanoestructurados, como en nanotubos, schwarzitas, zeolitas, etc. Debido a la alta relación superficie/volumen que contribuyen significativamente a la capacidad de almacenamiento por fisorción. La accesibilidad de los poros internos viene dada por la estructura de la superficie externa, mientras que el grado de fisorción está limitado por el área de la superficie interna. El adsorbato, en este caso hidrógeno, se transporta a través del volumen vacío del material y la fisorción se produce en la superficie del mismo con un efecto mínimo en la estructura del adsorbente. Al tratarse de un proceso reversible todas las moléculas adsorbidas pueden recuperarse disminuyendo la presión o aumentando la temperatura.

El 9 de enero de 2002, el Departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE) y el consorcio USCAR (US Council for Automotive Research) firmaron el consorcio FreedomCar para conseguir un almacenamiento de hidrógeno para coches de hidrógeno con prestaciones similares a las de un coche de gasolina. En la Tabla 1 se encuentran dichos

objetivos del DOE para los sistemas de almacenamiento de hidrógeno a bordo de vehículos ligeros [16]. Estos objetivos son a temperatura ambiente y presiones moderadas. Los más interesantes desde el punto de vista de este trabajo serán la capacidad gravimétrica y volumétrica del sistema, cuyos objetivos de rendimiento para el año 2025 se espera que sean de $0,055 \text{ kg } H_2/\text{kg}$ y $0,040 \text{ kg } H_2/\text{L}$, respectivamente.

	Unidades	2020	2025	Objetivo final
Capacidad gravimétrica del sistema	$\text{kg } H_2 / \text{kg}$ sistema	0.045	0.055	0.065
Capacidad volumétrica del sistema	$\text{kg } H_2 / \text{L}$ sistema	0.030	0.040	0.050

Tabla 1: Objetivos del DOE [16].

2.3. Distribución de hidrógeno

El hidrógeno puede ser transportado en estado gaseoso (a presión), en estado líquido (criogénico) o sólido (en un hidruro metálico o adsorbido en un sólido poroso), a través de tuberías o mediante camiones, barcos u otros medios de transporte para posteriormente ser distribuido.

Una vez se avance la tecnología del hidrógeno de modo que pudiera usarse de forma general, el hidrógeno se suministraría a los vehículos a través de una red mundial de estaciones de reabastecimiento (hidrogeneras), de forma análoga a las actuales gasolineras. Actualmente, el sistema de repostaje de los tanques de hidrógeno funciona de forma análoga a las bombas hidráulicas de combustible convencionales. En todo el mundo hay disponibles 369 estaciones de hidrógeno (2019), de las cuales 273 son de acceso público y pueden utilizarse como cualquier estación convencional; las 96 estaciones restantes, se utilizan para repostaje de vehículos con tanques de gran volumen, como autobuses o flotas de vehículos. Japón es el país que dispone de más hidrogeneras (96). En Europa, Alemania cuenta con 60, siendo el país europeo con más estaciones de hidrógeno, superando incluso a Estados Unidos (42). En España sólo contamos con seis estaciones, localizadas en Andalucía, Castilla-La Mancha y Aragón, aunque se están construyendo otras cuatro en Cataluña.

2.4. Uso de hidrógeno

2.4.1. La celda de hidrógeno

El uso del hidrógeno se realiza mediante la celda o pila de hidrógeno. Las celdas de hidrógeno se pueden usar para mover automóviles o para producir electricidad y calor para edificios. Una celda o pila de hidrógeno convierte la energía química de la molécula de hidrógeno en electricidad más agua. Es el proceso inverso de la hidrólisis. La pila de hidrógeno consta de tres partes principales:

- **Ánodo:** Actúa como polo negativo de la pila. Es una superficie recubierta de un catalizador, que generalmente es platino por ser uno de los más eficientes. Este catalizador rompe el enlace $H - H$ de la molécula de hidrógeno H_2 . Los dos protones H^+ que se obtienen de esta ruptura se dirigen al ánodo, atravesando las membranas de la pila de hidrógeno, construidas con materiales permeables a los iones H^+ .
- **Electrolito:** está formado por un material que bloquea los electrones, de esta forma sólo conduce los iones cargados positivamente.
- **Cátodo:** Actúa como polo positivo de la pila. Al llegar los iones H^+ el circuito eléctrico se cierra y se unen al oxígeno del aire en la superficie del cátodo, dando lugar al vapor de agua.

En la Figura 4 podemos observar de una forma esquemática el funcionamiento de una pila de hidrógeno. En primer lugar, el hidrógeno presurizado (H_2) entra en la pila por el ánodo. Cuando la molécula de H_2 reacciona con el platino del catalizador, se divide en dos iones (H^+) y en dos electrones. Estos electrones, son conducidos a través del ánodo para poder llegar al circuito externo. Una vez en el circuito externo, son aprovechados como corriente eléctrica y vuelven al cátodo de la pila. En el cátodo, el oxígeno (O_2) pasa a través del catalizador y forma dos átomos de oxígeno cargados negativamente. Estos reaccionan con los protones formados anteriormente (H^+) y forman una molécula de agua (H_2O) [17].

La celda de hidrógeno presenta una serie de ventajas y desventajas mostradas en la Tabla 2 respecto a las fuentes de energía convencionales.

La celda de hidrógeno fue concebida por el químico y jurista británico Sr. William Robert Grove en 1839. Se dio cuenta de que, si la electricidad podía separar el agua en hidrógeno y oxígeno, entonces también el proceso inverso podía ser cierto. El dispositivo inicial se llamó “batería voltaica de gas”.

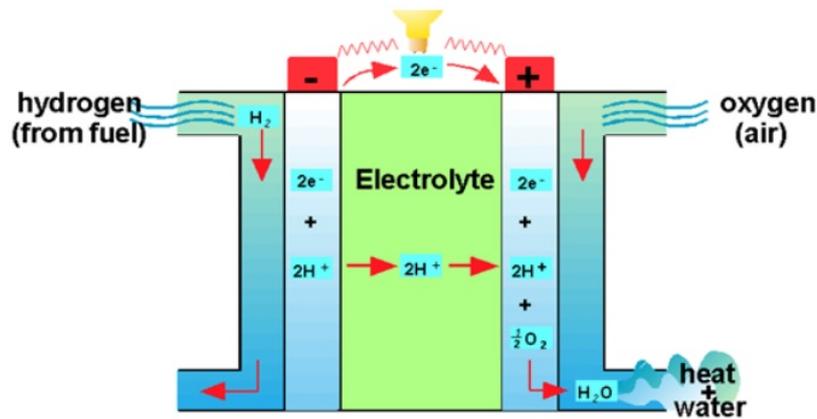


Figura 4: Funcionamiento de la pila de combustible [18].

Ventajas	Desventajas
No produce emisiones nocivas, lo que hace que sea un método respetuoso con el medio ambiente.	Tiene un coste elevado.
Es más eficiente que los motores de combustión.	Es inflamable.
No tiene partes móviles, lo que reduce el desgaste mecánico de los motores.	Es difícil de almacenar y transportar.

Tabla 2: Ventajas y desventajas de la pila de hidrógeno respecto a las fuentes de energía convencionales.

Actualmente, se utiliza la denominación celda de hidrógeno (“fuel cell”) un término inventado por Ludwig Mond y Charles Langer en 1889. Durante la vida de Robert Grove y debido a dos hechos, la perforación del primer pozo industrial de petróleo en 1859 y la invención del motor de combustión interna en 1876, la celda de hidrógeno se relegó casi al olvido durante más de un siglo. Fue durante los primeros años de la exploración espacial cuando la NASA la rescató como tecnología útil.

2.4.2. Vehículo de hidrógeno

El vehículo de hidrógeno es un vehículo de combustible que usa pila o celda de hidrógeno en vez de una batería eléctrica, es un vehículo silencioso (no

genera ruido) y solo produce vapor de agua lo que lo hace no contaminante, como ya hemos dicho anteriormente.

Los principales obstáculos al desarrollo del vehículo de hidrógeno son:

- La eliminación del vapor de agua residual al apagar la pila. Este vapor de agua acumulado puede provocar daños en los componentes del motor. General Motors solucionó el problema del clima frío haciendo que el sistema de escape continúe funcionando durante uno o dos minutos después de apagar el automóvil, utilizando el calor residual de la celda para expulsar el agua del sistema.
- El elevado coste de la pila de hidrógeno. Algunos de los motores actuales requieren de hasta 80 g de platino en los catalizadores, lo que aumenta considerablemente su coste. Para solucionar este problema, algunos fabricantes han propuesto utilizar láminas metálicas más delgadas, que pueden reducir la cantidad de platino necesario hasta los 30 g, y se espera poder llegar a conseguir celdas de hidrógeno que utilicen menos de 10 gramos de platino. Reduciendo así de forma muy notable el coste del vehículo [19].
- La escasez de hidrogeneras. A día de hoy en España encontramos pocas hidrogeneras, pero para 2030 se espera que haya una red de mínimo entre 100 y 150 hidrogeneras públicas, ubicadas a una distancia máxima entre ellas de 250 km.
- El almacenamiento seguro y eficiente, que es quizá el principal problema al que se enfrenta esta tecnología. Este TFG se centra, precisamente, en el estudio de un nuevo tipo de estructura que podría suponer un avance en cuanto a la eficiencia del almacenamiento de hidrógeno.

Los primeros automóviles propulsados con pila de combustible se utilizaron en la década de 1960, aunque no fue hasta la década de 1990 cuando se retomaron los esfuerzos en el desarrollo de las pilas de hidrógeno. La idea del vehículo de hidrógeno surgió paralelamente al desarrollo de otras alternativas y, dado que la atención se centró en los biocombustibles y en los coches eléctricos que funcionan con batería, no ha sido hasta recientemente que la tecnología del motor de hidrógeno ha empezado a desarrollarse. Se espera que la tecnología del hidrógeno experimente un importante desarrollo en los próximos años. Actualmente, existe una amplia experiencia práctica con prototipos de automóviles de pasajeros con pilas de hidrógeno y se pretende que el hidrógeno se pueda utilizar también en todo tipo de transporte como autobuses, trenes, aviones y barcos, mostrando a continuación algunos de ellos.

1. Automóviles de hidrógeno.

- Toyota Mirai: en 2014 fue lanzado este modelo de vehículo y se vendieron alrededor de 10.000 unidades en todo el planeta. Este coche tiene una autonomía de 500 km, fácil repostaje y es libre de emisiones (únicamente libera vapor de agua) [20]. Su precio se encuentra desde los 80.300 €. Toyota tiene programado para este 2020 lanzar un nuevo modelo de Mirai. La principal diferencia respecto al anterior modelo es la mejora en la pila de combustible y la incorporación de tanques de hidrógeno más amplios.



Figura 5: Toyota Mirai [20].



Figura 6: Toyota Mirai segunda generación [21].

- Hyundai Nexu Fuel Cell: en el año 2013 fue lanzado al mercado el modelo ix35 Fuel Cell por Hyundai. En 2018 fue lanzado el modelo Hyundai NEXO, que está formado por tres tanques de hidrógeno de

700 bares. Además, el tiempo de llenado es de sólo 5 minutos y la autonomía de 666 km [22]. El precio de este modelo se encuentra desde los 72.250 € (2018). Cabe destacar, que este modelo es el único que se puede adquirir actualmente en nuestro país.



Figura 7: Hyundai NEXO [22].

- Otros modelos: Mercedes Benz GLC F-Cell, BMW ihydrogen next, Gumpert aiways nathalie, Grove Granite

2. Autobús de hidrógeno

- Toyota Sora: fue fabricado en 2018 por Toyota. Este autobús utiliza el mismo sistema de pila de combustible que el Mirai, está equipado con dos celdas de combustible de 114 kW, dos motores de 114 kW y 10 tanques de 70 MPa con 600 L de hidrógeno. Tiene una longitud de más de 10 metros, y su capacidad es de 79 pasajeros [23]. La Transports Metropolitans de Barcelona (TMB) ha adquirido 8 autobuses de pila de hidrógeno, que serían los primeros en llegar a España. Se prevé que para 2030 circulen por España entre 150 y 200 autobuses propulsados por esta energía, que contarían con una autonomía de 300 km.



Figura 8: Autobús Toyota Sora [23].

3. Schwarztas: Almacenamiento de hidrógeno

3.1. Síntesis, propiedades y aplicaciones de las schwarztas

Las nanoestructuras de carbono se han utilizado como materiales eficientes para el almacenamiento de hidrógeno molecular durante los últimos años ([24],[25]). Los principales nanomateriales basados en carbono son el grafeno [26] (lámina bidimensional de hexágonos de grafeno), los nanotubos de carbono [27] (equivalentes a láminas de grafeno enrolladas y cerradas formando tubos), y los fullerenos ([28],[29]). Todas estas nanoestructuras tienen características en común, como su alta conductividad eléctrica, propiedades mecánicas, y posibilidad de funcionalizarse [30].

La investigación de nuevas formas de carbono no ha parado con el descubrimiento de fullerenos y grafeno. De hecho, hay más de 500 estructuras hipotéticas de carbono únicas, triplemente periódicas, presentes en la Base de Datos de Alótropos de Carbono de Samara [31], la gran mayoría de las cuales se han propuesto en la última década. Muchos de estos alótropos hipotéticos de carbono toman la forma de schwarztas, que son estructuras de carbono que reproducen una superficie mínima triplemente periódica (TPMS) [32]. Las schwarztas son materiales periódicos [33] y forman redes tridimensionales. Constan de átomos de carbono con hibridación sp^2 formando hexa-, hepta-, y octógonos con curvatura Gaussiana negativa correspondiente a la superficie mínima de Schwarz [34], mientras que el grafeno tiene curvatura nula y los nanotubos y los fullerenos tienen curvatura positiva. Este hecho las dota de interesantes propiedades, como, por ejemplo, ser capaces de presentar carácter conductor, aislante o semiconductor dependiendo de su estructura [35]. La Figura 9 muestra la celda unidad de algunas schwarztas.

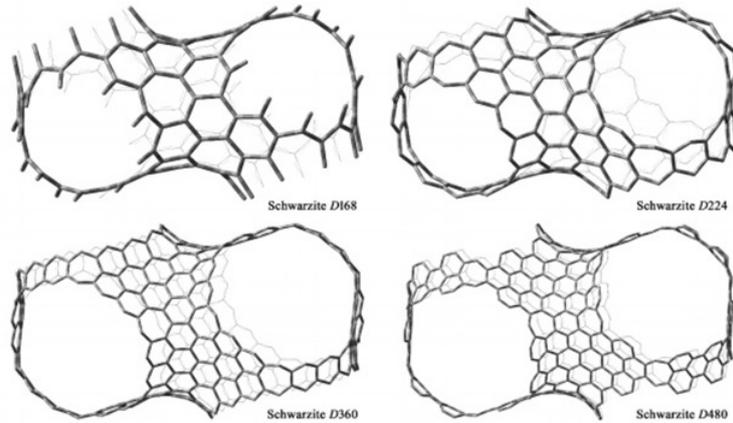


Figura 9: Celda unidad de algunas schwarzitas [36].

Benedek et al [37], investigaron la estructura y las propiedades electrónicas de algunas estructuras de schwarzita (fcc-C82-2, fcc-C36-2, y fcc-C40-2), concluyendo que estas schwarzitas tienen una estabilidad comparable a la molécula de C_{60} , y exhiben comportamientos metálico o aislante, dependiendo de su geometría. Woellner C. et al [38] realizaron un estudio de dinámica molecular de las schwarzitas, comparando la compresibilidad de cuatro estructuras (P688, P8bal, G688, G8bal), cuya principal diferencia entre ellas es la planaridad local. Sus resultados muestran que es posible comprimir las schwarzitas hasta la mitad de su tamaño antes de que colapsen. Además, presentan una fuerte oposición a la compresión, lo que hace a estas estructuras buenas candidatas para aplicaciones de absorción mecánica de energía. El interés de sintetizar estos nuevos materiales es motivado no sólo por la belleza científica de sus superficies sino también por las predicciones sobre sus propiedades ópticas, magnéticas y electrónicas que las hace muy útiles para aplicaciones como superconductores, electrodos de baterías, catálisis, almacenamiento de gases y separaciones [39].

Un posible método de síntesis permite que las superficies interiores de zeolitas sean recubiertas con carbono sp^2 . Las schwarzitas, aunque habían sido teorizadas mucho antes, fueron descubiertas cuando, investigando estructuras de carbono en forma de zeolita moldeada (zeolite-templated carbon, ZTC), con formas cristalinas de dióxido de silicio, comprobaron que éstas podían utilizarse como molde para sintetizar schwarzitas [40]. Posteriormente, otro equipo refinó la técnica inicial y las reconoció, confirmando que es posible sintetizar estas estructuras mediante deposición química en vapor en las zeolitas [40]. Al inyectar un vapor de moléculas que contienen carbono, éste se

ensambla en una superficie bidimensional similar al grafeno que recubre las paredes de los poros de zeolita, como muestra la Figura 10. La superficie se estira minimizando su área, de forma que la zeolita actúa como un molde sobre cuya superficie se distribuyen los carbonos, formando ZCTs. Como resultado, la superficie resultante se curva negativamente [41].

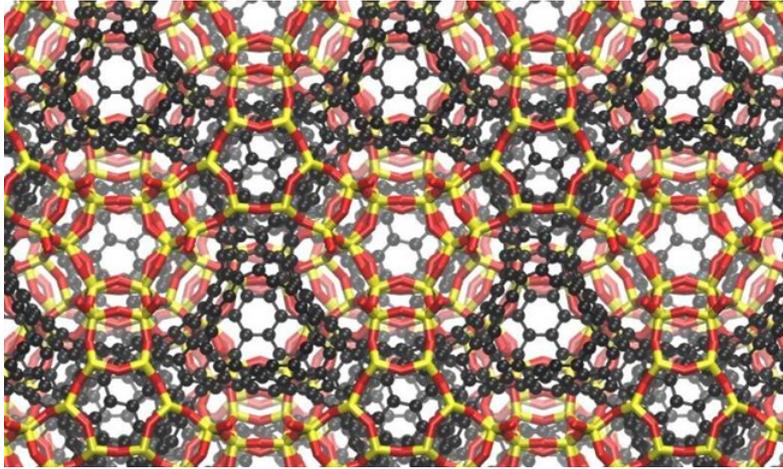


Figura 10: Imagen de una zeolita , cuyos átomos son dados en colores rojos y amarillos, con átomos de carbono en su interior con estructura de schwarzita [40].

Posteriormente, la zeolita se disuelve dejando como resultado la estructura de schwarzita (Figura 11). La zeolita más utilizada como molde es la de tipo Y [42], debido a su estructura porosa tridimensional, alta estabilidad térmica y alta porosidad.

El estudio teórico de estos carbonos con molde de zeolita (ZTCs) ha sido limitado debido a las estructuras no cristalinas. Braun et al [40] han desarrollado una descripción molecular mejorada de las ZTCs, mostrando que son equivalentes a las schwarzitas y así hacer el descubrimiento experimental de las schwarzitas sería a posteriori. Su caracterización topológica de las ZTCs permite comprender cómo la elección de la plantilla permite el ajuste de microporos de carbonos ordenados. Braun et al [40] desarrollaron un método de Monte-Carlo (MC) que imita el proceso de síntesis, insertando carbonos con hibridación sp^2 junto a con los carbonos no saturados de la superficie de zeolita y realizaron movimientos MC permitiendo que los carbonos añadidos encuentren sus posiciones óptimas. El proceso finaliza cuando todos los carbonos sp^2 son saturados y no hay más sitios de enlace en la superficie. La ventaja de este método es que no requiere datos experimentales y no es caro computacionalmente hablando; además, puede ser extendido a otras zeolitas

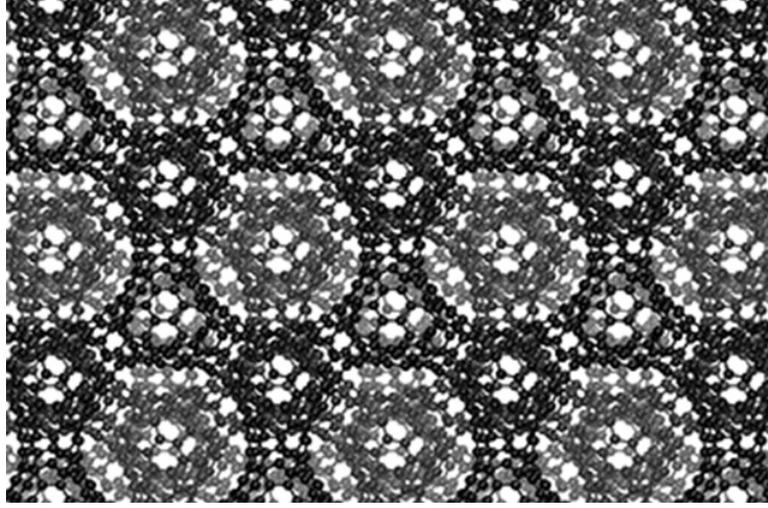


Figura 11: Estructura de la schwarzita al eliminar la zeolita que contenía [40].

generando nuevas ZTCs. Este método fue justificado comparando con las ZTCs que habían sido previamente sintetizadas.

Las ZTCs formadas por una zeolita padre cuyo diámetro de la esfera libre (que definimos como la esfera más grande que puede pasar por los canales de la zeolita en las tres direcciones) sea menor que 5 Å, o bien carecen de vínculos en algunas dimensiones, resultando estructuras de carbono 1D o 3D, o bien los vínculos contienen alguna clase de defectos. Por tanto, 5 Å es el límite inferior para las zeolitas que pueden ser usadas como moldes para obtener ZCTs libres de defectos. Braun et al [40] relajaron las estructuras ZTC a mínimos de energía locales usando DFT (Density Functional Theory) [43] y compararon con la energía por átomo del diamante, a través de $E_{ZTCrelativa}$, dada por:

$$E_{ZTCrelativa} = \frac{E_{ZTC}}{N_{atoms,ZTC}} - \frac{E_{diamond}}{N_{atoms,diamonds}} \quad (3.1)$$

donde E es la energía por celda unidad, y Natoms es el número de átomos en la celda unidad, mostrada en la Figura 12. Las ZTCs libres de defectos tienen energías menores, siendo algunas de ellas cercanas a la energía del C_{60} , como EMT, incluso menores como la RWY, FAU e IRY. Además, cálculos de dinámica molecular realizados por Braun encontraron que este tipo de ZTCs mantiene sus estructuras durante varios nanosegundos, incluso a temperaturas elevadas.

que pueden obtenerse densidades mayores que las alcanzadas al comprimir hidrógeno gas.

Para nuestro estudio, utilizamos el método de la adsorción. Tenemos nuestro material a estudiar, la schwarzita, al cual le vamos a inyectar hidrógeno. Las moléculas de hidrógeno van a interactuar con las moléculas de carbono que forman la schwarzita, permitiendo que este método pueda ser utilizado para el almacenamiento eficiente de hidrógeno. La adsorción en estos materiales se basa en interacciones débiles de Van der Waals entre los átomos de hidrógeno y los átomos de carbono de la superficie de la estructura y en la repulsión de corto alcance.

4. Simulaciones de Monte Carlo - Metropolis

4.1. Método de Monte Carlo

El método de Monte Carlo (MC) es un conjunto de métodos [45] (no un único método), basado en un muestreo aleatorio repetitivo que se utiliza cuando no es práctico usar algoritmos deterministas, debido a un gran número de grados de libertad o a la complejidad del sistema (por ejemplo, estructuras geométricas complejas). También se utiliza cuando no es posible utilizar algoritmos deterministas, debido a una gran incertidumbre en los datos de entrada o al desconocimiento del modelo correcto del fenómeno (por ejemplo, como un detector de radiación trabaja o cómo y dónde el cuerpo humano recibe una radiación). El método de Monte Carlo debe su nombre a su relación con los juegos de ruleta de los casinos. Fue inventado en 1946 por Stanislaw Ulam y John von Neumann durante la Segunda Guerra Mundial para estudiar la difusión de neutrones en el radio de una esfera de un material fisionable. El método MC requiere la generación de grandes cantidades de números y, por tanto, después de los primeros ordenadores electrónicos, empezó a extenderse a diferentes campos. Actualmente, este método se utiliza en economía, meteorología, física de partículas, radiología, química física, dinámica molecular, fluidos, biología, matemáticas, etc.

La estructura general del método MC es:

1. Se crea un modelo del sistema que se quiere estudiar.
2. Se identifican las variables que determinan la evolución del sistema.
3. Se define un dominio o intervalo de posibles valores que pueden tomar dichas variables.
4. Se generan números aleatoriamente (“inputs”) dentro del dominio o intervalo.
5. Se realiza un cálculo determinista del problema usando los datos generados aleatoriamente (“inputs”) y las ecuaciones del problema.
6. Se utilizan los resultados del cálculo determinista.
7. Se repite N veces este experimento, obteniendo N observaciones sobre el comportamiento del sistema, que pueden ser promediadas para obtener una solución aproximada.

El método MC se basa en la generación de números pseudoaleatorios, una

sucesión de números que se repiten periódicamente con un periodo, T . Por tanto, no son realmente números aleatorios, debido a su periodicidad. El periodo T de la sucesión es muy largo, del orden de 10^9 o mayor. La secuencia de números es generada a partir de un número entero llamado semilla, que etiqueta uno de los números de la sucesión, por ejemplo, n . Si se utiliza la misma semilla en diferentes simulaciones de MC del mismo problema, las sucesiones de números generados serán exactamente las mismas y los resultados también serán los mismos. Para evitarlo, se genera una semilla diferente para cada una de las simulaciones. La semilla podría ser el tiempo; por ejemplo, el número de segundos desde enero de 1970, etc.

Los pasos seguidos en la generación de números pseudoaleatorios son:

1. Generar una semilla, esto significa asignar un valor entero a la semilla.
2. Utilizar el valor asignado en el paso anterior como inicio de la secuencia utilizada por el generador de números aleatorios.
3. A partir de la secuencia generada a partir de la semilla, generar números aleatorios en el intervalo $[0,1]$.
4. Convertir esos números aleatorios del intervalo $[0,1]$ en números aleatorios en un intervalo de interés $[a,b]$.

La precisión de la simulación de MC viene dada por la desviación estándar de la media:

$$\sigma_{\langle A \rangle} = \sqrt{\frac{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}{N}} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (4.1)$$

Donde $\langle A \rangle$ es la media de la propiedad A :

$$\langle A \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^N A_i \quad (4.2)$$

$$\langle A^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^N A_i^2 \quad (4.3)$$

Y N es el número de iteraciones. A_i se trata del valor de la propiedad A en la iteración i , y N es el número de A_i tomados, de forma que cuanto mayor sea el valor de N , más precisión obtendremos.

Una simulación MC podría ser muy precisa, es decir, $\sigma_{\langle A \rangle}$ muy pequeña, pero el modelo físico detrás de la simulación podría no reproducir la realidad, dando resultados lejos de los experimentos. La exactitud de una simulación MC es dada por, $\mu_A - \langle A \rangle$ siendo μ_A el valor medio de la propiedad. La calidad de la simulación MC es dada por el error relativo, R :

$$R = \frac{\sigma_{\langle A \rangle}}{\langle A \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (4.4)$$

que es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de N , de modo que tendremos más precisión cuanto mayor sea el valor N . En general, hay dos formas de aumentar N .

La primera consiste en correr una única simulación MC con un número elevado N y usando un buen generador aleatorio. La segunda forma es correr varias simulaciones MC diferentes del mismo problema con un número N no tan grande y promediar los resultados del final.

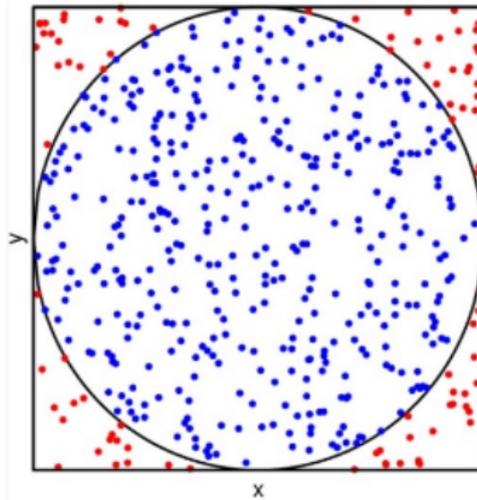


Figura 13: Esquema funcionamiento método de Monte Carlo [46].

Uno de los ejemplos más visuales de la aplicación del método MC es el cálculo del número π . Consideramos un círculo con radio unitario inscrito en un cuadrado de lado 2. Generamos aleatoriamente un número de puntos dentro del cuadrado, como se muestra en la Figura 13. Después, valoramos para cada punto, cuáles de esos ellos se encuentran dentro del círculo, por ejemplo, lo serán los puntos cuya distancia al origen es menor que 1. El valor de π lo podemos obtener de forma aproximada:

$$\pi = \text{Área}_{\text{círculo}} \approx \text{Área}_{\text{cuadrado}} \cdot \frac{N_{\text{dentro}}}{N_{\text{Total}}} = \text{Área}_{\text{cuadrado}} \cdot \frac{N_{\text{azules}}}{N_{\text{Total}}} \quad (4.5)$$

4.2. Algoritmo de Metropolis

Este método es más conocido como Metropolis-Hastings y es un método de muestreo. Engloba un conjunto de operaciones que se usan para generar nuevas posiciones de las moléculas de hidrógeno que queremos simular dentro del poro de la schwarzita, en nuestro caso. Llamamos configuración al conjunto formado por las posiciones (en coordenadas cartesianas, (x_n, y_n, z_n)) de las M moléculas de hidrógeno. Cada nueva configuración depende sólo de la configuración inmediatamente anterior. A este tipo de cadenas se las conoce como cadenas de Markov. La razón por la que se usan cadenas de Markov es que estas cadenas producen configuraciones del conjunto termodinámico, que están en equilibrio termodinámico [47]. De esta manera, la convergencia se alcanza recorriendo distintos estados a partir de una probabilidad de transición, que sólo depende en cada iteración del estado en el que se encuentre el sistema en ese instante de tiempo, y no del camino recorrido.

En este trabajo, se han llevado a cabo sucesivas simulaciones de un fluido de moléculas de hidrógeno en un volumen constante V , a temperatura constante T , y a un potencial químico fijo μ . Este conjunto de moléculas se llama conjunto macrocanónico, o conjunto μVT . El objetivo de la simulación MC del conjunto μVT es simular el movimiento de un gas de M moléculas a potencial químico μ , volumen V , y temperatura del gas T , constantes, mediante el método de Monte Carlo-Metropolis.

Para la configuración inicial, se determina la posición de los átomos de carbono de la estructura de la schwarzita que estudiamos, los cuales mantendremos fijos durante toda la simulación MC. En cuanto al fluido de moléculas de hidrógeno, para determinar la configuración inicial se generarán unas coordenadas aleatorias (x_{n0}, y_{n0}, z_{n0}) para cada molécula de hidrógeno, n . Estas coordenadas pueden variar durante la simulación, o incluso eliminar o generar las coordenadas de las moléculas que se quitan o añadan, respectivamente, al sistema.

Durante esta simulación se puede variar el número de partículas. Se presentan tres opciones a la hora de cambiar de configuración en cada iteración. Para cada una de las opciones anteriores se fija una probabilidad determinada, que

determinará qué camino sigue el algoritmo y ejecutará una serie de acciones en función del resultado.

- (i) Cambiar la posición de un número determinado de moléculas. La probabilidad de que el cambio sea un movimiento de moléculas la denominamos $Prob(mover\ moléculas)$, cuyo valor debe estar entre 0 y 1 y se lee en el fichero de entrada. Hemos utilizado el valor de $Prob(mover\ moléculas) = 0,2$ en las simulaciones.
- (ii) Añadir una molécula de hidrógeno al sistema $Prob(añadir\ molécula)$. Hemos utilizado el valor de $Prob(añadir\ molécula) = 0,4$.
- (iii) Quitar una molécula de hidrógeno del sistema $Prob(quitar\ molécula)$. Hemos utilizado el valor de $Prob(quitar\ molécula) = 0,4$. Se elige un valor igual para las probabilidades de añadir o quitar una molécula de hidrógeno para evitar que el sistema se vacíe o se llene demasiado.

Además, se fija una constante M_{max} que determinará el número máximo de moléculas de hidrógeno que puede almacenar el sistema, de forma que, en cada iteración i , si el número de moléculas $M(i) = M_{max}$, el sistema elegirá una de las otras dos opciones. Las coordenadas de las moléculas de H_2 y otros vectores se definen con una dimensión igual a M_{max} ($x[M_{max}], y[M_{max}], z[M_{max}]$). El propósito de M_{max} es evitar errores durante la simulación: $M(i)$ cambia durante la simulación, pero nunca es superior a M_{max} y, por tanto, nunca se intentará acceder a $x[M_{max} + 1]$, que daría error.

A lo largo de un número determinado de iteraciones, el sistema convergerá hacia una configuración de equilibrio en la iteración j . El valor de la propiedad A se calcula como el valor promedio, $\langle A \rangle$, de los valores de dicha propiedad calculados a partir de esa iteración hasta i_{max} . Dichos valores son tomados a partir de la iteración $x = 5.000.000$ hasta alcanzar i_{max} . Nuestra iteración máxima es 10.000.000.

4.3. Criterio de Metropolis: Implementación del algoritmo

En las simulaciones MC, todos los cambios en la posición o el número de moléculas se refieren a moléculas de hidrógeno, ya que el número y la posición de los átomos de carbono que conforman la estructura de schwarzita permanecen constantes.

La simulación es una sucesión de iteraciones. El conjunto formado por las

posiciones o coordenadas cartesianas (x_i, y_i, z_i) de las $M(i)$ moléculas se llama configuración. En cada iteración intentaremos cambiar (aumentar o disminuir) el número de moléculas, $M(i)$. Antes de comenzar la sucesión de iteraciones calculamos la energía potencial de la configuración inicial de moléculas. Esta energía es la energía potencial de la iteración $i = 0$, $V(0)$. El número inicial de moléculas, $M(0) = M$, se lee del fichero de entrada. También se puede calcular $M(0)$ usando la ecuación de estado del gas ideal, $M(0) = P \frac{V}{k_b T}$. La sucesión de iteraciones va desde $i = 1$ hasta $i = i_{max}$. $V(i)$ es la energía potencial en cada iteración. Hay tres posibles cambios en cada iteración: mover la posición de una o varias moléculas, quitar una molécula o añadir una molécula [48].

En la iteración i -ésima de la simulación seguiremos los siguientes pasos:

- 1 Se genera un número entero aleatorio rn_1 entre 0 y 1.
- 2 Si $rn_1 \leq Prob(\text{mover moléculas})$, entonces no se cambia el número de moléculas, se hace $M(i) = M(i - 1)$ y se mueven aleatoriamente algunas moléculas. Se aplica el criterio de Metropolis a los movimientos aleatorios de las moléculas. El parámetro $Prob(\text{mover moléculas})$, un parámetro de entrada con valor comprendido entre 0 y 1, es la probabilidad de que el cambio sea un movimiento de moléculas. A continuación, explicamos el criterio de Metropolis.

2.1 Se construye una configuración de prueba.

El número de moléculas seleccionadas es menor o igual que el número de moléculas que pueden moverse: $m \leq M(i)$. Se seleccionan aleatoriamente m números enteros entre 1 y $M(i)$, que serán las etiquetas que identifican a las m moléculas seleccionadas que se van a mover.

Las coordenadas de prueba de la molécula k seleccionada son:

$$\begin{aligned} x_{trial}(k) &= x(k) + r d_{max} \sin(\theta \pi) \cos(2 \phi \pi) \\ y_{trial}(k) &= y(k) + r d_{max} \sin(\theta \pi) \sin(2 \phi \pi) \\ z_{trial}(k) &= z(k) + r d_{max} \cos(\theta \pi) \end{aligned}$$

donde r , θ y ϕ son números aleatorios entre 0 y 1, y d_{max} es la máxima distancia que puede recorrer aleatoriamente una molécula desde su posición anterior en una sola iteración. El parámetro d_{max} se lee del fichero de entrada o input. Los ángulos esféricos

son *angulo1* (con eje z) y *angulo2* (con eje x, en plano xy). Las coordenadas de las moléculas no seleccionadas no cambian:

$$\begin{aligned}x_{trial}(j) &= x(j) \\y_{trial}(j) &= y(j) \\z_{trial}(j) &= z(j)\end{aligned}$$

donde j es la etiqueta de una molécula no seleccionada.

2.2 Se calcula la energía potencial, V , de la configuración de prueba, V_{trial} , utilizando las coordenadas x_{trial} , y_{trial} , z_{trial} .

2.3 Se calcula $\Delta V = V_{trial} - V(i - 1)$.

2.4 Se aplica el siguiente criterio a ΔV para aceptar o rechazar la configuración de prueba:

- Si $\Delta V < 0$, aceptamos la configuración de prueba, es decir, aceptamos las coordenadas de prueba de las moléculas, y hacemos $V(i) = V_{trial}$.
- Si $\Delta V > 0$, generamos un número aleatorio rn_2 entre 0 y 1, calculamos la probabilidad $P = e^{\left(\frac{-\Delta V}{k_B T}\right)}$ y hacemos lo siguiente:
 - Si $rn_2 \leq P$, aceptamos la configuración de prueba y $V(i) = V_{trial}$.
 - Si $rn_2 > P$, rechazamos la configuración de prueba y $V(i) = V(i - 1)$.

Aceptar la configuración de prueba significa aceptar las coordenadas de prueba de las moléculas: $x(k) = x_{trial}(k)$, $y(k) = y_{trial}(k)$, $z(k) = z_{trial}(k)$. Rechazar la configuración de prueba significa rechazar las coordenadas de prueba de las moléculas: $x(k)$, $y(k)$, $z(k)$ no se igualan a $x_{trial}(k)$, $y_{trial}(k)$, $z_{trial}(k)$. Permanecen con los valores que tenían en la iteración $i - 1$.

3 Si $rn_1 > Prob(mover\ moléculas)$, entonces se intenta cambiar el número de moléculas. Se genera un segundo número aleatorio rn_3 entre 0 y 1.

- Si $rn_3 < 0,5$ entonces se intenta quitar una molécula. En este caso, se genera un número entero rn_4 entre 1 y M_{old} , con $M_{old} =$

$M(i-1)$; se quita la molécula M_{rn_4} y se calcula la energía potencial de la configuración de prueba, $V(i) = V_{trial} = E(M_{old} - 1)$ siendo $V(i-1) = V_{old} = E(M_{old})$.

Calculamos la probabilidad P , comprendida entre 0 y 1, como:

$$P = \min(1, f e^{-\beta(\mu + E(M_{old}-1) - E(M_{old}))}) \quad (4.6)$$

donde

$$f = \frac{M_{old} \Lambda^3}{V}$$

y Λ^3 es la longitud de onda térmica de De Broglie.

Se genera un número aleatorio rn_5 entre 0 y 1 y se hace lo siguiente:

- Si $rn_5 < P$, entonces aceptamos la configuración de prueba y hacemos $M(i) = M(i-1) - 1$ y $V(i) = V_{trial} = E(M_{old} - 1)$, siendo $E(M_{old} - 1)$ la energía potencial del sistema con una molécula menos.
- Si $rn_5 \geq P$, entonces rechazamos la configuración de prueba y hacemos $M(i) = M(i-1)$ y $V(i) = V_{old} = E(M_{old})$.

Aceptar o rechazar la configuración de prueba significa aceptar o rechazar el número de prueba de moléculas y las coordenadas de prueba de las moléculas.

- Si $rn_3 > 0,5$ entonces se intenta añadir una molécula. En este caso, se genera un número entero rn_6 entre 1 y M_{old} , con $M_{old} = M(i-1)$; se añade la molécula rn_6 y se calcula la energía potencial de la configuración de prueba, $V(i) = V_{trial} = E(M_{old} + 1)$ siendo $V(i-1) = V_{old} = E(M_{old})$.

Calculamos la probabilidad P , comprendida entre 0 y 1, como:

$$P = \min(1, f e^{-\beta(-\mu + E(M_{old}+1) - E(M_{old}))}) \quad (4.7)$$

donde:

$$f = \frac{V}{\Lambda^3(M_{old} + 1)}$$

Se genera un número aleatorio rn_7 entre 0 y 1 y se hace lo siguiente:

- Si $rn_7 < P$, entonces aceptamos la configuración de prueba y hacemos $M(i) = M(i - 1) + 1$ y $V(i) = V_{trial} = E(M_{old} + 1)$, siendo $E(M_{old} + 1)$ la energía potencial del sistema con una molécula más.
- Si $rn_7 \geq P$, entonces rechazamos la configuración de prueba y hacemos $M(i) = M(i - 1)$ y $V(i) = V_{old} = E(M_{old})$.

Aceptar o rechazar la configuración de prueba significa aceptar o rechazar el número de prueba de moléculas y las coordenadas de prueba de las moléculas.

4 Calculamos la propiedad A y guardamos su valor.

En nuestro caso, A será la capacidad gravimétrica y la capacidad volumétrica. No se calcula la propiedad A en todas y cada una de las iteraciones. Durante las primeras iteraciones de la simulación, las propiedades del sistema cambian mucho porque el sistema no está en el equilibrio. A medida que avanza la simulación, las propiedades del sistema cambian menos y a partir de cierta iteración las propiedades oscilan suavemente alrededor de un valor promedio. A partir de esa iteración el sistema está en equilibrio. Las propiedades del sistema deben ser calculadas o “medidas” en el equilibrio. Se suele considerar que el sistema está en equilibrio cuando la energía potencial $V(i)$ del sistema ha alcanzado el equilibrio. Alcanzado el equilibrio, las oscilaciones $V(i)$ alrededor del promedio de V , $\langle V \rangle$, son menores que cierto valor numérico. Es decir, $\sigma \leq tolerance$, donde σ es la desviación estándar de la energía potencial al final de la iteración n -ésima,

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (V(i) - \langle V \rangle)^2}{n}} \quad (4.8)$$

$\langle V \rangle$ es el promedio de la energía potencial al final de la iteración n -ésima,

$$\langle V \rangle = \sum_{i=1}^n \frac{V(i)}{n}$$

Para minimizar las correlaciones entre las iteraciones y para ahorrar tiempo de computación, el promedio de A se calcula en las iteraciones c , $c + j$, $c + 2j$, etc., hasta i_{max} , de modo que:

$$\langle A \rangle = \sum_{k=0}^{k_{max}} \frac{A(c + k \cdot j)}{n} \quad (4.9)$$

4.4. Energía potencial

Para poder modelar la interacción que se produce entre los átomos de hidrógeno y los átomos de carbono de la schwarzita, utilizamos el potencial de Lennard-Jones [49], a partir del cual se calcula la energía de interacción entre dos partículas teniendo en cuenta la fuerza de Van der Waals [50] (fuerza atractiva a distancias medias) y la repulsión de Pauli [51] (fuerza repulsiva a cortas distancias).

El potencial de Lennard-Jones es de la forma:

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (4.10)$$

donde ϵ es el valor mínimo de la curva del potencial ($\epsilon < 0$), σ es la distancia a la que la interacción entre partículas es cero y r es la distancia entre dos partículas. Los valores de σ y ϵ van a variar dependiendo de las moléculas involucradas. En nuestra simulación tenemos dos interacciones, que pueden darse entre un átomo de carbono y una molécula de hidrógeno o entre dos moléculas de hidrógeno.

Estos valores de σ y ϵ son obtenidos aplicando las reglas de combinación. Estas reglas permiten calcular la energía de interacción entre dos átomos diferentes no enlazados. En nuestra simulación se emplean las reglas de combinación de Berthelot Good-Hope [52]:

$$\epsilon_{A-H_2} = \sqrt{\epsilon_A \epsilon_{H_2}} \quad (4.11)$$

$$\sigma_{A-H_2} = \sqrt{\sigma_A \sigma_{H_2}} \quad (4.12)$$

donde A en nuestro caso será H_2 y C (moléculas de hidrógeno y átomos de carbono).

La Tabla 3 muestra los valores de $a^6 = 4\epsilon\sigma^6$ y $a^{12} = 4\epsilon\sigma^{12}$, utilizados en este trabajo.

	$a^6(\text{Ryd } \text{\AA}^6)$	$a^{12}(\text{Ryd } \text{\AA}^{12})$
$\text{H}_2 - \text{H}_2$	0.579	397.41
$\text{C} - \text{H}_2$	0.814	858.02

Tabla 3: Valores de a^6 y a^{12} del potencial Lennard-Jones para las interacciones $\text{H}_2 - \text{H}_2$ y $\text{C} - \text{H}_2$.

Conociendo estos datos y la posición exacta de las partículas se puede calcular la energía potencial de cada schwarzita estudiada en este trabajo con $M(i)$ moléculas de H_2 adsorbidas, en cada iteración, i , de la simulaciones MC realizadas.

4.5. Ecuación de estado

La ecuación de estado del hidrógeno empleada es la ecuación SRK, Soave-Redlich-Kwong [53]. Es una variación de la ecuación de Van der Waals para gases reales, donde los parámetros a , b y α son funciones empíricas de la temperatura y de la presión crítica (T_c y P_c), así como del factor acéntrico de Pitzer (ω), que mide la esfericidad o deformación de una molécula, y de la temperatura del sistema:

$$P = \frac{RT}{(V_m - b)} - \frac{a\alpha}{V_m(V_m - b)} \quad (4.13)$$

donde V_m es el volumen molar del gas y b es un término relacionado con el volumen de los átomos del gas que se excluye del volumen molar, a es una constante que no sólo va a depender de la temperatura, sino también de la esfericidad de la molécula, ω , y α es una magnitud dependiente de ω y de la temperatura crítica [54]:

$$\alpha = \left(1 + (0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2) \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right)^2 \quad (4.14)$$

$$a = \frac{1}{9(\sqrt[3]{2} - 1)} \frac{R^2 T_c^2}{P_c} = 0,42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (4.15)$$

$$b = \frac{\sqrt[3]{2} - 1}{3} \frac{RT_c}{P_c} = 0,8664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (4.16)$$

4.6. Potencial químico

El potencial químico hace referencia al cambio de energía que experimenta el sistema cuando se introduce en él una partícula adicional, manteniendo constantes la presión, la temperatura y el volumen. Tenemos un potencial químico diferente dependiendo del tipo de partículas del que estemos hablando (pueden ser átomos de carbono o moléculas de hidrógeno).

El potencial químico de un gas real viene dado por:

$$\mu = k_B T \ln \left(\frac{\lambda_{th}^3 \phi P}{k_B T} \right) \quad (4.17)$$

donde $\lambda_{th} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$ es la longitud de onda térmica de De Broglie y $\phi = \frac{f}{P}$ es el coeficiente de fugacidad, con f la fugacidad del gas.

Un gas confinado está formado por dos fases: Una fase de moléculas adsorbidas a las paredes del material adsorbente y otra fase comprimida libre. El potencial químico depende de la presión de la fase comprimida (Figura 14).

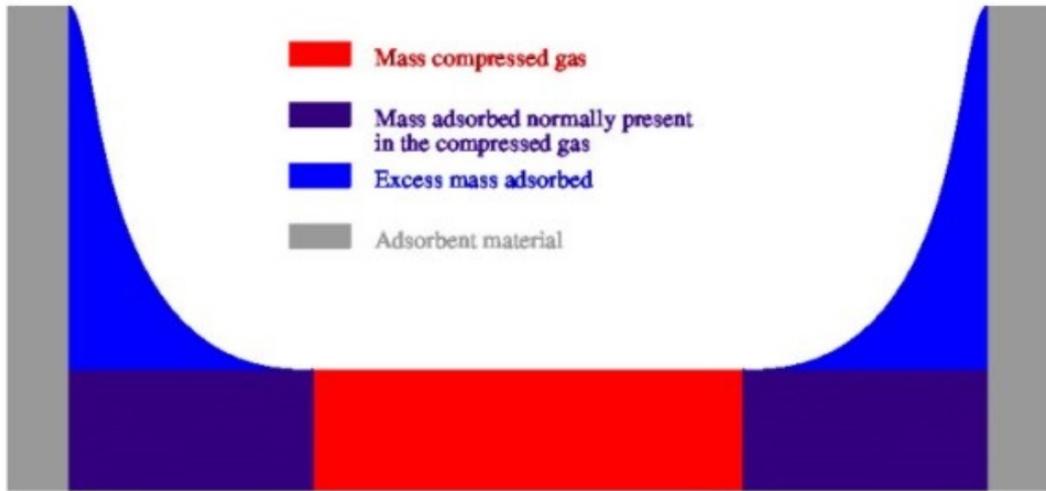


Figura 14: Potencial químico [48].

En este trabajo se ha utilizado el coeficiente de fugacidad derivado de la ecuación SRK [54]:

$$\ln(\phi) = Z - 1 - \log(Z - B) - \frac{A}{B} \log \left(1 + \frac{B}{Z} \right) \quad (4.18)$$

donde Z es el factor de compresibilidad y A y B son parámetros de la ecuación SRK cuyos valores son:

$$A = 0,42747 \frac{P_r}{T_r^2} \alpha$$
$$B = 0,08664 \frac{P_r}{T_r} \alpha$$

Siendo P_r la presión relativa, $P_r = \frac{P}{P_c}$ y T_r la temperatura relativa, $T_r = \frac{T}{T_c}$.

Reescribiendo la ecuación de estado como un polinomio del factor de compresibilidad, Z , y resolviéndola se obtiene el valor de Z :

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2) Z - AB = 0 \quad (4.19)$$

En la mayoría de los casos existe una única solución posible para el valor de Z , aquella que sea real y positiva. Si existe más de una solución que cumpla estos requisitos, el factor de compresibilidad sería la solución con el menor valor numérico.

5. Resultados de las simulaciones de Monte Carlo-Metropolis en schwarzita

A través de la simulación de Monte Carlo-Metropolis, realizada en el conjunto macrocanónico, del gas hidrógeno en equilibrio en el interior de los poros de las schwarzitas AEI, RWY y FAU, se ha obtenido la capacidad gravimétrica, así como la volumétrica, del material correspondiente en función de la presión, a temperatura ambiente, para distintas presiones entre 0.1 MPa y 25 MPa.

Las simulaciones de Monte Carlo se realizaron a partir de un fichero de entrada con extensión .xyz que contiene toda la información sobre la estructura de las diferentes schwarzitas empleadas de la configuración inicial del fluido de hidrógeno, así como las indicaciones sobre el potencial de interacción (Lennard-Jones), las reglas de combinación empleadas (B-G-H), la ecuación de estado (SRK) o el porcentaje de pruebas que consistirán en mover la posición de una molécula (20 %), así como las coordenadas de un número inicial de moléculas de hidrógeno, entre otros.

Por último, el input contiene otra información relevante para la simulación, como la probabilidad elegida para cada suceso (mover, añadir, o eliminar moléculas), qué átomos empiezan fijos y cuáles móviles, etcétera.

A continuación, analizaremos las estructuras de las tres schwarzitas estudiadas.

5.1. Distintas estructuras de almacenamiento

5.1.1. Schwarzita RWY

La schwarzita RWY sería la estructura resultante de utilizar la zeolita RWY como molde, de la cual recibe su nombre. Tiene una densidad másica de $1,22 \text{ kg/L}$. Comparando este valor con la densidad másica de otras formas alotrópicas de carbono no porosas, como el grafito o el diamante, que oscila entre $2,25 - 3,51 \text{ kg/L}$, puede apreciarse el efecto significativo que los poros nanométricos de esta estructura tienen sobre la densidad, reduciendo la densidad másica hasta un 50 %, aumentando así la relación superficie-volumen.

La simulación se realizó mediante una celda de parámetros $54.6464144328 \text{ \AA}$, $37.1220817174 \text{ \AA}$ y $55.3728194337 \text{ \AA}$ y cuyos ángulos son 89.72° , 89.94° y 88.86° . La celda original se replicó en las tres dimensiones del espacio dando

lugar a 26 celdas imagen. Dicha celda original está formada (inicialmente) por 6876 átomos de carbono y 54 moléculas de H_2 y, como se ha mencionado anteriormente, se irán añadiendo, quitando o moviendo moléculas a medida que se ejecute la simulación. En las Figuras 15-16, se visualiza con diferentes perspectivas la estructura de schwarzita RWY obtenida a través del software Jmol [55], un software de código abierto de representación de estructuras químicas y moleculares en 3D. Los ejes X, Y, Z son representados en colores rojo, verde y azul, respectivamente. En las Figuras 15-16 queda reflejada la simetría que presenta la estructura de la schwarzita RWY, conformada por una esfera de carbonos hueca, y ocho ramificaciones que se proyectan hacia el exterior, conectando respectivamente con las celdas adyacentes.

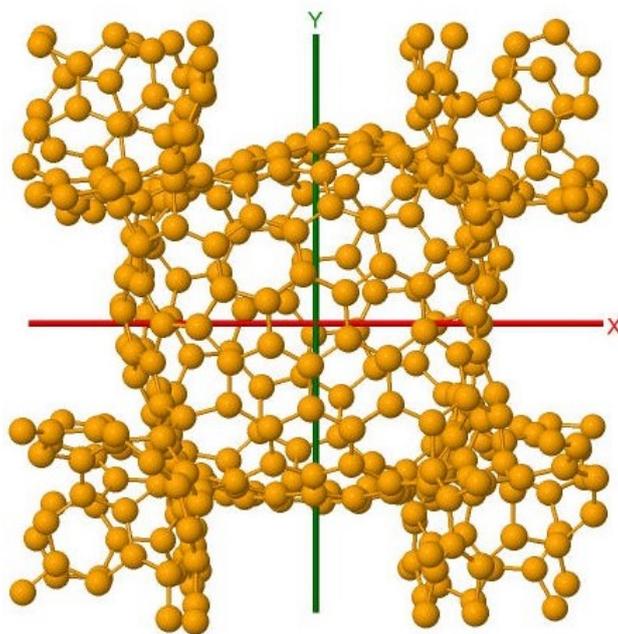


Figura 15: Schwarzita RWY vista frontal.

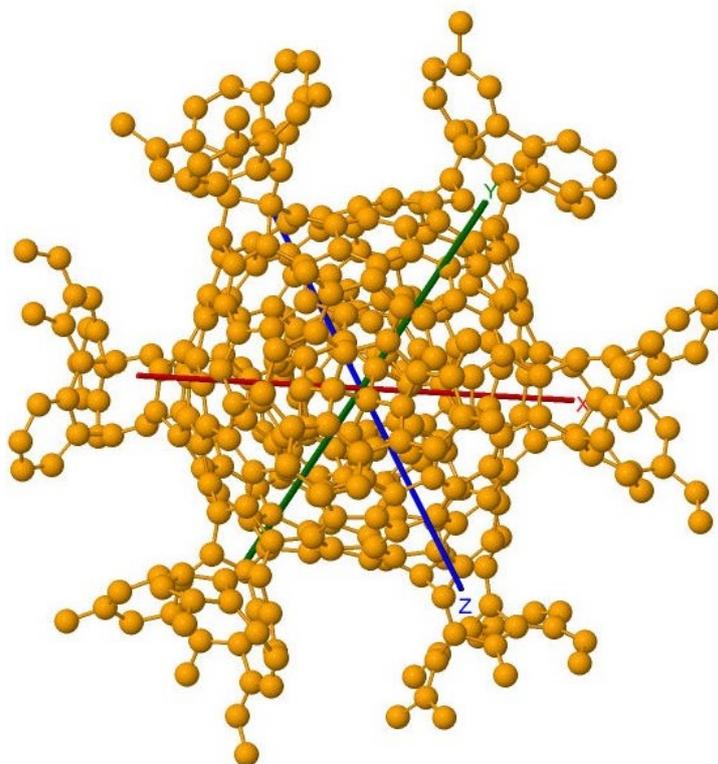


Figura 16: Schwarzita RWY en perspectiva.

5.1.2. Schwarzita AEI

La schwarzita AEI podría ser sintetizada a partir de la zeolita AEI. Tiene una densidad de masa de $1,165 \text{ kg/L}$, algo menor que la estructura anterior.

La simulación se realizó mediante una celda de parámetros $50.5959481580 \text{ \AA}$, $49.6490082300 \text{ \AA}$ y $53.9538812478 \text{ \AA}$, y de ángulos 91.02° , 88.09° y 90.43° . Como en el caso anterior, se generaron 26 celdas imagen. Dicha celda original está formada por 7920 átomos de carbono y 48 moléculas de H_2 . Se empleó de nuevo el software de Jmol para representar su estructura, mostrada en las Figuras 17-18, con diferentes perspectivas. Esta estructura también presenta simetría, y está formada por ocho estructuras similares a las ramificaciones de la schwarzita RWY, interconectadas entre ellas y orientadas hacia el exterior, de forma que conecten cada una con las celdas adyacentes.

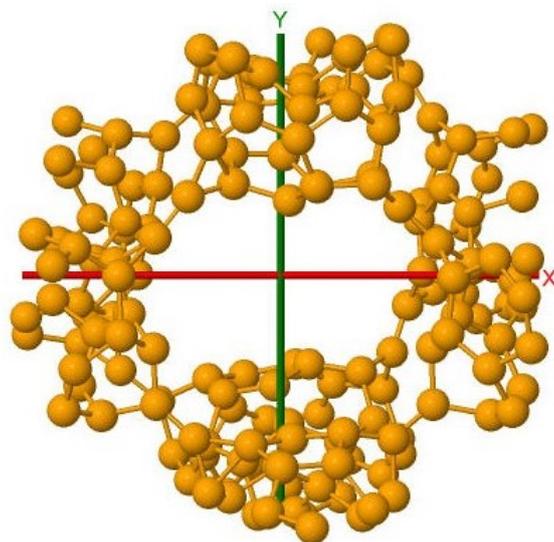


Figura 17: Schwarzita AEI vista frontal.

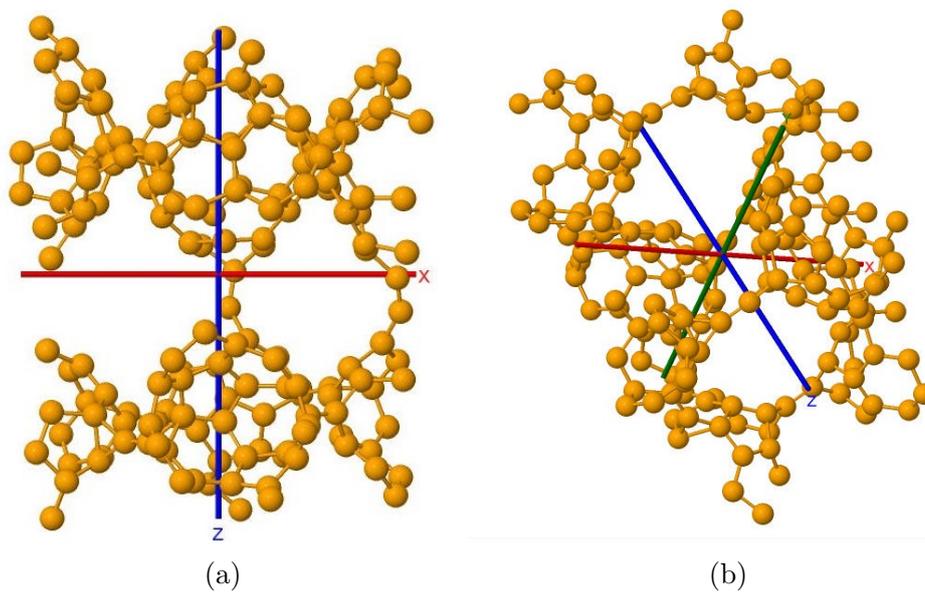


Figura 18: (a) Schwarzita AEI vista desde arriba. (b) Schwarzita AEI en perspectiva.

5.1.3. Schwarzita FAU

La schwarzita FAU se sintetizaría a partir de la zeolita FAU. Tiene una densidad de masa de $0,905\text{kg/L}$, más pequeña que la de las anteriores schwarzitas. Es la estructura con mayor relación superficie-volumen, lo que indicaría que será la más efectiva en la aplicación de almacenamiento de hidrógeno, lo que se verá confirmado más adelante con los resultados de la simulación.

La simulación se realizó mediante una celda periódica tridimensional cuyos parámetros son 53.268052332 \AA , 53.7249614202 \AA y 54.2243994237 \AA y sus ángulos son 60.58° , 59.76° y 60.64° . Como en los casos anteriores, se generaron 26 celdas imagen. Dicha celda original está formada por 5022 átomos de carbono y 135 moléculas de H_2 . Las Figuras 19-20 muestran la estructura de la schwarzita FAU con diferentes perspectivas. La forma de esta schwarzita es llamativa por las grandes diferencias que presenta respecto a las dos anteriores. Su principal característica es la falta de simetría, lo que haría necesario una visualización de las celdas adyacentes para apreciar la estructura que forma el cristal. Además, presenta un amplio espacio vacío en el centro de la celda que podría actuar como centro de acumulación de hidrógeno.

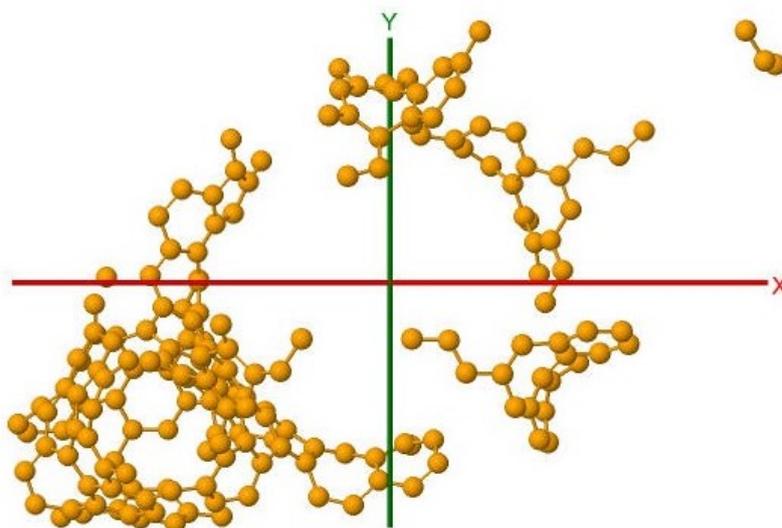
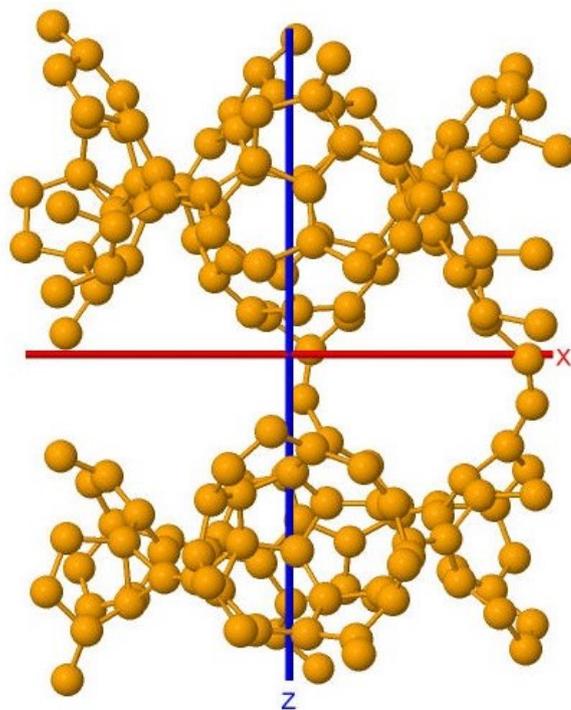
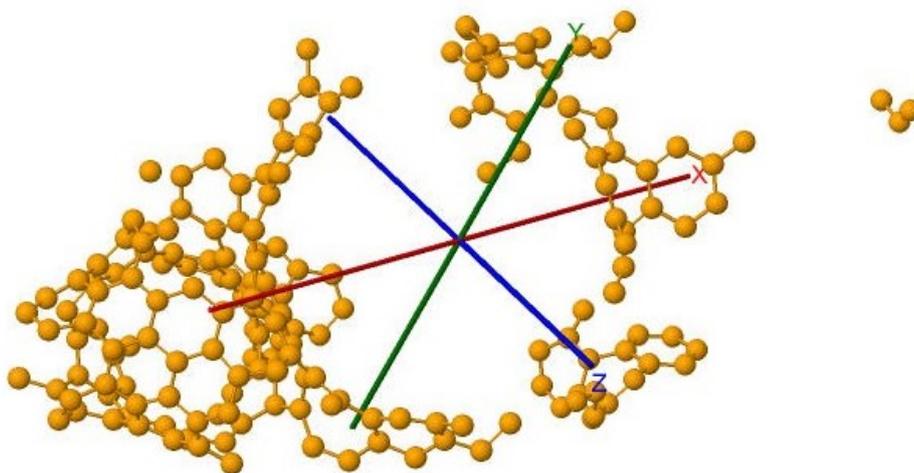


Figura 19: Schwarzita FAU vista frontal.



(a)



(b)

Figura 20: (a) Schwarzita FAU vista desde arriba. (b) Schwarzita FAU en perspectiva.

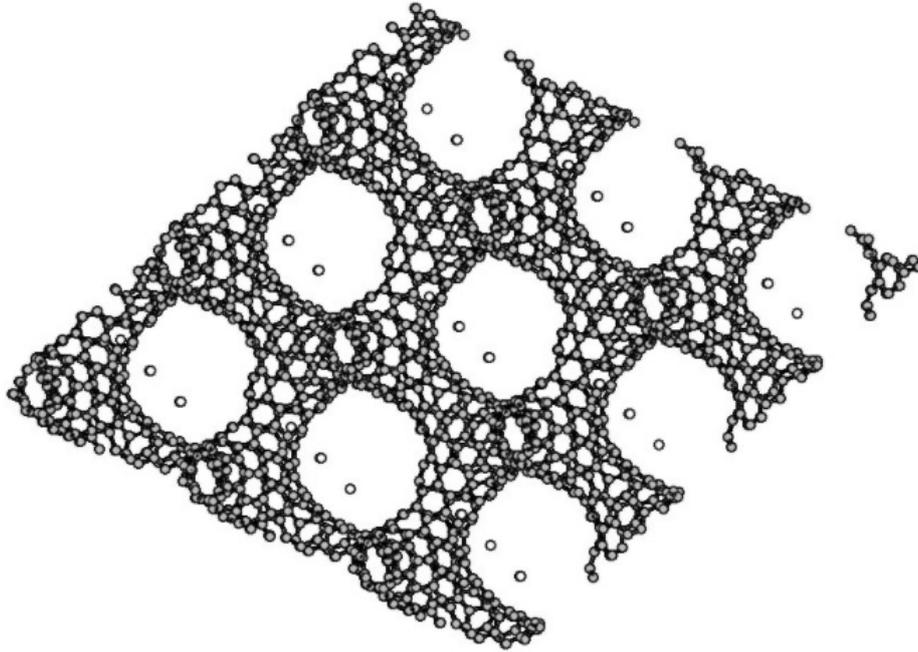


Figura 21: Representación de la celda de la schwarzita FAU.

Debido a la falta de simetría que representa esta schwarzita, hemos representado la celda unidad para así poder observar mejor su estructura, mostrada en la Figura 21.

5.2. Descripción del sistema

Las simulaciones de Monte Carlo-Metropolis se han realizado con el código mcmd, que permite estudiar un fluido, en nuestro caso hidrógeno, dentro de un material sólido poroso, cada una de las tres schwarzitas, RWY, AEI y FAU.

Con este código pueden calcularse las capacidades gravimétricas y volumétricas de los tres tipos de schwarzita. En el fichero de entrada, además de los parámetros mencionados anteriormente, en el capítulo 4, también se fijó:

- La geometría de la celda de la simulación. En los tres casos se trata de cristales, ya que son celdas tridimensionales.
- Condiciones de contorno periódicas, motivo por el cual se generaron las 26 celdas imagen.
- Distancia máxima recorrida por una molécula en movimiento aleatorio, 1 Å.
- Probabilidades de que una molécula de hidrógeno se mueva (0.2), se añada (0.4) o se quite (0.4).
- Número de iteraciones que se realizan antes de calcular el promedio de la magnitud deseada, también llamado número de iteraciones del equilibrio: 5.000.00.
- Máximo número de iteraciones: 10.000.000.

En las Figuras 22-24, se representa la energía del sistema schwarzita - H_2 en función de número de iteraciones, para cada una de las schwarzitas RWY, AEI y FAU, respectivamente. Se observa cómo, al alcanzar el equilibrio, la energía fluctúa en torno a un valor promedio de 3.5 Ry (RWY), 3.8 Ry (AEI), y 4.5 Ry (FAU).

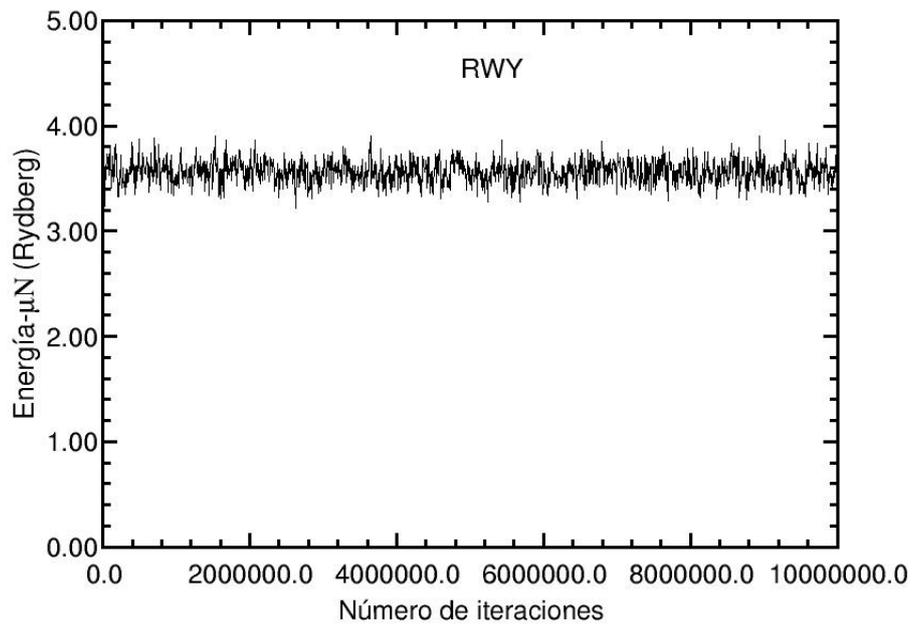


Figura 22: Energía- μN de la schwarzita RWY en función del número de iteraciones.

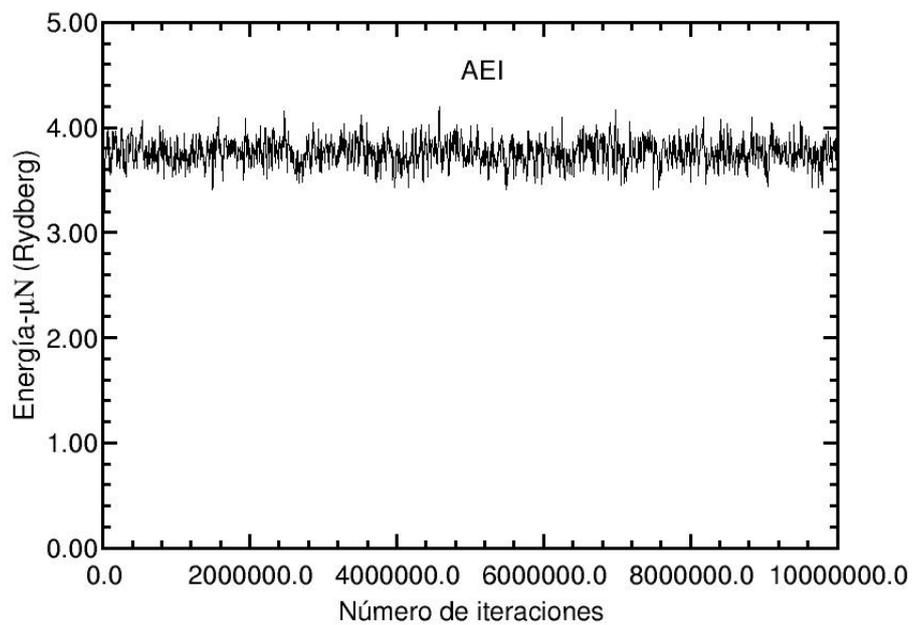


Figura 23: Energía- μN de la schwarzita AEI en función del número de iteraciones.

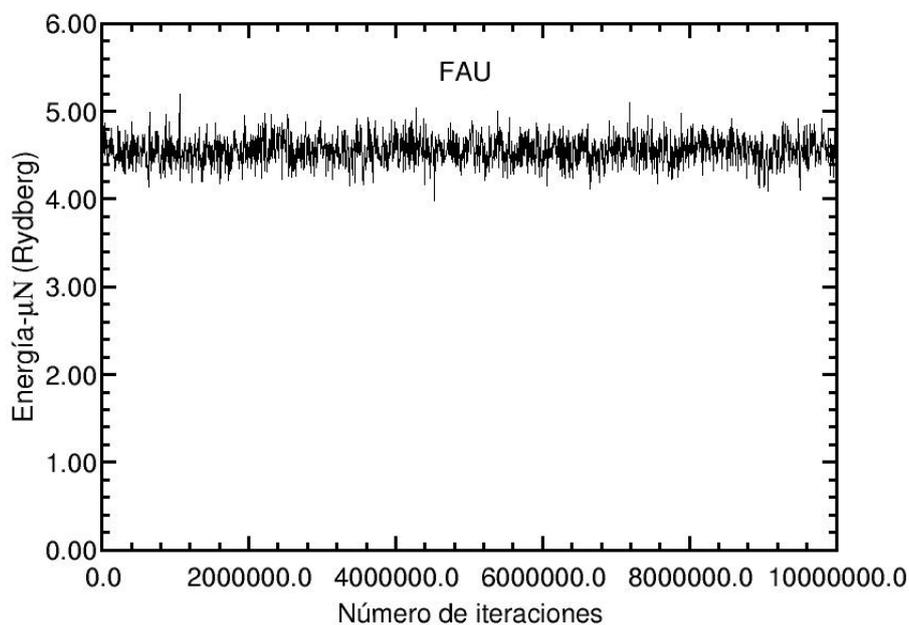


Figura 24: Energía- μN de la schwarzita FAU en función del número de iteraciones.

Las Figuras 25-27 muestran la energía del sistema schwarzita - H_2 en función de número de iteraciones hasta la iteración número 250.000 y reflejan la evolución de la energía hasta alcanzar el equilibrio, en aproximadamente 70.000 iteraciones. En este punto, la energía deja de aumentar y comienza a fluctuar en torno a un valor promedio, por lo que se puede considerar que el sistema ya está en un estado estable. Por ello, se toma un valor muy por encima, 5.000.00, antes de empezar a calcular las propiedades, para asegurarnos de que se calculan en equilibrio. Para evitar las correlaciones entre las iteraciones, se determinó que, para calcular el valor promedio de todos los valores de las propiedades deseadas, éstos se tomarían cada 10.000 iteraciones hasta alcanzar i_{max}

Para acelerar la convergencia de la energía al valor de equilibrio, se impone una restricción adicional a la configuración inicial, de forma que las moléculas de hidrógeno estén al menos a 3 Å de distancia de cualquier otra molécula de hidrógeno o átomo de carbono. De esta forma, la configuración inicial es más similar a una situación de equilibrio, reduciendo así el número de iteraciones necesarias para la convergencia del sistema.

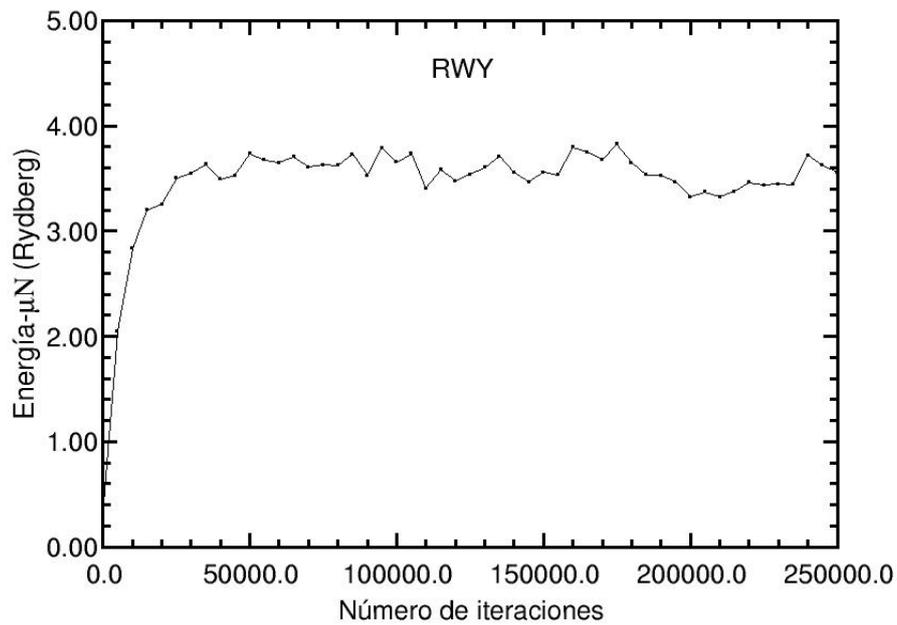


Figura 25: Energía- μN de la schwarzita RWY en función del número de iteraciones, durante las primeras 250.000 iteraciones de la simulación MC.

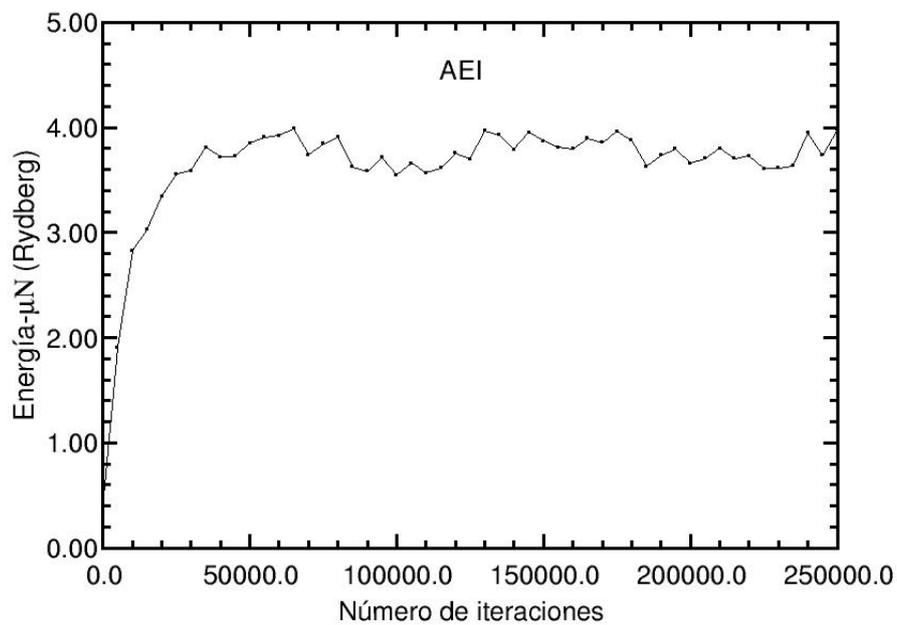


Figura 26: Energía- μN de la schwarzita AEI en función del número de iteraciones, durante las primeras 250.000 iteraciones de la simulación MC.

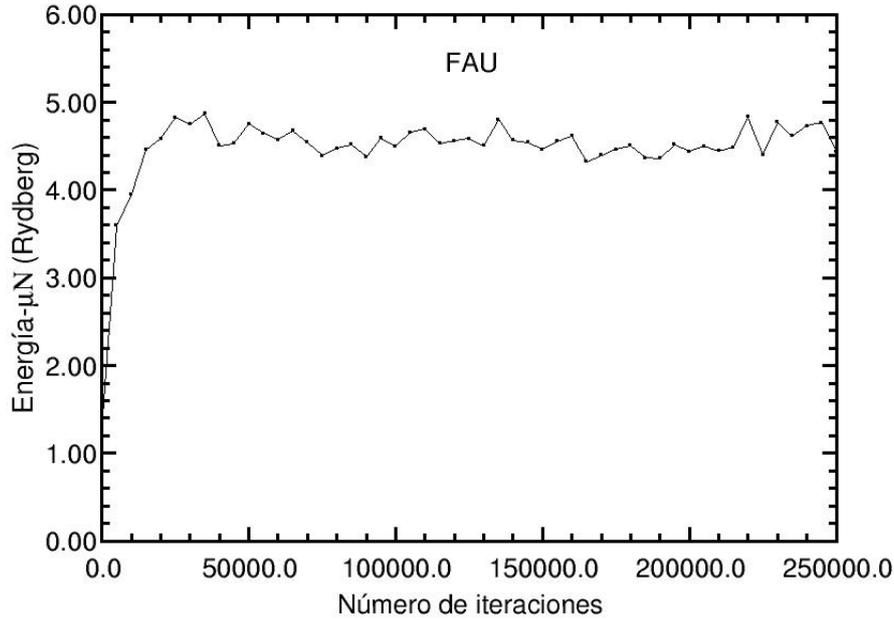


Figura 27: Energía- μN de la schwarzita FAU en función del número de iteraciones, durante las primeras 250.000 iteraciones de la simulación MC.

5.3. Capacidad gravimétrica

La capacidad gravimétrica es la relación entre la masa de hidrógeno almacenada y la masa total de la estructura de almacenamiento (con el hidrógeno incluido), expresada en %.

$$\text{Capacidad gravimétrica} = \frac{\text{Masa de } H_2 \text{ almacenado} [kg H_2]}{\text{Masa } H_2 + \text{estructura} [kg \text{ sistema}]} \cdot 100 \quad (5.1)$$

En este trabajo, se ha calculado las capacidades gravimétricas de las tres schwarzitas realizando simulaciones a temperatura ambiente, $T = 298,15 K$, y variando la presión desde 0.1 MPa hasta 25 MPa.

En las Figuras 28, 29, y 30, se muestra la variación isotérmica de la capacidad gravimétrica con la presión, para cada una de las tres schwarzitas, RWY, AEI y FAU, respectivamente, que crece con la presión y no llega a saturar. El comportamiento de las isothermas es análogo para los tres sistemas. A presiones bajas, la capacidad gravimétrica aumenta siguiendo un crecimiento lineal. En el rango intermedio de presiones, el crecimiento en la capacidad gravimétrica se atenúa progresivamente, aunque la capacidad gravimétrica

sigue aumentando hasta alcanzar la presión máxima. La isoterma no llega al punto de saturación, sino que muestra un comportamiento creciente en todo el rango de presiones. La presión de saturación está directamente relacionada con la temperatura, y a una temperatura ambiente, sería necesaria una presión excesivamente alta para saturar el sistema. Una temperatura de $298,15\text{ K}$ puede considerarse alta a escalas moleculares, esto implica que una temperatura elevada hace que las moléculas de hidrógeno del fluido tengan una energía cinética demasiado alta para interactuar por fuerzas débiles (Van der Waals) con las paredes de la estructura de carbono. Esto se debe a que en este orden de temperaturas predomina la fase comprimida del gas. La energía cinética de las moléculas a $298,15\text{ K}$ es demasiado alta como para que sean atrapadas permanentemente por los poros. Sin embargo, las isothermas a temperaturas bajas saturarían rápidamente.

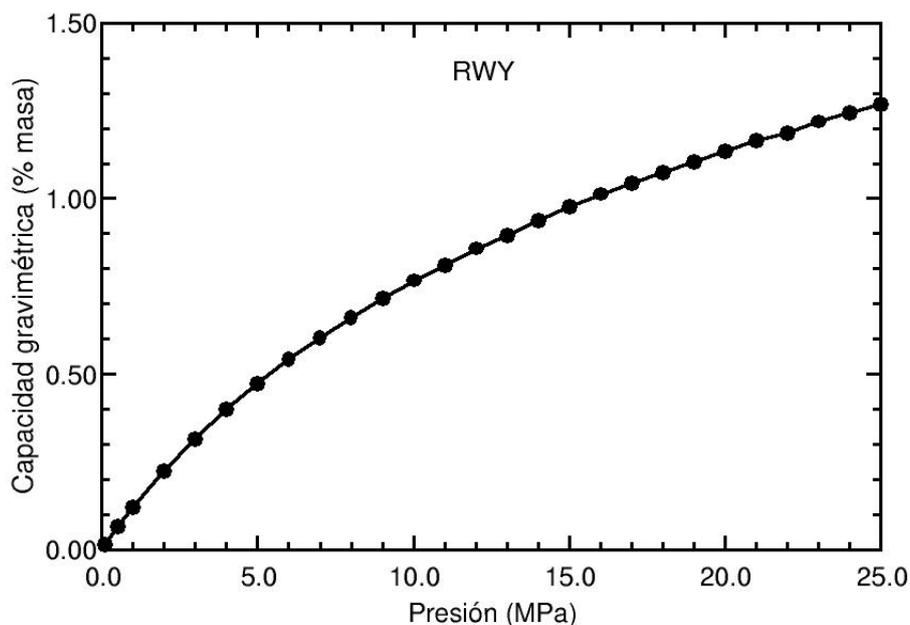


Figura 28: Capacidad gravimétrica de la schwarzita RWY en función de la presión a $T = 298,15\text{ K}$.

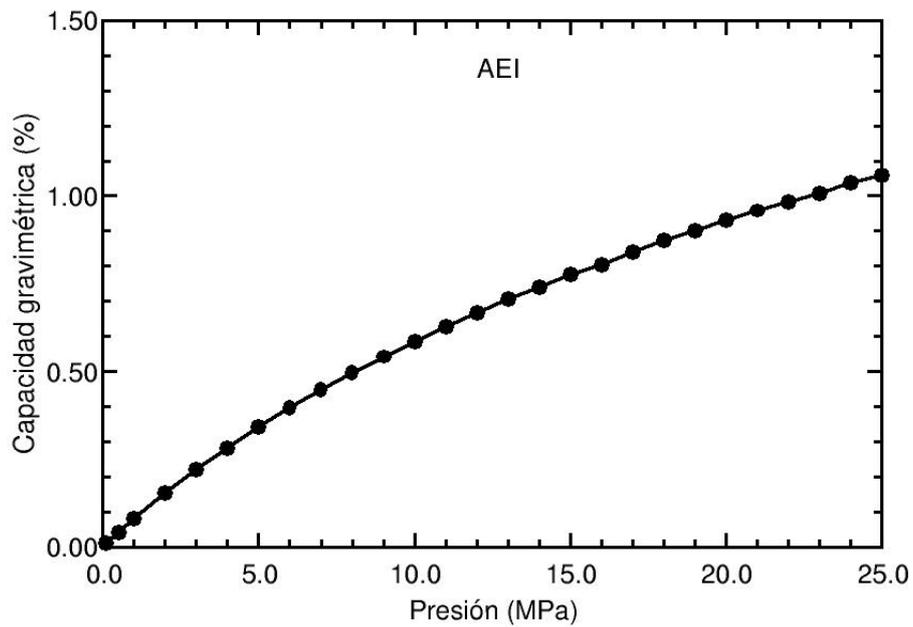


Figura 29: Capacidad gravimétrica de la schwarzita AEI en función de la presión a $T = 298,15 K$.

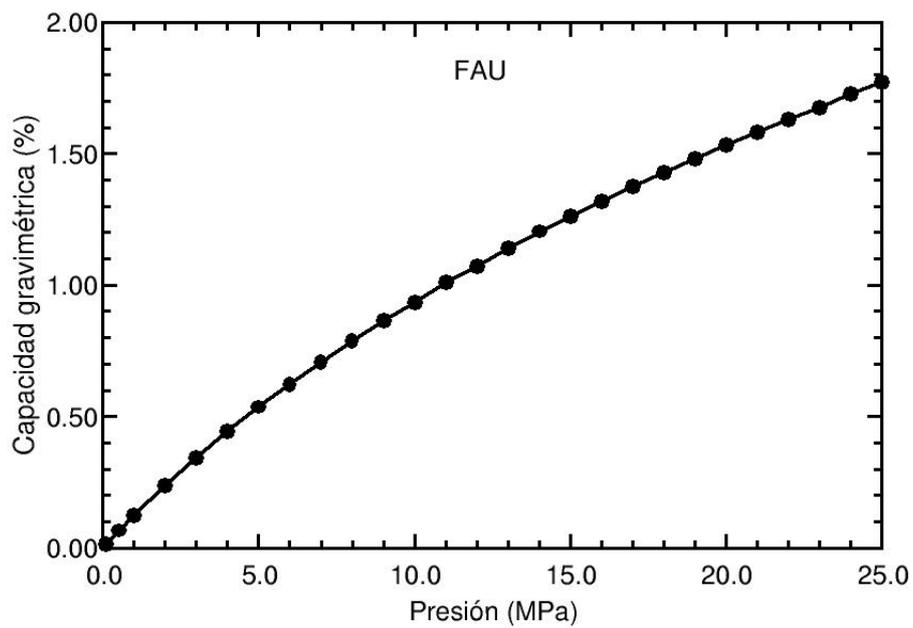


Figura 30: Capacidad gravimétrica de la schwarzita FAU en función de la presión a $T = 298,15 K$.

En el caso de la schwarzita RWY, el valor resultante de la capacidad gravimétrica máxima es 1.28 % a 25 MPa y en el caso de la schwarzita AEI el valor máximo obtenido es menor que el anterior, 1.08 %. La capacidad gravimétrica máxima alcanza el valor 1.78 % en la schwarzita FAU, el mayor valor entre los obtenidos en las tres schwarzitas. Estos resultados pueden explicarse atendiendo a las estructuras representadas en las Figuras 15-22. La celda de la schwarzita FAU tiene el mayor volumen de las tres estructuras estudiadas, y además, esta estructura presenta la densidad más baja. Esto hace que la relación superficie-volumen sea la más alta de las tres estructuras, lo que implica que las moléculas de hidrógeno tienen una superficie mayor disponible para la adsorción por unidad de volumen de material.

Estos valores mejoran los resultados obtenidos en otros estudios para estructuras de carbonos activados, los cuales rondarían una capacidad gravimétrica del 1 % en condiciones similares a las de nuestro estudio [56]. Esta mejora en el almacenamiento de hidrógeno se debe a la mayor relación superficie volumen que presentan las schwarzitas con respecto a los carbonos activados, lo que las hacía buenas candidatas para este estudio, desde un principio. Por este motivo, las schwarzitas se presentan como un material prometedor para el desarrollo de investigaciones experimentales en adsorción de hidrógeno.

Comparando estos resultados con los objetivos fijados por el DOE para este 2020 (Tabla 1), puede parecer que las schwarzitas no cumplen las expectativas. Sin embargo, en términos globales las estructuras de schwarzitas estudiadas han alcanzado unos valores comparables (y en algunos casos, mejores) a los de otros estudios, lo que podría significar que los objetivos del DOE son demasiado ambiciosos a priori.

5.4. Capacidad volumétrica

La capacidad volumétrica es la relación entre la masa de hidrógeno almacenada y el volumen total del sistema de almacenamiento.

$$\text{Capacidad volumétrica} = \frac{\text{Masa de hidrógeno almacenado}}{\text{Volumen total del sistema}} \left[\frac{\text{kg } H_2}{L} \right] \quad (5.2)$$

En este trabajo, se han calculado las capacidades volúmetricas de las tres schwarzitas realizando simulaciones a temperatura ambiente, $T = 298.15 \text{ K}$, y variando la presión desde 0.1 MPa hasta 25 MPa .

Las Figuras 31-33, muestran la variación isotérmica de la capacidad volumétrica con la presión, para cada una de las tres schwarzitas, RWY, AEI y FAU, respectivamente. El comportamiento de las isothermas es análogo para los tres sistemas, son funciones crecientes respecto a la presión y no llegan a saturar a 25 MPa .

La capacidad volumétrica del sistema para almacenar hidrógeno depende principalmente de dos parámetros, la relación superficie-volumen de nuestro material, y la cantidad y el tamaño de poros disponibles en la estructura. Existen varias estrategias para aumentar la relación superficie-volumen, entre ellas, reducir el volumen del material por compresión mecánica (aumentar la presión), o comprimir las muestras en polvo para formar monolitos que poseen una densidad másica macroscópica mayor [57]. En este trabajo se estudia la capacidad para almacenar hidrógeno, así que la relación superficie-volumen viene principalmente determinada por la presión a la que se lleva a cabo la simulación, y la propia estructura de cada schwarzita.

El comportamiento de la isoterma es análogo al de la capacidad gravimétrica, teniendo un crecimiento lineal al aumentar la presión para intervalos de presiones bajos y acercándose a la presión de saturación para altas presiones. En este caso, de nuevo no se alcanza la presión de saturación, ya que la temperatura del sistema no es lo suficientemente baja.

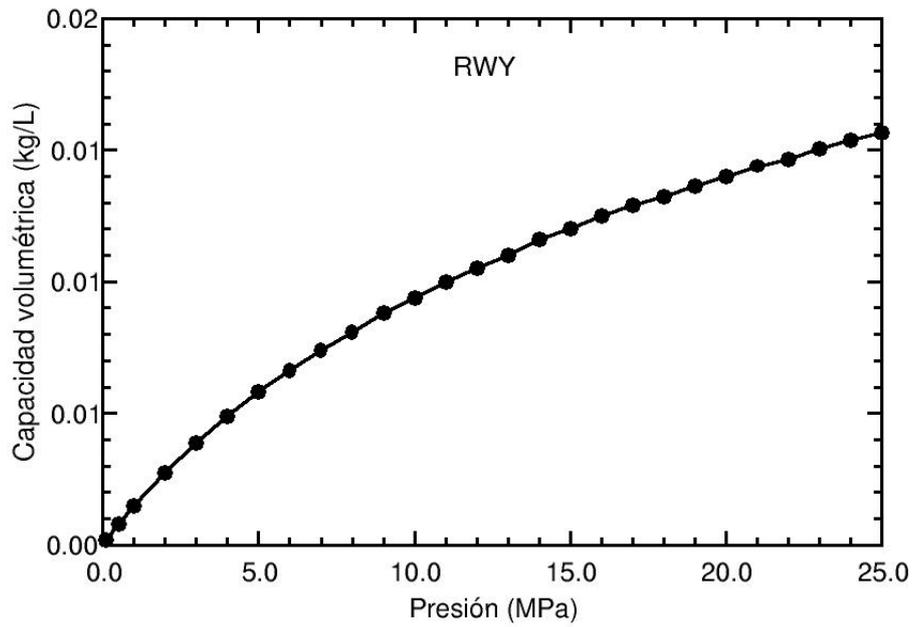


Figura 31: Capacidad volumétrica de la schwarzita RWY en función de la presión a $T = 298,15 K$.

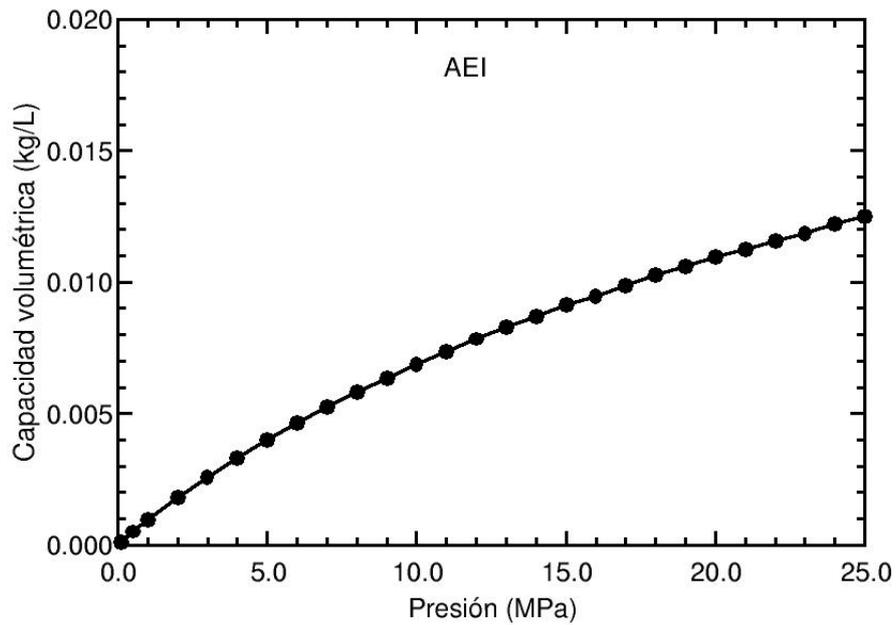


Figura 32: Capacidad volumétrica de la schwarzita AEI en función de la presión a $T = 298,15 K$.

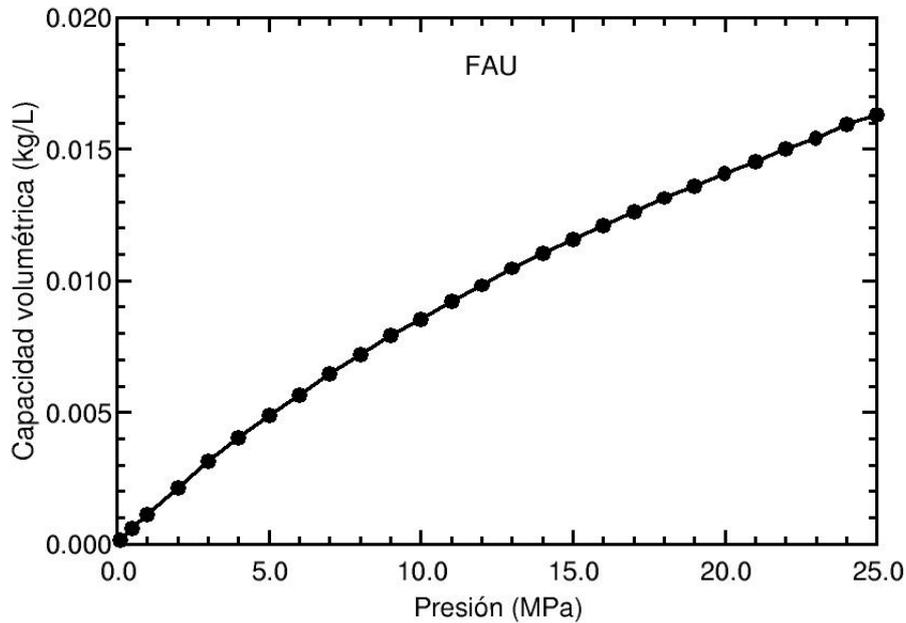


Figura 33: Capacidad volumétrica de la schwarzita FAU en función de la presión a $T = 298,15 K$.

Los valores que obtenemos son $0,0156 kg/L$ para la schwarzita RWY, $0,0125 kg/L$ para la AEI y por último $0,0164 kg/L$ para la FAU. La relación entre los valores para cada estructura era la esperada dada la relación superficie volumen de cada estructura. Es por ello que la estructura con la mayor relación superficie-volumen (schwarzita FAU) muestra la mayor capacidad volumétrica y gravimétrica.

Jordá-Beneyto et al. [58] consiguieron una capacidad volumétrica de $0,0392 \frac{kg}{L}$, a una presión de 4 MPa y una temperatura de 77 K. Este resultado, sin embargo, tiene en cuenta el volumen de hidrógeno adsorbido más el comprimido, teniendo una capacidad volumétrica de hidrógeno adsorbido de $0,0292 \frac{kg}{L}$ que, aunque cerca de los objetivos del DOE, sigue teniendo que superar la barrera de trabajar en temperaturas criogénicas.

Comparando estos resultados con los de las schwarzitas estudiadas en este trabajo, la capacidad volumétrica obtenida estaría a medio camino hacia los objetivos del DOE, pero con la ventaja de poder operar a temperatura ambiente, lo que supondría tener una forma de almacenamiento menos costosa y más eficiente.

Serían necesarios más estudios con los que comparar para poder discernir la calidad de nuestros resultados, dada la falta de estudios similares actualmen-

te.

5.5. Comparación de resultados de las tres estructuras

La Tabla 4 muestra comparativamente las capacidades gravimétricas y volumétricas de las tres schwarzitas, a temperatura ambiente y $P = 25$ MPa, así como la densidad másica de las mismas.

	Nº de átomos	Densidad másica (kg/m^3)	Capacidad gravimétrica (%)	Capacidad volumétrica (kg/L)
RWY	6876	1.220	1.28	0.0156
AEI	7920	1.165	1.08	0.0125
FAU	5022	0.905	1.78	0.0164

Tabla 4: Comparación de las tres schwarzitas. Los valores de las capacidades gravimétricas y volumétricas corresponden a $P = 25$ MPa y $T = 298,15$ K.

Puede verse que las capacidades gravimétricas (Figura 34) de las tres estructuras son iguales para presiones bajas. En un rango de presiones mayores, la estructura que muestra una mayor capacidad gravimétrica es la FAU, seguida de las RWY y AEI. Este resultado puede explicarse haciendo una comparación de los diámetros de la esfera interior (tamaño interno del poro) de cada estructura. Atendiendo a la Figura 12, donde se muestran señaladas las tres schwarzitas estudiadas, puede concluirse que las capacidades gravimétrica y volumétrica están directamente relacionadas con el tamaño del poro, dado que en los resultados obtenidos de la simulación, el orden creciente de estas capacidades coincide con el orden creciente en diámetro de los poros de cada estructura, aunque la mayor diferencia se aprecia para diámetros superiores a 6 \AA .

Respecto a la capacidad volumétrica (Figura 35), hasta 17 MPa es la RWY la que muestra una mayor capacidad de adsorción en volumen, punto a partir del cual es la schwarzita FAU la que muestra la mayor de las capacidad volumétricas. Esto podría deberse a que, a presiones menores, la estructura FAU tiene un tamaño de poro demasiado grande, lo que sería contraproducente para la adsorción de hidrógeno. Al aumentar la presión, las estructuras se comprimen haciendo que el tamaño del poro de la estructura FAU se reduzca, mejorando su capacidad de adsorción por encima de las otras dos schwarzitas.

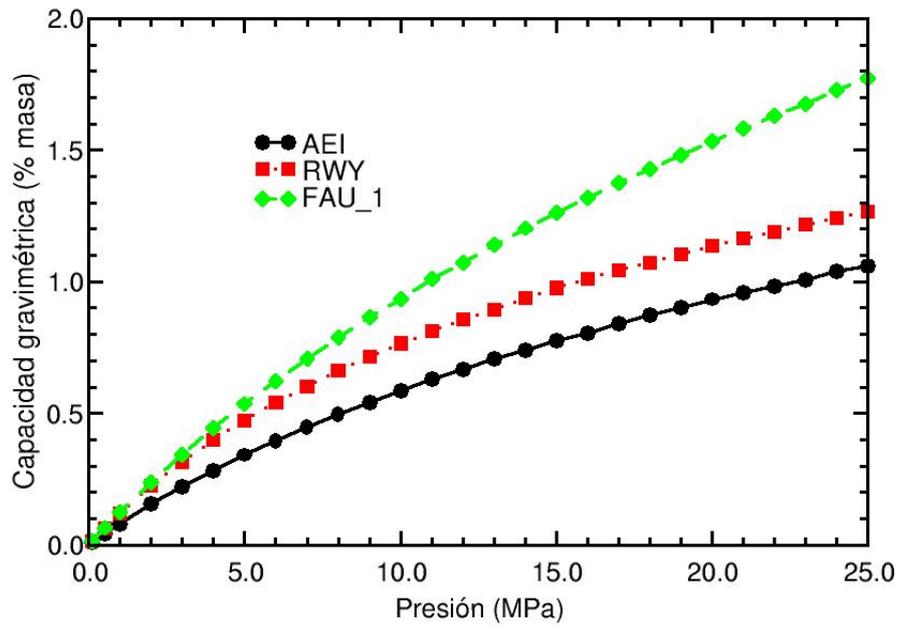


Figura 34: Comparación de las capacidades gravimétricas obtenidas para las tres schwarzitas.

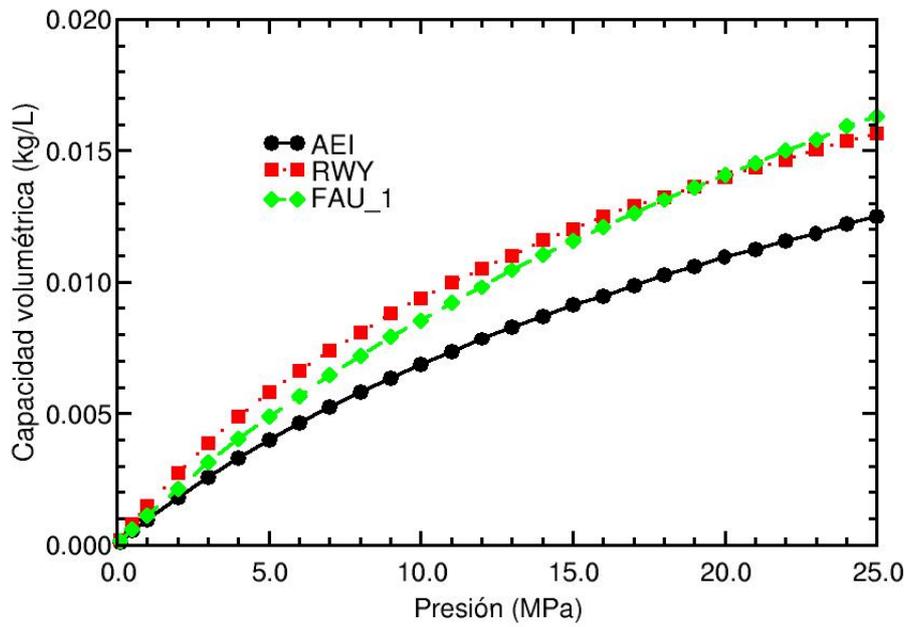


Figura 35: Comparación de las capacidades volumétricas obtenidas para las tres schwarzitas.

5.6. Histogramas

A continuación, se muestran los histogramas obtenidos para cada estructura de las schwarzitas estudiadas, RWY, AEI y FAU en las Figuras 36, 37 y 38, respectivamente. Los histogramas representan la cantidad de moléculas de hidrógeno adsorbidas sobre la superficie de uno de los poros de cada schwarzita, en función de la distancia al átomo más cercano del material adsorbente. Estos histogramas se han obtenido a la misma temperatura que las simulaciones ($T = 298,15 K$) y a la presión más alta que se ha empleado (25 MPa), de forma que el número de moléculas sea máximo y se obtengan resultados más representativos.

Schwarzita RWY:

En el histograma de esta estructura (Figura 36) se observan un pico de acumulación de moléculas en 3.2 \AA de distancia al átomo de carbono más cercano. Este pico de acumulación se corresponde con la primera capa de adsorción, y el resto de capas de adsorción se sitúan contiguas a la primera capa, mostrando acumulaciones menores de moléculas. El origen de estas capas se debe a las interacciones atractivas de las moléculas en las capas secundarias con la capa principal.

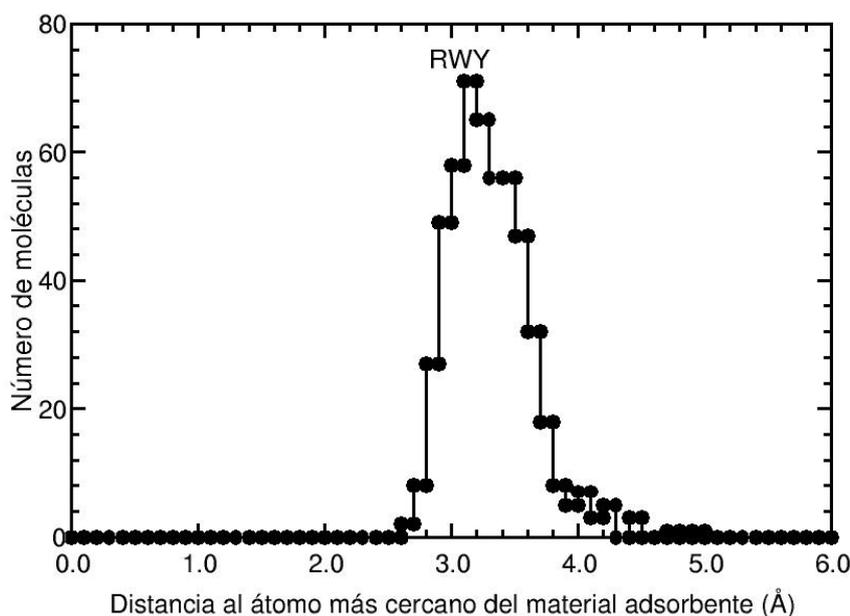


Figura 36: Histograma de la posición de las moléculas de H_2 en el interior de la schwarzita RWY.

En el histograma puede verse cómo las moléculas tienden a adsorberse en una capa de adsorción a 3.2 Å de distancia de los átomos de la estructura. La anchura de la curva del histograma nos indica la dispersión de las moléculas en torno a los átomos de la estructura, cuanto más ancha fuera esta distribución, menor porcentaje de moléculas adsorbidas habría en la estructura.

Schwarzita AEI:

Para el caso de la AEI, el pico de acumulación en el histograma se sitúa de nuevo en 3.2 Å de distancia con respecto al átomo de carbono más cercano (Figura 37). Esta estructura muestra un comportamiento análogo a la anterior.

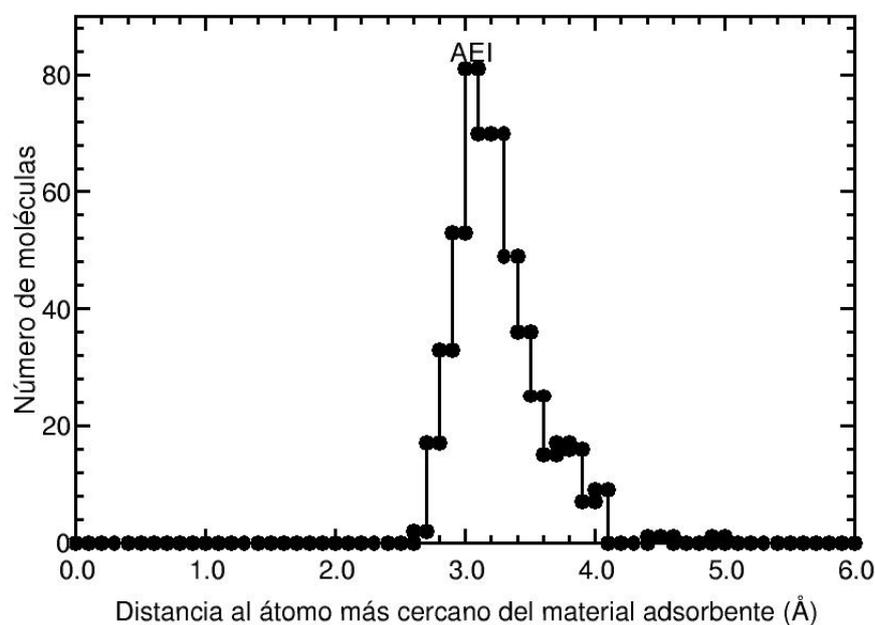


Figura 37: Histograma de la posición de las moléculas de H_2 en el interior de la schwarzita AEI.

Schwarzita FAU: En esta última schwarzita el pico más alto del histograma (Figura 38) se sitúa en 3.4 Å de distancia respecto al átomo de carbono más cercano. En este caso observamos otro pico muy pronunciado, correspondiente a la segunda capa de adsorción. Llama la atención la presencia de otros picos de menor intensidad (menor número de moléculas) a distancias mayores a los átomos de carbono de la estructura. Estos picos se corresponderían con moléculas que no están adsorbidas por la estructura, sino que la presencia de moléculas libres (a una distancia aleatoria de los átomos de carbono) da lugar a otros picos menores.

A pesar de que esta estructura no adsorba tan eficientemente como las anteriores, presenta la mayor capacidad gravimétrica y volumétrica de las tres schwarzitas. Esta aparente contradicción se explica atendiendo al número de átomos en cada estructura. Dado que las tres celdas tienen un volumen similar, y la schwarzita FAU tiene el menor número de átomos de carbono contenidos en la celda, la FAU es la schwarzita que dispone de más superficie de adsorción, aunque su eficiencia de adsorción no sea la mayor. Esto hace que, en términos absolutos, sea la estructura más adsorbente.

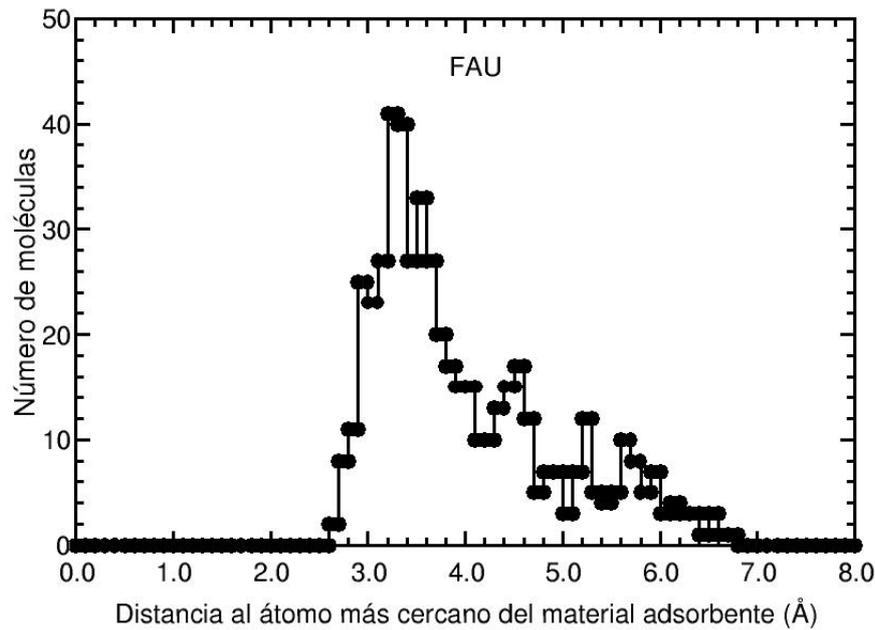


Figura 38: Histograma de la posición de las moléculas de H_2 en el interior de la schwarzita FAU.

6. Conclusiones

En este trabajo, se ha llevado a cabo una simulación con el método de Monte Carlo-Metropolis para el cálculo de magnitudes asociadas a la capacidad de adsorción de hidrógeno de tres estructuras de schwarzita, RWY, AEI y FAU, a temperatura ambiente y presiones entre 0.1 MPa y 25 MPa.

A 25 MPa, las capacidades gravimétricas obtenidas han sido de 1.28 % (RWY), 1.08 % (AEI), y 1.78 % (FAU) y las capacidades volumétricas obtenidas han sido 0.0156 kg H_2 /L (RWY), 0.0125 kg H_2 /L (AEI), y 0.0164 kg H_2 /L (FAU). Las diferencias entre los resultados obtenidos han sido estudiados, concluyéndose que el tamaño de la esfera interior y la presión juegan un papel fundamental en las capacidades de adsorción de las estructuras.

Los resultados obtenidos se han comparado con los objetivos fijados por el DOE, y con resultados experimentales y teóricos de otras estructuras de carbonos activados. Aunque están aún lejos de los objetivos del DOE, los resultados mejoran los valores de las capacidades gravimétrica y volumétrica de los carbonos activados. En este sentido, nuestros resultados serían una buena representación del comportamiento real de estos sistemas, a falta de disponer de resultados experimentales con los que contrastarlos.

Este estudio ha permitido comprender mejor cómo se comportan las moléculas de hidrógeno dentro de cada tipo de schwarzita y los mecanismos de interacción que dan lugar al fenómeno de adsorción. En este trabajo se muestra cómo a pesar de haberse obtenido mejores resultados que los resultados experimentales de materiales similares, aún hay investigación por hacer para alcanzar los objetivos del DOE, necesarios para el desarrollo rentable y eficiente del vehículo de hidrógeno, que permita mejorar esta tecnología que aún se encuentra en etapas prematuras.

Estos resultados motivan una investigación más profunda en este tipo de materiales. Aunque el principal reto sería conseguir una ruta para la síntesis de estas estructuras a partir de ZTCs, las schwarzitas se muestran como materiales muy interesantes para el almacenamiento de hidrógeno.

Bibliografía

- [1] Informe Stern (2006)
- [2] <https://www.europarl.europa.eu/news/es/headlines/society/20190313ST031218/emisiones-de-co2-de-los-coches-hechos-y-cifras-infografia>
- [3] Meija, J., Coplen, T.B., Berglund, M., Brand, W. A., De Bièvre, P., Groning, M. (...) Prohaska, T. Atomic weights of the elements 2013 (IPUAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry. (2016)
- [4] http://www.aeh2.org/index.php?option=com_content&view=category&layout=blog&id=44&Itemid=41&lang=es
- [5] Kapdan IK, Kargı F. Bio-hydrogen production from waste materials. Enzym Microb Technol; 38(5): 569–82. (2006)
- [6] International Energy Agency. The Future of Hydrogen. (2019)
- [7] Kothari, R., Buddhi, D. , Sawhney, R.L.. Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods. Renew Sustain Energy Rev; 12(2): 553–63. (2008)
- [8] <https://hidrogeno18.wixsite.com/hidrogeno/blank-cjg9>
- [9] Steinberg, M. Modern and prospective technologies for hydrogen production from fossil fuels. Int J Hydrog Energy; 14(11): 797–820. (1989)
- [10] Rossmeis, J., Logadottira, Nørskov, J.K. Electrolysis of water on (oxidized) metal surfaces. ChemPhys2005; 319(1–3):178–84. (2005)
- [11] <https://www.characteristicass.de/electrolisis/>
- [12] Holladay, J.D., Hu, J., King, D.L., Wang, Y. An overview of hydrogen production technologies. Catal Today; 139(4): 244–60. (2009)
- [13] Bamberger, C.E., Richardson, D.M. Hydrogen production from water byther - mochemical cycles. Cryogenics;16(4):197–208. (1976)
- [14] Mc Kendry, P. Energy production from biomass (part1): Overview of biomass. Bioresour Technol;83(1):37–46. (2002)
- [15] Durbin, D. J., and Cecile Malardier-Jugroot. Review of hydrogen storage techniques for on board vehicle applications. International journal of hydrogen energy 38.34: 14595-14617. (2013)

- [16] <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-onboard-hydrogen-storage-light-duty-vehicles>
- [17] Domínguez, J. J., Celdas de combustible (I), Anales de Mecánica y Electricidad, Asociación de Ingenieros del ICAI, Madrid. **(2002)**
- [18] <https://www.motorpasion.com/coches-hibridos-alternativos/ha-avanzado-algo-el-hidrogeno-en-estos-anos>
- [19] Tollefson, J. Hydrogen vehicles: Fuel of the future? Nature. **(2010)**
- [20] Toyota MIRAI Fuel Cell Vehicle and Progress Toward a Future Hydrogen Society by Toshihiko Yoshida and Koichi Kojima **(2015)**
- [21] <https://www.toyota.es/world-of-toyota/articles-news-events/segunda-generacion-Toyota-Mirai>
- [22] <https://www.hyundai.com/es/modelos/nexo.html>
- [23] <https://www.toyota.es/startyourimpossible/sora-bus>
- [24] Yürüm, Y., Taralp, A., Veziroglu, T.N. Storage of hydrogen in nanostructured carbon materials. Int J Hydrogen Energy; 34: 3784-98. **(2009)**
- [25] Zollo, G., Gala, F. Atomistic modeling of gas adsorption in nanocarbons. J Nanomaterials 2012: 152489. **(2012)**
- [26] Huang, X., Xiaoying, Q., Boey, F. and Zhang, H., Graphene based composites, Chem Soc. Rev., 41, 666-686 **(2012)**
- [27] Harik, V. Nanotechnology of Carbon Nanotubes. Mechanics of Carbon Nanotubes, 1–24. **(2018)**
- [28] Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., and Smalley, R. E. . C60: buckminsterfullerene. Nature 318, 162–163. **(1985)**
- [29] Karl, M. Kadish, Rodney S. Ruoff. Fullerenes: Chemistry, Physics, and Technology, Karl M. Kadish, Rodney S. Ruoff. **(2000)**
- [30] Soldano, C., Mahmood, A., and Dujardin, E. Production, properties and potential of graphene. Carbon, 48(8), 2127–2150. **(2010)**
- [31] Hoffmann, R., Kabanov, A. A., Golov, A. A., and Proserpio, D. M. Homo Citans and Carbon Allotropes: For an Ethics of Citation. Angewandte Chemie International Edition, 55(37), 10962–10976. **(2016)**
- [32] Meeks III, W.H., and Pérez, J. The classical theory of minimal surfaces. Bulletin of the American Mathematical Society, 48(3), 325–325. **(2011)**

- [33] Phillips, R., Drabold, D.A., Lenosky, T. Adams, G.B., and Sankey, O.F. Electronic structure of schwarzite. *Physical Review B*, 46(3), 1941-1943 **(1992)**
- [34] Benedek, G., Bernasconi, M., Cinquanta, E., D'Alessio, L., and De Corato, M. The Topological Background of Schwarzite Physics. *Carbon Materials: Chemistry and Physics*, 217–247. **(2010)**
- [35] Huang, M.Z., Ching, W.Y., Lenosky, T. Electronic properties of negative-curvature periodic carbon surface. *Phys Rev B*; 47: 1593-606. **1993**
- [36] Krasnov, P. O., Shkaberina, G. S., Kuzubov, A. A., and Kovaleva, E. A. Molecular hydrogen sorption capacity of D -shwarzites. *Applied Surface Science*, 416, 766–771. **(2017)**
- [37] Schwarzites for Natural Gas Storage: A Grand-Canonical Monte Carlo Study. Daiane Damasceno Borges, Douglas S. Galvao, *Materials Research Society*. **(2018)**
- [38] Woellner, C., Tiago Botari, T., Eric Peri, E., and Galvão, D.. Mechanical Properties of Schwarzites - A Fully Atomistic Reactive Molecular Dynamics Investigation. **(2018)**
- [39] Terrones, H., Terasaki, M. Curved nanostructured materials. *New J Phys* 5:126. **(2003)**
- [40] Braun, E., Lee, Y., Moosavi, S. M., Barthel, S., Mercado, R., Baburin, I. A., ... Smit, B. Generating carbon schwarzites via zeolite-templating. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 201805062. **(2018)**
- [41] <https://spa.sciences-world.com/schwarzites-long-sought-carbon-structure-join>
- [42] Nishihara, H., and Kyotani, T. Templated nanocarbons for energy storage. *Adv. Mater.* 24, 4473–4498. **(2012)**
- [43] Hammes-Schiffer, S. A conundrum for density functional theory. *Science*, 255(6320), 28-29. **(2017)**
- [44] S.Hynek, W. Fuller y J. Bentley, *Int. J. Hydrogen Energy*, 22, No. 6 pp. 601, **(1997)**
- [45] Pña-Sánchez de Rivera, D. Deducción de distribuciones: el método de Montecarlo, en *Fundamentos de Estadística*. Madrid: Alianza Editorial. ISBN 84-206-8696-4. **(2001)**

- [46] Cabria Álvaro, I. Modeling and Simulations in Science: How to Write Code for Monte Carlo Simulations, Department of Theoretical Physics University of Valladolid, Valladolid. Documento no publicado.
- [47] <http://numerentur.org/cadenas-de-markov/>
- [48] Cabria Álvaro, I., Simulaciones de Montecarlo del almacenamiento de hidrógeno en nanoporos., Departamento de Física Teórica, Atómica y Óptica, Universidad de Valladolid. Documento no publicado.
- [49] Lennard-Jones, J. E., On the Determination of Molecular Fields, Proc. R.Soc. Lond. A, 106, 463-477. **(1924)**
- [50] Duque Vega, P.R., and García-Fadrique, J. Van der Waals, más que una ecuación cúbica de estado. Educación Química, 26(3), 187-194. **(2015)**
- [51] Straumann, N., Wolfgang Pauli and modern physics. Space Science Reviews, 148(1-4). (pp.25–36). **(2009)**
- [52] Good, Robert J. New Combining Rule for Intermolecular Distances in Intermolecular Potential Functions. The Journal of Chemical Physics. 53 (2): 540. **(1970)**.
- [53] Soave, G., Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state, Chem. Eng. Sci., 27, 1197-1203. **(1972)**
- [54] Delgado, J. G., Notas de Termodinámica Química: Ecuación de estado, Universidad de Los Andes, Venezuela. **(2017)**
- [55] Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. <http://www.jmol.org/>. Version 13.0. Accessed on September 22 2019.
- [56] Becher, M., Haluska, M., Hirscher, M., Quintel, A., Skakalova, V., Dettlaff-Weglikovska, U., ... Bernier, P. Hydrogen storage in carbon nanotubes. Comptes Rendus Physique, 4(9), 1055-1062 **(2003)**
- [57] Tian T, Zeng Z, Vulpe D, Casco ME, Divitini G, Midgley PA, et al. A sol-gel monolithic metal-organic framework with enhanced methane uptake. Nat Mater;17(2):174e9. **(2018)**
- [58] Jorda-Beneyto, M., Lozano-Castello, D., Suárez-García, F., Cazorla-Amoros, D., Linares-Solano, A. Advanced activated carbon monoliths and activated carbons for hydrogen storage. Microporous Mesoporous Mater 2008;112(1e3):235e42. **(2008)**