



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

Trabajo de Fin de Grado

26 de febrero de 2021

Grado en Física

**El vehículo de hidrógeno.
Simulaciones de Monte Carlo-Metrópolis del
almacenamiento de hidrógeno en IRMOF-8**

Autor: David Pérez Martínez

Tutor: Iván Cabria Álvaro

Abstract

In this end-of-degree thesis, the study, analysis and implementation of MOFs (Metal-Organic Frameworks) will be developed, regarding Hydrogen storing.

Hydrogen storing is key in the Hydrogen economy, which looks forward to a transition into an environmentally friendlier world. The overview of the actual situation of Hydrogen and its future applications will be given.

Due to their big specific surfaces, their low densities and versatility, the MOFs present themselves as materials capable of improving the gravimetric capacities and volumetric densities of Hydrogen. The goal is to reduce the high pressure needed for compression storing, rendering the process more efficiency. Specifically, the study will focus on IRMOF-8, a derivative of MOF-5 (or IRMOF-1) with formula $Zn_4O(ndc)_3$ cubic structure, net parameter of 30.0915 Å, and volume of unitary cell 27248 Å³ [1].

Simulations of Monte Carlo-Metropolis will be used, in order to calculate the gravimetric capacities and volumetric densities of the stored Hydrogen molecules. The temperature of the simulations will be 77K and a sweep from 0 to 10 Mpa will be done. The set used will be the great canonical, in which the chemical potential, temperature and volume remain constant. Particles are taken in and out, expecting to reach thermodynamic balance.

The simulations will be done on IRMOF-8 with and without interpenetration. Conclusions will be extracted regarding how it affects the extra adsorbent material in Hydrogen storing. The results will be collated with the ones obtained experimentally [2]. In the article [3], possible reasons concerning why IRMOF-8's gravimetric capacity is less than expected will be discussed. Based on this article and the information obtained from simulations, an hypothesis will be formalized about the gravimetric capacities of Hydrogen in IRMOF-8. The gravimetric capacities of Hydrogen in IRMOF-8 and MOF-5 will be compared, due to them being MOFs with similar topology. Therefore, analyzing how the net parameter and the cell volume affects the gravimetric capacity.

The potential used in the simulations is the Lennard-Jones one. The potential energy will be represented in the z axis of the cell, next to the histogram position of the Hydrogen molecules, which take the z axis as reference. With this graphics we will discuss how the interpenetration affected them.

Resumen

En este trabajo de fin de grado se desarrollará el estudio, análisis e implementación de los MOFs (Metal–Organic Frameworks), para el almacenamiento del hidrógeno.

El almacenamiento del hidrógeno es un punto clave en la economía del hidrógeno, que tiene como objetivo llevar a cabo una transición hacia un mundo más respetuoso con el medio ambiente. Se realizará un repaso de la situación actual del hidrógeno y de sus futuras aplicaciones.

Por sus grandes superficies específicas, sus bajas densidades y su versatilidad, los MOFs, se presentan como materiales que pueden mejorar las capacidades gravimétricas y densidades volumétricas del hidrógeno. La finalidad es reducir las altas presiones necesarias para almacenarlo por compresión, para que el proceso sea más eficiente. Concretamente se va a estudiar el IRMOF-8, un derivado del MOF-5 (o IRMOF-1) con fórmula $Zn_4O(ndc)_3$, estructura cúbica, parámetro de red de 30.0915 Å y volumen de celda unitaria 27248 Å³ [1].

Se va a trabajar con simulaciones de Monte Carlo-Metrópolis, para calcular las capacidades gravimétricas y densidades volumétricas de las moléculas de hidrógeno almacenadas. La temperatura de las simulaciones será de 77 K y se va a hacer un barrido de 0 a 10 MPa. El conjunto usado es el gran canónico, en el que el potencial químico, la temperatura y el volumen permanecen constantes. Se añaden, quitan y mueven moléculas de hidrógeno buscando alcanzar el equilibrio termodinámico.

Las simulaciones se van a realizar para el IRMOF-8 sin interpenetrado e IRMOF-8 con interpenetrado. Se extraerán conclusiones de como afecta la cantidad extra de material adsorbente al almacenamiento de hidrógeno. Los resultados se cotejarán con los obtenidos experimentalmente [2]. En el artículo [3] se discuten posibles razones por las que el IRMOF-8 tiene menor capacidad gravimétrica de la esperada; en base a este artículo y a la información que nos aportan las simulaciones, se va a formalizar una hipótesis sobre los resultados experimentales de la capacidad gravimétrica del hidrógeno en el IRMOF-8. Se van a comparar las capacidades gravimétricas del hidrógeno en el IRMOF-8 y en el MOF-5, por ser dos MOFs con topología similar, y así analizar cómo afecta el parámetro de red, y el volumen de la celda a la capacidad gravimétrica.

El potencial utilizado en las simulaciones es el potencial de Lennard-Jones. Se va a representar la energía potencial en el eje z de la celda, junto con

el histograma de las posiciones de las moléculas de hidrógeno almacenadas tomando como referencia el eje z. Con estos gráficos vamos a discutir como les ha afectado el interpenetrado.

Índice

Hidrógeno

Introducción a la economía del hidrógeno	7
Métodos de producción	9
2.1 Producción de hidrógeno por electrólisis del agua	12
2.2 Producción de hidrógeno utilizando gas natural	12
Mercados del hidrógeno	13
Almacenamiento del hidrógeno	15
4.1 Hidrógeno en estado gaseoso	16
4.2 Hidrógeno en estado líquido	17
4.3 Hidrógeno adsorbido y absorbido	18
4.3.1 Fisisorción o adsorción física	19
4.3.2 Quimisorción o adsorción química	20
Pila de combustible y coche de hidrógeno	21
5.1 Pila de combustible de hidrógeno	21
5.2 Coche de hidrógeno	22
5.2.1 Potencia del coche de hidrógeno	24
Metal-organic frameworks	25
6.1 El IRMOF-8	27
6.1.1 El IRMOF-8 interpenetrado	28
6.1.2 Estructura de la celda de IRMOF-8 con Jmol	29
6.2 Almacenamiento de hidrógeno en MOFs	30

Monte Carlo-Metrópolis

El Método de Monte Carlo-Metrópolis	35
7.1 Aleatoriedad de los números	36

7.2	Algoritmo de Metrópolis	37
7.2.1	Criterio de Metrópolis para el conjunto canónico	38
7.2.2	Criterio de Metrópolis para el conjunto gran canónico	38
	Magnitudes más importantes de la simulación	40
8.1	Valor de salto y número de iteraciones	40
8.2	Correcciones cuánticas	41
8.3	Probabilidad de mover moléculas	41
8.4	Energía potencial	41
8.5	Ecuación de estado	42
8.6	Potencial químico	43
	Cálculo de la capacidad en exceso	45
	Guía del fichero input de las simulaciones	46

Análisis de resultados

	Análisis de resultados	49
11.1	Resultados experimentales del almacenamiento de hidrógeno en el IRMOF-8	49
11.2	Resultados de las simulaciones del almacenamiento de hidrógeno en el IRMOF-8	51
11.3	Potencial y distribución del hidrógeno en el IRMOF-8	56
	Conclusiones	59
	Bibliografía	63

Hidrógeno

1. Introducción a la economía del hidrógeno

Desde la revolución industrial, a nivel mundial, se ha construido un modelo de estructura económica basada en la energía. Hasta ese momento, el uso de fuentes de energía se reducía a la combustión de fuentes como el aceite para generar fuego. Aprender a manejar los diferentes tipos de energía ha ocasionado en apenas dos siglos un cambio drástico en la manera de vivir de las personas. Ha permitido la revolución tecnológica, y en gran medida el desarrollo de campos como la medicina, la educación, los transportes, etc., todo ello ha contribuido a una mejora en la calidad de vida.

La problemática surge cuando la energía se utiliza de una manera no sostenible. Hasta la actualidad, se ha abusado de las fuentes de energía fósiles. Este tipo de fuentes no son renovables y tienen un impacto negativo en el medio ambiente, porque generan gases tóxicos y de efecto invernadero. Los avances industriales, científicos y económicos están ligados a un mayor consumo de energía. Aumentar más la dependencia de las fuentes de energía fósiles, no sería viable, tampoco mantener los niveles actuales. Por todo ello, es imprescindible avanzar en el desarrollo de fuentes de energía renovables, respetuosas con el medio ambiente.

En este contexto, el hidrógeno se presenta como una manera ecológica de almacenar y transportar energía. El hidrógeno no es una fuente de energía, no se encuentra libre en la naturaleza. Es necesario producir hidrógeno con energía, proveniente de fuentes fósiles, químicas, renovable, etc.

Como vector de energía, el hidrógeno tiene un gran potencial en el sector de los transportes. Este sector es uno de los que mayor impacto ambiental tiene en el planeta. Los coches, las furgonetas, los camiones y los autobuses producen más del 70 % de las emisiones totales de gases de efecto invernadero procedentes del transporte, según la Agencia Europea de Medio Ambiente [4]. En los transportes terrestres, el hidrógeno puede tener una gran implicación;

es una alternativa a los combustibles de los vehículos de combustión o a las grandes baterías que portan los coches eléctricos.

En el avance hacia un mundo sostenible, con fuentes de energía limpia, que garanticen el futuro de nuestro planeta sin interrumpir el desarrollo de la sociedad y la economía, el hidrógeno puede tener un papel fundamental como forma de transporte cero emisiones. En esta tesitura, desarrollar sistemas de almacenamiento de hidrógeno seguros, eficientes, con alta concentración de hidrógeno, con capacidad de suministrar energía cuando se requiera y con costes competitivos es un reto mayor para la economía del hidrógeno.

2. Métodos de producción

En este capítulo se va a hacer una clasificación de los diferentes métodos de producción del hidrógeno. Se analizará la cantidad de CO₂ generado en estos procesos, su evolución en los últimos años y las previsiones para los próximos años.

La producción de hidrógeno se ha mantenido constante desde 2015 hasta 2019 en las 0.36 Mt/y (Megatoneladas anuales), pero tiene una enorme previsión de crecimiento en la próxima década:

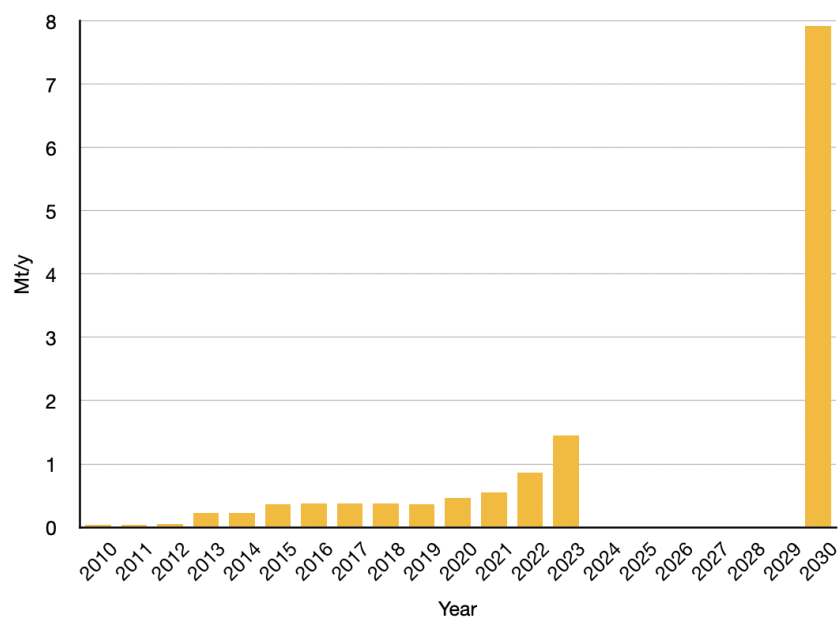


Figura 2.1: Producción anual de hidrógeno hasta 2019 y previsión a partir de 2020 [5].

Hay un gran abanico de procesos para generar hidrógeno a través de recursos como gas natural, carbón, energía nuclear, energía eólica o energía solar. El hidrógeno se clasifica por colores según el CO₂ generado en su producción en verde, azul, gris, marrón y amarillo.

En la siguiente tabla se clasifican los diferentes tipos de hidrógeno según el CO₂ generaro en el proceso de producción:

La clasificación se basa en el CO ₂ generado en los procesos de producción del hidrógeno.		
Verde	Producido por electrólisis del agua y utilizando energía procedente de fuentes limpias.	Se utiliza cuando el precio de la electricidad es muy bajo. Escasa utilización.
Azul	Producido por reformado con vapor y aplicando la técnica CCS (carbon capture and storage, captura y almacenamiento del carbón). Se utiliza gas natural o biomasa. El CO ₂ emitido a la atmósfera por este método no es excesivo.	En desarrollo. La técnica está probada; requiere de investigación para ampliarla a tamaños industriales.
Grís	Producido por reformado con vapor y gas natural, sin la técnica CCS. Gran cantidad de CO ₂ generado.	La mayor parte de la producción.
Marrón	Producido por gasificación de carbón. Genera gran cantidad de gases de efecto invernadero.	Junto con el gris es el más frecuentes.
Amarillo	Producido por electrólisis del agua, mediante energía nuclear. Pese a no producir CO ₂ directamente, no se le puede considerar limpio por los desechos radiactivos.	Unido al verde, no superan el 4% de la producción total.

Tabla 2.1: Clasificación del hidrógeno según método de producción [6].

La siguiente gráfica muestra el peso de cada método en la producción total:

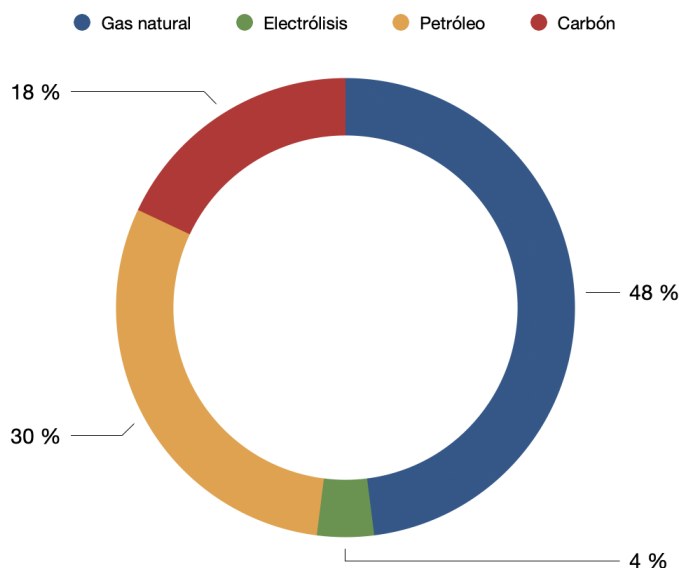


Figura 2.2: Métodos de producción de hidrógeno más usados en 2007 [7].

Aunque los datos de esta gráfica son de 2007 la producción de hidrógeno verde sigue siendo mínima. El gas natural y el carbón son las principales fuentes según la IRENA (Agencia Internacional de las Energías Renovables). Las emisiones de CO₂ resultantes de la producción de hidrógeno gris y marrón equivalen a las de toda Indonesia y Reino Unido juntas [8].

El principal obstáculo del hidrógeno verde es su precio poco competitivo. Su precio actualmente está entre 3.5 y 5 €/kg y el del gris es de 1.5 €/kg, según los datos de la IEA (International Energy Agency) [9]. Los costes de producción son la causa de que el hidrógeno gris sea el más producido. Según la empresa IHS Markit, el precio del hidrógeno verde se ha reducido en un 50 % desde 2015 y cree que, debido a la fuerte inversión que se está realizando en energías renovables, se equipare al precio del hidrógeno gris en el 2030. La Comisión Europea concuerda con este objetivo [10]. Planea que con el desarrollo previsto de la energía solar y eólica, en 2030 el precio de producción del hidrógeno verde se sitúe entre 1 y 2 €/kg.

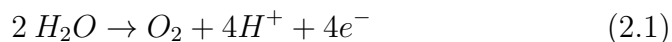
A continuación se desarrolla una breve explicación de la producción de hidrógeno por electrólisis del agua y por gas natural:

2.1 Producción de hidrógeno por electrólisis del agua

La electrólisis consiste en descomponer un elemento químico en otros más simples mediante una corriente eléctrica. El agua tiene carga neutra, por ello, para que la hidrólisis se produzca no puede estar en estado puro; tiene que contener iones para conducir la electricidad.

En el proceso de producción ocurren dos reacciones, una en el ánodo y otra en el cátodo:

- En el ánodo, dos moléculas de agua se separan en una molécula de oxígeno, cuatro iones de hidrógeno y cuatro electrones:



- En el cátodo, los iones de hidrógeno se unen a los electrones formando dos moléculas de hidrógeno:



- En conjunto, dos moléculas de agua generan dos moléculas de hidrógeno y una de oxígeno:



2.2 Producción de hidrógeno utilizando gas natural

El reformado del gas natural por vapor de agua es el proceso más común en la producción de hidrógeno. Consiste en reaccionar el metano del gas natural con vapor de agua a altas temperaturas. A continuación se presenta la reacción química:



Por cada molécula de metano que reacciona con dos moléculas de agua se obtienen cuatro moléculas de hidrógeno y una de dióxido de carbono.

3. Mercados del hidrógeno

El mercado del hidrógeno movió 135.500 millones de dólares en 2018 y tiene una clara tendencia alcista [6]. Vamos a introducir los sectores que utilizan el hidrógeno producido actualmente, y profundizaremos en las posibles aplicaciones que tiene el hidrógeno en la próxima década.

La demanda actual del hidrógeno se divide en hidrógeno puro (60 %) y combustibles basados en el hidrógeno (40 %). La mayor parte se utiliza como un agente químico, en el refinado del petróleo y en la producción de fertilizantes. Según la IEA, las industrias en las que se distribuye la producción de hidrogeno son: Refinado de petróleo (33 %), producción de amoníaco (27 %), producción de metanol (11 %) y producción de acero (3 %).

La siguiente gráfica representa la evolución de la demanda de hidrógeno en los últimos cincuenta años y la proporción correspondiente a cada industria. Las siglas DRI (Direct reduced iron, reducción directa del hierro) hacen referencia a la producción de acero mediante la reducción directa del hierro.

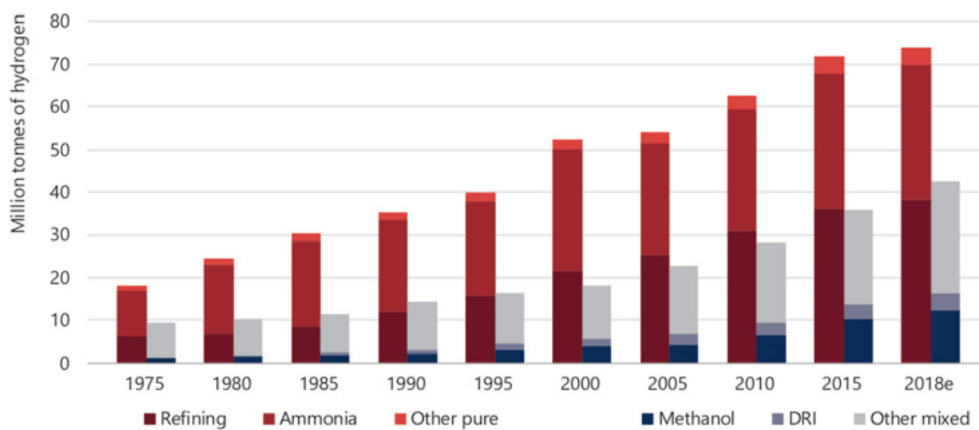


Figura 3.1: Evolución de la demanda de hidrógeno [6].

En la próxima década se prevé que el hidrógeno penetre en nuevos sectores de gran tamaño. A continuación se describen posibles aplicaciones del hidrógeno en cada sector [11]:

- **Transporte terrestre:** A través de las pilas de combustible de hidrógeno, sería una vía de descarbonización de uno de los sectores con mayor impacto en el medio ambiente. Presenta ventajas frente a las baterías de los coches eléctricos, sobretodo en el transporte pesado. Se tratará más profundamente en el capítulo 5.
- **Transporte marítimo y aéreo:** En el transporte marítimo se pueden reducir los gases de efecto invernadero generados aplicando sistemas basados en el hidrógeno, por ejemplo, a las flotas de barcos y a los conglomerados de grúas y maquinarias que operan en los puertos. En la aviación se trabaja en el desarrollo de combustibles derivados del hidrógeno, que apenas requerirían de inversión en reformar las infraestructuras de los aeropuertos y de los sistemas de repostaje.
- **Edificios:** Un tercio de la energía mundial se consume en los edificios, la mayoría en calefacción. El hidrógeno se podría distribuir y utilizar a través de las infraestructuras del gas natural y abastecer a los sistemas de calefacción en periodos fríos con altos consumos de energía.
- **Industrias con uso intensivo de energía:** Aunque el uso del hidrógeno está implementado, es a pequeña escala. El hidrógeno se puede utilizar para producir calor para hornos de altas temperaturas como sustituto del carbón y del gas natural. Actualmente estos procesos son responsables de las emisiones de grandes cantidades de dióxido de carbono ($> 3 \%$).
- **Generación y almacenado de energía:** El amoníaco producido a partir del hidrógeno puede cocerse en centrales eléctricas de carbón para reducir las emisiones. Por otro lado, en la próxima década se espera que las plantas de electrólisis puedan reducir los picos de electricidad. Los países con gran capacidad de producción de energía renovable podrán almacenar el exceso de periodos estacionarios en combustibles derivados del hidrógeno como el amoníaco, que tiene altísima densidad energética. La energía consumida anualmente por una ciudad de tamaño medio (150 GWh) puede ser almacenada en un tanque de amoníaco líquido de 50 m x 30 m.

4. Almacenamiento del hidrógeno

El poder calorífico (cantidad de energía por kilogramo) y la densidad de energía son dos características muy importantes en el almacenamiento de combustibles. Determinan el volumen o la masa de combustible necesario para generar una cantidad de energía. A continuación, vamos a comparar el poder calorífico y la densidad de energía del hidrógeno y de la gasolina [12]:

- **Poder calorífico:** El hidrógeno tiene un poder calorífico de entre 120 y 140 MJ/kg, mucho mayor que la gasolina que tiene 44 MJ/kg.
- **Densidad de energía:** El hidrógeno tiene una densidad de energía de 0.01 MJ/L a temperatura ambiente y una atmósfera de presión. Es pequeña en comparación con la gasolina que tiene 35 MJ/L bajo las mismas condiciones.

La densidad de energía del hidrógeno complica su almacenamiento, requiere de grandes depósitos, presiones muy elevadas o temperaturas criogénicas. Es vital desarrollar sistemas de almacenamiento que permitan almacenar grandes cantidades de hidrógeno en un espacio compacto, como el depósito de los coches, y además que sean métodos seguros y eficientes para poder implementarse en masa en el sector automovilístico.

En la siguiente figura se dibuja el diagrama de fases del hidrógeno:

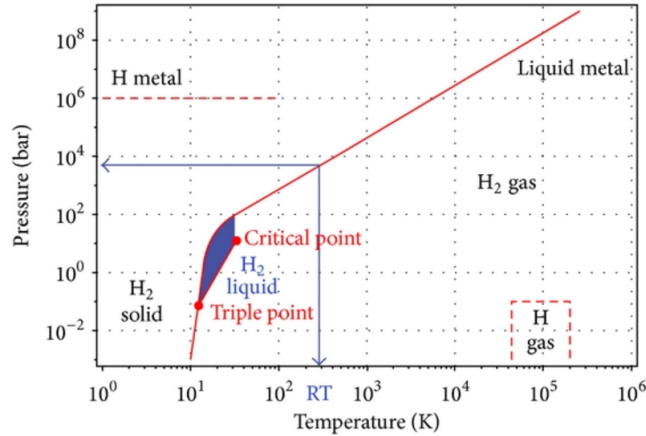


Figura 4.1: Diagrama de fases del hidrógeno [13].

Exceptuando temperaturas inferiores a 50 K y presiones muy elevadas (figura 4.1) el hidrógeno se presenta en estado gaseoso o como un fluido supercrítico. A parte de almacenarse en estado gaseoso, también hay métodos de almacenamiento en estado líquido, pese a suponer un gran gasto energético mantenerlo a temperaturas tan bajas. Otro método muy interesante para almacenar hidrógeno es la adsorción en materiales porosos. Vamos a hacer un recorrido por los métodos de almacenamiento de hidrógeno más utilizados.

4.1 Hidrógeno en estado gaseoso

Para deducir el comportamiento del hidrógeno en estado gaseoso vamos a hacer uso de la ecuación de Van der Waals para gases reales:

$$\left[P + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right] \left(\frac{V}{n} - b \right) = RT \quad (4.1)$$

Las constantes a y b son valores propios de cada gas.

La ecuación de Van der Waals para gases reales se puede tomar como referencia para el hidrógeno. Según dicha ecuación, la densidad de los gases reales aumenta a mayor presión y/o menor temperatura.

El hidrógeno se almacena en estado gaseoso en grandes cilindros a altas presiones, se conoce como almacenamiento por compresión. La manera de aumentar la densidad de hidrógeno por este método es incrementar la presión.

A una temperatura de 20 °C, el volumen para almacenar 1 kg de hidrógeno en función de la presión es:

Presión (MPa)	0.101325	200	350	700
Volumen (L)	11934	68.4	42.7	25.7

Tabla 4.1: Presión y volumen para almacenar 1 kg de hidrógeno a 20 °C [14].

El Toyota Mirai, un coche de pila de hidrógeno a la venta en 2021, según los datos técnicos tiene un depósito con capacidad para 4.7 kg a 700 bares (la versión de 2014) [15]. Con los datos de la tabla anterior sería necesario un depósito de 120.79 L suponiendo una temperatura de 20°C. El depósito real del coche es de 122 L, lo cual corrobora los cálculos. Este coche tiene una autonomía de 850 kilómetros bajo el ciclo WLTP (Worldwide Harmonized Light-Duty Vehicles Test Procedure o Procedimiento Mundial Armonizado para Ensayos de Vehículos Ligeros). El ciclo WLTP también se usa para medir la autonomía de los coches eléctricos. En el cálculo de la autonomía sólo se usa el hidrógeno utilizable. A partir de aproximadamente 5 bares no se extrae más hidrógeno, por lo que la cantidad utilizable es la diferencia de hidrógeno almacenado entre 700 bares y 5 bares.

Estas capacidades del Toyota Mirai son extraordinarias comparadas con las capacidades de generaciones de coches de pila de hidrógeno anteriores con presiones de 200 o 350 bares. No obstante, las capacidades del Toyota Mirai se han conseguido usando unos depósitos con un gran volumen y a presiones muy elevadas. Su depósito está compuesto de tres capas:

- (a) Plástico a base de nylon con una baja permeabilidad al hidrógeno.
- (b) Resina epoxy con fibra de carbono que da la rigidez estructural al depósito.
- (c) Coraza externa fabricada con un material compuesto a base de fibra de vidrio para proteger al depósito de posibles abrasiones [14].

Una desventaja de este sistema de almacenamiento es el coste energético y económico de repostar y almacenar a presiones tan elevadas.

4.2 Hidrógeno en estado líquido

Este tipo de almacenamiento requiere de temperaturas criogénicas. El hidrógeno condensa a una temperatura alrededor de 20 K a presión de una

atmósfera. Sí que tiene aplicación para almacenar grandes cantidades de hidrógeno en depósitos, pero es poco práctico para el sector automovilístico. Los depósitos tienen que estar muy bien aislados para conservar la temperatura. Aun así, no es viable para largos períodos de tiempo por los costes de mantener las temperaturas criogénicas.

4.3 Hidrógeno adsorbido y absorbido

Algunos materiales se usan para almacenar hidrógeno en estado gaseoso en su superficie o estructura. Estos materiales, por ejemplo, pueden ser metales y aleaciones que en contacto con el hidrógeno formen hidruros metálicos, o materiales sólidos porosos como zeolitas, carbon activado, MOFs, etc.

A continuación vamos a concretar los conceptos de absorción y adsorción:

- **Absorción:** proceso en el cual las moléculas de hidrógeno son integradas en el volumen del material absorbente. Es un proceso volumétrico.
- **Adsorción:** proceso en el cual las moléculas del gas se adhieren en la superficie del material adsorbente. Puede ser física o química y es un proceso superficial. Puede darse tanto en superficies interiores como exteriores.

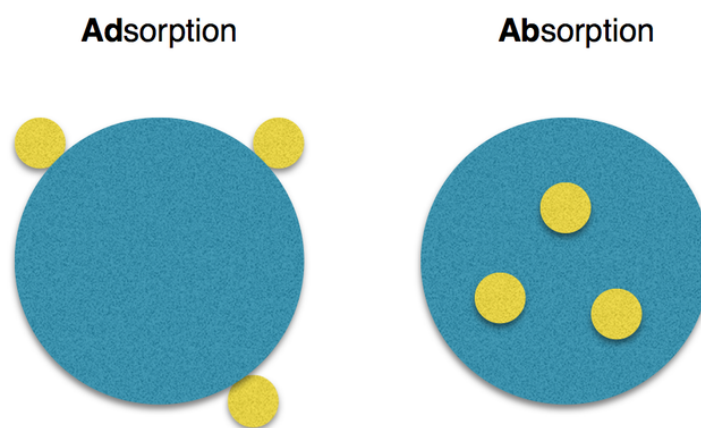


Figura 4.2: Adsorción y absorción [16].

En esta sección vamos a profundizar en la adsorción. Existen dos tipos de adsorción: por fisisorción y por quimisorción. La fisisorción es el tipo de almacenamiento de hidrógeno que se produce en los MOFs [17].

4.3.1 Fisisorción o adsorción física

En este tipo de adsorción, las moléculas de hidrogeno se adhieren por las fuerzas de Van der Waals. Es un tipo de interacción débil, por lo que es fácilmente reversible. En este caso, las moléculas de hidrogeno no se disocian ni pierden su identidad. Los valores de la entalpía son bajos (20 - 40 kJ/mol) [17]. En la adsorción de gases en sólidos, el grado de adsorción aumenta con la presión y también aumenta con la cantidad de superficie de material adsorbente.

Durante la adsorción el volumen de gas disminuye y la temperatura aumenta por la liberación de calor. A altas presiones y bajas temperaturas se favorece la adsorción y a bajas presiones y altas temperaturas la desorción. Con temperaturas altas, los enlaces entre adsorbato y adsorbente se debilitan y se produce la desorción.

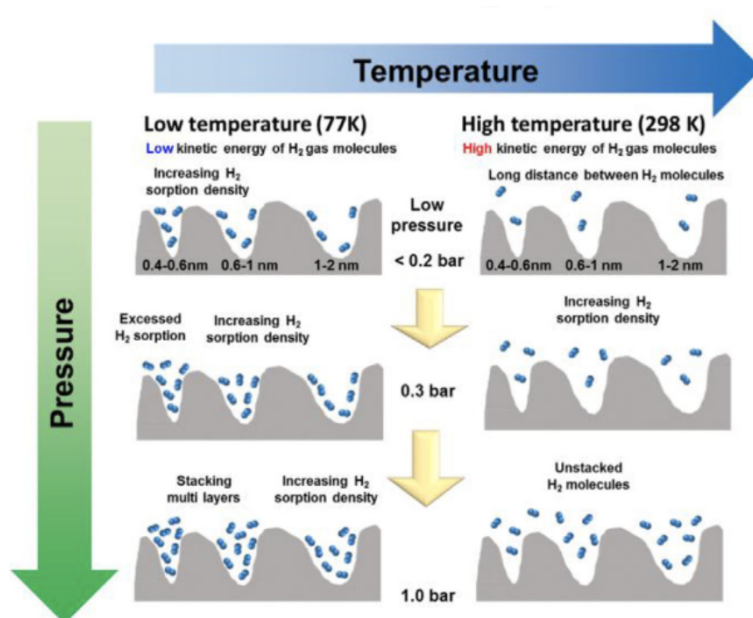


Figura 4.3: Efecto de la presión y temperatura en la adsorción de hidrógeno [18].

4.3.2 Quimisorción o adsorción química

En este tipo de adsorción, el hidrógeno está fuertemente ligado a la superficie de los poros. Se trata de una interacción fuerte. Los valores de la entalpía son más altos que en la fisisorción (80 - 240 kJ/mol) [17]. Son elevados porque implica la formación de enlaces químicos. La molécula de hidrógeno se disocia y los átomos de hidrógeno se enlazan químicamente con los átomos de la superficie de los poros. Es un tipo de adsorción muy específica porque debe de haber alguna posibilidad de unión química entre adsorbente y adsorbato.

Aunque sea un proceso exotérmico no ocurre a temperaturas muy bajas debido a la barrera de la energía cinética. Con el aumento de la temperatura crece la adsorción hasta un límite donde empieza a decaer. Puede darse el caso de que una fisisorción a bajas temperaturas pase a quimisorción al aumentar la temperatura. A temperaturas altas, si la entalpía de reacción es baja, puede darse la desorción como en la fisisorción. Las presiones muy altas, las altas temperaturas y una mayor superficie adsorbente favorecen la quimisorción.

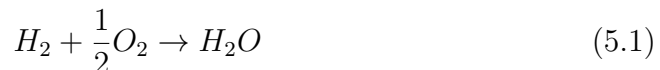
5. Pila de combustible y coche de hidrógeno

En los capítulos anteriores hemos tratado cómo producir y almacenar el hidrógeno. Este capítulo está dedicado a exponer como convertir el hidrógeno en energía eléctrica a través de pilas de combustible y así completar el ciclo. También vamos a desarrollar el funcionamiento de los coches de pila de combustible de hidrógeno.

El coche de hidrógeno es una vía de descarbonización del transporte terrestre. Tiene un funcionamiento similar al del coche eléctrico: Se suministra electricidad a un motor eléctrico que produce el movimiento del coche. La principal diferencia es que en el coche eléctrico la electricidad proviene de una batería (generalmente de litio), y en el coche de hidrógeno proviene de una pila de combustible. Siendo rigurosos el coche de hidrógeno también tiene una batería más pequeña que tiene un papel auxiliar: Sirve para reforzar la potencia de la pila durante la aceleración.

5.1 Pila de combustible de hidrógeno

La pila de combustible es un dispositivo electroquímico que transforma energía química en energía eléctrica. Está formada por electrodos (ánodo y cátodo), un electrolito y placas bipolares. El funcionamiento de la pila de combustible de hidrógeno es el proceso inverso a la electrólisis del agua:



A continuación se explica cada fase del proceso [19]:

- En primer lugar se separa la molécula de hidrógeno en dos protones y dos electrones mediante una superficie catalítica por oxidación.



- El electrolito permite el paso de los protones. Los electrones al no poder pasar son forzados a recorrer un circuito que conduce al cátodo, creando una corriente eléctrica.
- En el cátodo entra el oxígeno y se junta con los protones y los electrones, produciendo agua y calor.

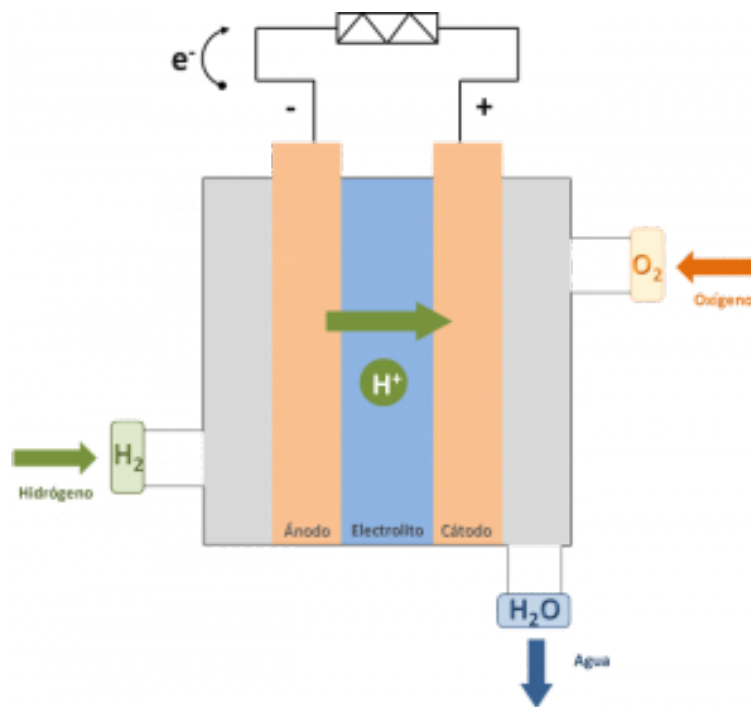
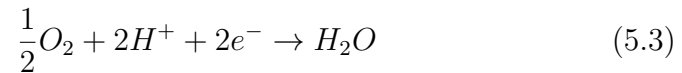


Figura 5.1: Esquema de una pila de combustible de hidrógeno [20].

5.2 Coche de hidrógeno

Como se ha mencionado anteriormente, el funcionamiento consiste en un depósito que suministra hidrógeno a una pila de combustible. A su vez, la pila de combustible produce electricidad y alimenta al motor eléctrico del vehículo de hidrógeno.

Vamos a analizar los aspectos más importantes de cada elemento:

Explicación de la tecnología de pila de combustible

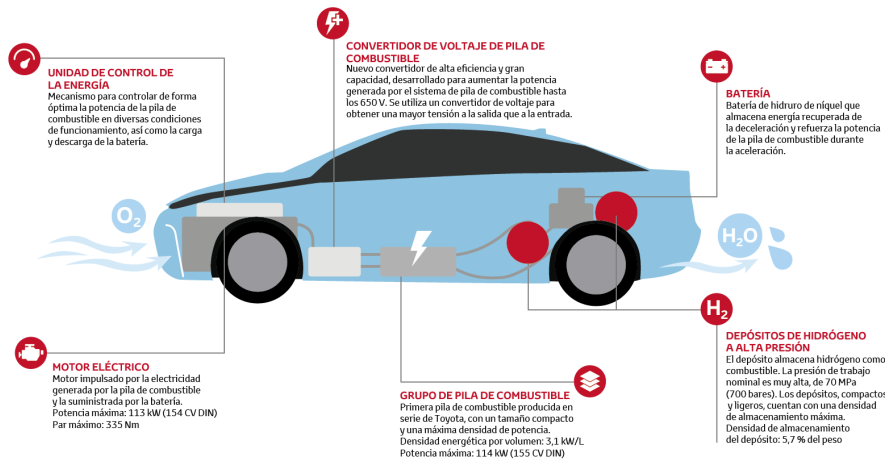


Figura 5.2: Esquema Toyota Mirai (2014) [21].

- **Depósito de hidrógeno:** es el componente al que está orientado el estudio de los MOFs de este trabajo de fin de grado. El objetivo es conseguir desarrollar materiales que sean capaces de almacenar el hidrógeno con altas densidades volumétricas y sin excederse en la masa del depósito. Un coche más pesado tiene menor autonomía con el mismo combustible.
- **Pila de combustible:** los puntos más importantes son la potencia con la que suministra la energía al motor eléctrico, el volumen que ocupa y la masa. Como en cualquier parte de un automóvil, reducir el volumen y la masa es beneficioso. La relación entre potencia y volumen se mide mediante la densidad energética por volumen. La eficiencia de convertir hidrógeno en electricidad es alrededor del 80 % [12].
- **Batería auxiliar:** la capacidad de esta batería no es tan importante como la potencia con la que suministra energía al motor.
- **Motor eléctrico:** tiene el mismo funcionamiento que el de un coche eléctrico. La eficiencia de convertir la electricidad en movimiento del coche ronda el 80 % [12].

En total, la eficiencia del coche de hidrógeno es del 64 %, frente al 20 % de un coche de gasolina. Un coche eléctrico tiene una eficiencia del 72 % [12].

5.2.1 Potencia del coche de hidrógeno

En los coches de hidrógeno, la potencia con la que la pila de combustible suministra la energía al motor es el factor más determinante en la potencia total del coche. La batería auxiliar también suministra una potencia adicional, pero solo en momentos puntuales. En los grupos de pilas de combustible, la potencia se aumenta añadiendo más pilas. Lo interesante es obtener una buena relación entre potencia y volumen ocupado por el conjunto de pilas de combustible. La densidad energética por volumen mide la relación entre potencia y volumen de las pilas de combustible (kW/L).

Para ver los estándares actuales del mercado en cuanto a pilas de combustible de los vehículos de hidrógeno vamos a utilizar como referencia los datos del nuevo Toyota Mirai (2020) [22]. La densidad energética por volumen del Toyota Mirai (2020) es de 5.4 kW/L y la potencia total es de 128 kW, que se traducen en 182 CV.

6. Metal–organic frameworks

En las últimas décadas se ha investigado en los materiales porosos por sus numerosas aplicaciones, tanto en la vida cotidiana como a nivel industrial. Entre los materiales porosos se encuentran los MOFs, las zeolitas, los carbones activados, etc. El IRMOF-8 (objeto de estudio de este trabajo de fin de grado) se clasifica dentro de los MOFs. En este capítulo vamos a profundizar en las características de los MOFs y en las particularidades del IRMOF-8.

Los MOFs (Metal–Organic Frameworks) son polímeros cristalinos con enorme porosidad (el 90 % del material está hueco), una superficie específica en torno a 6000 m²/g [23] y tienen un alto grado de variabilidad en sus componentes orgánicos e inorgánicos. Estas propiedades son interesantes para el almacenamiento de gases como el hidrógeno y el metano. También tienen aplicaciones en membranas, catálisis y en campos como la biomedicina; en concreto en la creación de imágenes del cuerpo humano.

La química orgánica e inorgánica suelen desarrollarse por separado, los MOFs son una muestra del potencial de mezclar las dos disciplinas. Los MOFs están formados por iones metálicos (SBU, unidad de construcción secundaria) unidos entre sí por ligandos orgánicos de una, dos o tres dimensiones [24].

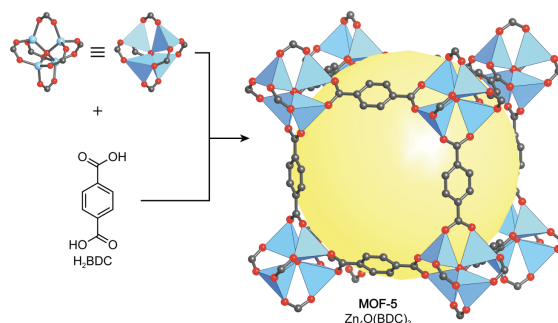


Figura 6.1: Estructura del MOF-5 [25].

Hasta el descubrimiento de los MOFs, las zeolitas eran usadas como materiales adsorbentes. Las zeolitas son minerales aluminosilicatos microporosos, con capacidad de hidratarse y deshidratarse de un modo reversible. Tienen gran presencia en la industria del petróleo como catalizadores. Los MOFs son materiales similares a las zeolitas, pero cuentan con algunas ventajas:

- Los MOFs tienen menor densidad que las zeolitas. El IRMOF-8 tiene una densidad de 0.744 kg/L [1].
- Los MOFs tienen una gran variabilidad en cuanto a tamaño y funcionalidad del poro. Por ejemplo, a partir del MOF-5 (o IRMOF-1) se desarrollaron otros 16 materiales conocidos como IRMOFs, con la misma topología pero diferentes tamaños y funcionalidades del poro.
- Los MOFs son flexibles a cambios de presión y temperatura a los que reaccionan cambiando el tamaño del poro.

Las siglas de IRMOF hacen referencia a “Isorecticular Metal–Organic Frameworks”. Como se mencionó anteriormente, los IRMOFs provienen del MOF-5 y la diferencia entre ellos son los enlaces orgánicos. Todos ellos están formados por grupos de octaedros Zn-O-C, unidos mediante diferentes enlaces orgánicos dependiendo del IRMOF. Los tamaños del poro de los IRMOFs varían entre 3.8 y 28.8 Å[1].

La siguiente figura contiene las estructuras de los IRMOFs. Las bolas amarillas representan el tamaño del poro:

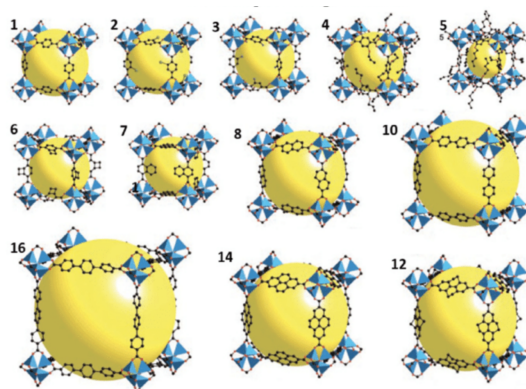


Figura 6.2: Estructura de los IRMOFs [26].

6.1 El IRMOF-8

El IRMOF-8 ha sido el material elegido para calcular su capacidad gravimétrica y densidad volumétrica de hidrógeno almacenado por el tamaño de sus poros. Este material destaca por tener una estructura cristalina amplia. Aparentemente debe mejorar la capacidad de almacenamiento de hidrógeno del MOF-5 [3].

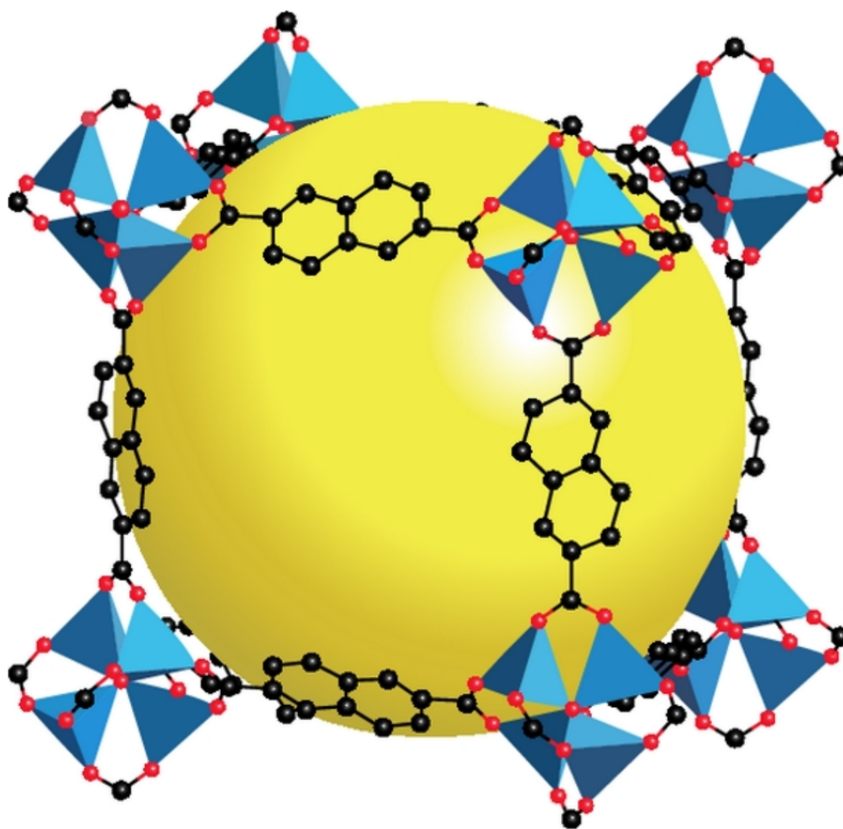


Figura 6.3: Estructura del IRMOF-8 [27].

El IRMOF-8 tiene una estructura cúbica construida a partir del enlace de grupos básicos de acetato de zinc y ligandos NDC (naphthalene-2,6-dicarboxylate). La fórmula del IRMOF-8 es $Zn_4O(NDC)_3$. El Zn_4O es el mismo SBU que constituye el resto de IRMOFs. La celda del IRMOF-8 tiene dimensiones de $30.0915 \text{ \AA} \times 30.0915 \text{ \AA} \times 30.0915 \text{ \AA}$, y un volumen total de 27248 \AA^3 . El volumen del MOF-5 es de 17237.5 \AA^3 , es más pequeño que el volumen del IRMOF-8 [1].

La siguiente gráfica muestra los resultados experimentales de la capacidad gravimétrica del IRMOF-8 a 77 K:

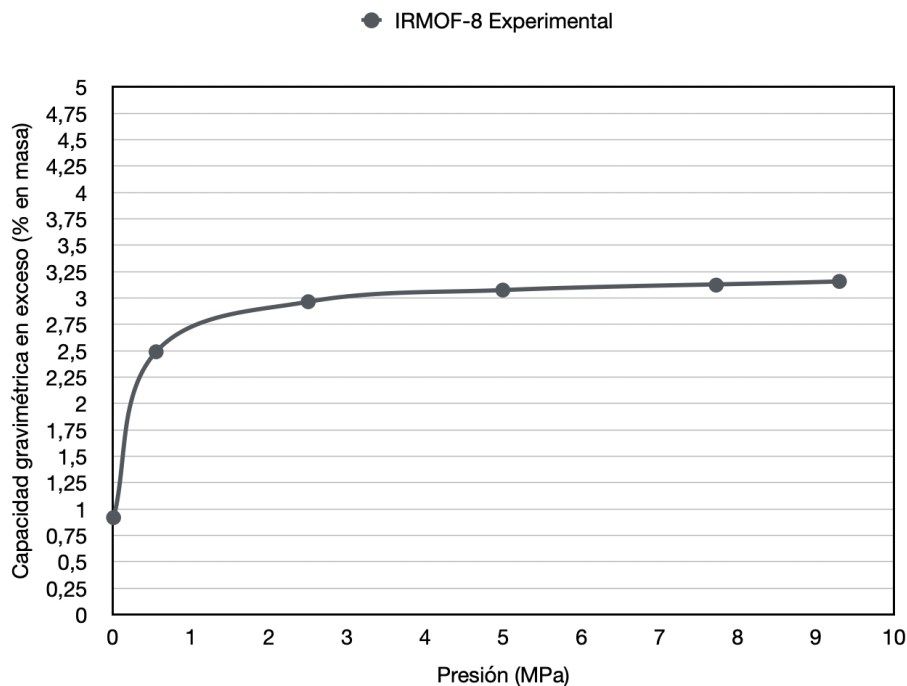


Figura 6.4: Capacidad gravimétrica experimental del IRMOF-8 a 77K [2].

6.1.1 El IRMOF-8 interpenetrado

Una característica estructural muy importante de los MOFs es el interpenetrado. El interpenetrado es un fenómeno en el que la estructura de un material se entrecruza físicamente con otra estructura, sin enlaces químicos. La estructura del IRMOF-8 se puede entrecruzar con otra estructura idéntica con una desviación de la mitad del parámetro de red en cada uno de los ejes, formando el IRMOF-8 interpenetrado (ver la figura 6.5). En el interpenetrado, la estructura original no experimenta cambios. Un material interpenetrado presenta mayor superficie específica y menor volumen libre en la celda.

El interpenetrado se suele producir cuando se amplía el ligando orgánico. Los MOFs que tienen un tamaño de celda grande pueden sintetizarse con interpenetrado, como por ejemplo el IRMOF-8. El interpenetrado es un

proceso difícil de controlar al sintetizar un material. En algunos casos, tras sintetizar un MOF, se desconoce si tiene interpenetrado [3].

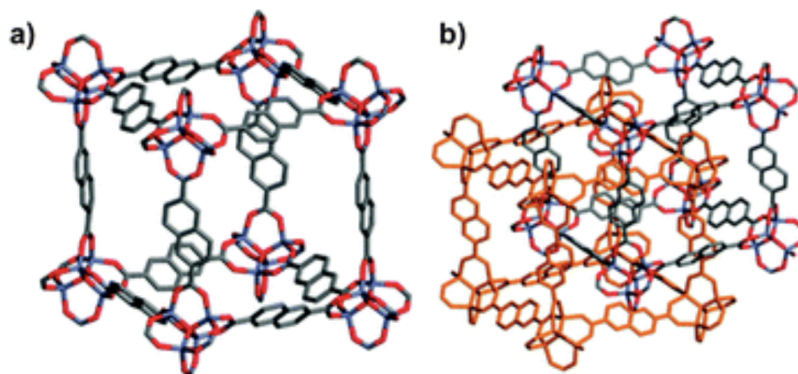


Figura 6.5: a) IRMOF-8 sin interpenetrar. b) IRMOF-8 interpenetrado [3].

6.1.2 Estructura de la celda de IRMOF-8 con Jmol

Jmol es un visor de código de estructuras químicas en 3D [28]. Se ha utilizado para representar los átomos de la estructura del IRMOF-8 y las moléculas de hidrógeno contenidas en su interior. Hemos dibujado en las figuras 6.6 y 6.7 las celdas de las simulaciones con las moléculas de hidrógeno en sus posiciones iniciales en Jmol.

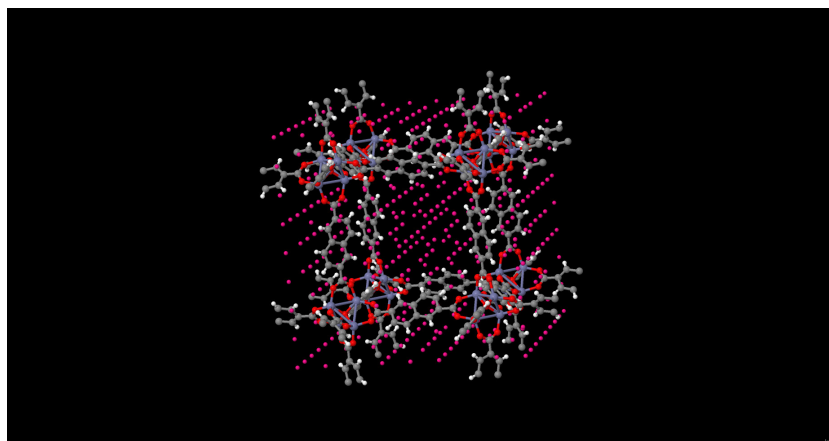


Figura 6.6: Representación de la celdad del IRMOF-8 sin interpenetrado en Jmol.

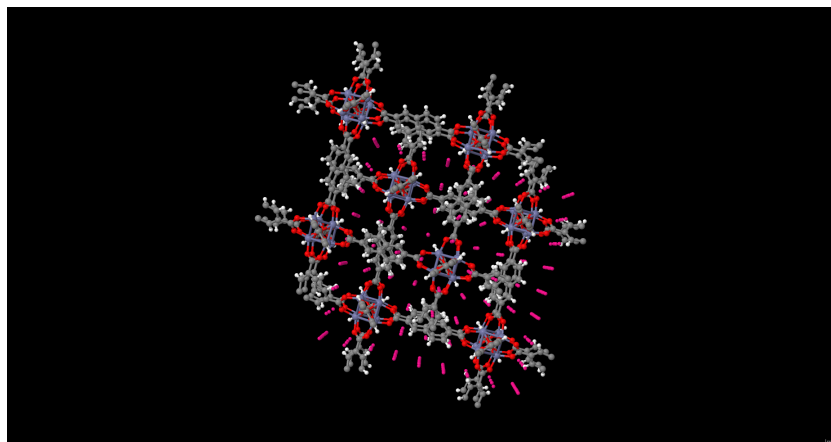


Figura 6.7: Representación de la celdad del IRMOF-8 interpenetrado en Jmol.

6.2 Almacenamiento de hidrógeno en MOFs

Los MOFs tienen dos maneras de almacenar hidrógeno: por compresión y por fisisorción. Ambos procesos se explicaron en el capítulo 4. El almacenamiento por compresión es un proceso volumétrico. La fisisorción es un tipo de adsorción y es un proceso superficial.

Las moléculas almacenadas en fase comprimida son aquellas que se almacenarían en cualquier volumen libre, no interactúan con los poros. A la misma presión y temperatura, la variación de la cantidad de hidrógeno almacenado entre diferentes depósitos es el espacio libre que deje el material.

En la fisisorción, las moléculas de hidrógeno se unen a las moléculas de material adsorbente por fuerzas de Van der Waals. A su vez, a esta primera capa de moléculas de hidrógeno se le adhieren más moléculas de hidrógeno por el solapamiento del potencial. Estas fuerzas son débiles y se ocasionan por interacciones de tipo “dipolo - dipolo inducido” y “dipolo inducido - dipolo inducido”. De esta forma se generan cerca del material adsorbente zonas donde la concentración de moléculas de hidrógeno es mayor.

La capacidad gravimétrica y la densidad volumétrica son dos magnitudes que miden el almacenamiento de hidrógeno y son las principales magnitudes que vamos a estudiar en las simulaciones. A continuación se definen las fórmulas de la capacidad gravimétrica y de la densidad volumétrica. Las unidades son respectivamente % en masa y kg/L.

$$gc(wt\%) = \frac{m_{H_2}}{m_{H_2} + m_{adsorbente}} \cdot 100 \quad (6.1)$$

$$\rho(kgH_2/L) = \frac{m_{H_2}}{V_{total}} \quad (6.2)$$

La capacidad gravimétrica y la densidad volumétrica pueden ser total o en exceso. Las totales tienen en cuenta todas las moléculas de hidrógeno, las moléculas de la fase comprimida y las moléculas de la fase fisisorbida. Las de exceso consideran una parte de las moléculas de la fase fisisorbida. El cálculo de las moléculas en exceso es de la siguiente forma: del total de moléculas almacenadas, se restan las que ocuparían ese espacio en fase comprimida si no hubiera material adsorbente. Las moléculas adsorbidas forman las regiones A y B de la Figura 6.8. Las moléculas en exceso forman la región A de la Figura 6.8.

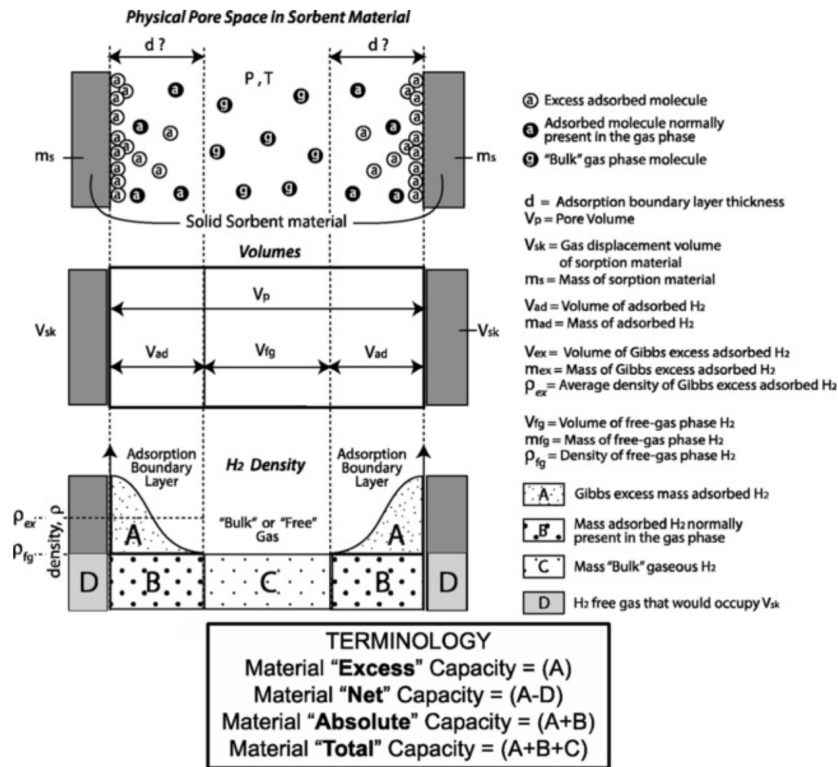


Figura 6.8: Almacenamiento de hidrógeno en un poro [29].

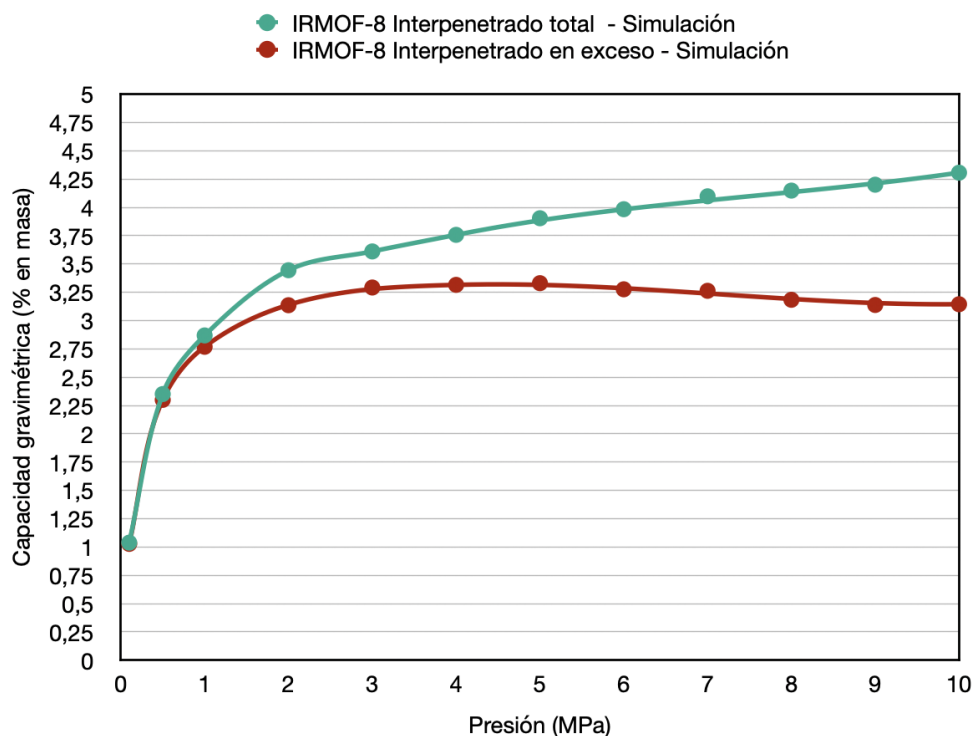


Figura 6.9: Capacidad gravimétrica total y en exceso del IRMOF-8 para el almacenamiento de hidrógeno a 77 K.

La figura 6.9 dibuja las capacidades gravimétricas total y en exceso del IRMOF-8 a 77 K. La curva de la capacidad gravimétrica en exceso representa el hidrógeno almacenado en fase fisisorbida. La diferencia entre las curvas de la capacidad gravimétrica total y en exceso representa el hidrógeno almacenado en fase comprimida. A las presiones de la gráfica (0 - 10 MPa), el hidrógeno almacenado en fase fisisorbida es la mayor parte.

En la figura 6.9 las curvas de la capacidad gravimétrica total y en exceso son similares a presiones menores de 1 MPa. Si la capacidad gravimétrica total es igual a la capacidad gravimétrica en exceso, no hay apenas hidrógeno almacenado en fase comprimida y todo el hidrógeno almacenado esta fase fisisorbida. Si un material va a ser utilizado para almacenar hidrógeno a bajas presiones se debería maximizar la cantidad de material adsorbente, por ejemplo, con un interpenetrado.

En la figura 6.9 las curvas de la capacidad gravimétrica total y en exceso se separan a medida que aumenta la presión. El hidrógeno almacenado en fase comprimida aumenta y el hidrógeno en fase fisisorbida disminuye con

el aumento de la presión. Para almacenar hidrógeno en un material a altas presiones se debería maximizar el volumen libre. Aumentar la cantidad de material adsorbente sería contraproducente porque se disminuye el volumen libre y se añade peso.

Monte Carlo-Metrópolis

7. El Método de Monte Carlo-Metrópolis

El método de Monte Carlo engloba una serie de algoritmos probabilísticos que resuelven problemas mediante el uso de números aleatorios. Surgió junto con los primeros ordenadores electrónicos en la década de 1940 [30]. Su nombre hace referencia a los juegos de azar que se practican en el casino de Montecarlo, ya que se rigen por el mismo principio de aleatoriedad.

El método de Monte Carlo es muy versátil y fácil de diseñar. Se usa cuando queremos resolver un problema que de manera analítica o numérica es muy complicado, por ejemplo, en casos en los que entren en juego varias variables. Se recurre a la aleatoriedad en un elevado número de interacciones, hasta obtener la convergencia a un resultado. Es útil para escenarios con variedad de dimensiones, por ello se puede utilizar tanto para física atómica como economía. Otro tipo de situaciones en las que este método es de gran utilidad son aquellas en las que las condiciones iniciales son muy inciertas, por ejemplo, en el cálculo de riesgos. Cuando desconocemos el comportamiento del fenómeno que queremos analizar también este algoritmo es una buena elección.

La planificación del método de Monte Carlo comienza por crear un modelo con las variables bien identificadas. Dando valores a estas variables se obtienen diferentes resultados de la propiedad que queremos estudiar. Es necesario establecer los límites de cada variable, para generar valores en ese intervalo. Con las variables definidas, el programa usa las condiciones del sistema para hallar la propiedad estudiada mediante cálculos deterministas. Este proceso se repite para un número de iteraciones, en cada una se asigna unos valores aleatorios a las diferentes variables.

La precisión de este método puede ser muy alta para un gran número de iteraciones, pero hay que cerciorarse de que el modelo está diseñado correctamente para asegurar que los resultados se corresponden con la realidad. Por ejemplo, para el objeto de estudio de este trabajo (la

capacidad de almacenamiento de hidrógeno del material IRMOF-8), se obtendrán discrepancias cuantitativas entre los resultados obtenidos experimentalmente en un laboratorio y en las simulaciones. La razón no es que el método de Monte Carlo falle, sino que a la hora de diseñar el sistema, estamos considerando una aproximación del potencial que no se corresponde de manera absoluta con el que afecta en la realidad a cada partícula. Este caso que he descrito tiene cierta complejidad. Para problemas matemáticos en los que manejamos con certeza todos los principios que rigen el sistema, obtendremos una precisión de $O(\frac{1}{\sqrt{N}})$.

7.1 Aleatoriedad de los números

Al tratarse de un método basado en generar números aleatorios, es fundamental que estos números sean realmente aleatorios.

En los últimos años se están desarrollando los ordenadores cuánticos. Este tipo de computadoras gracias al fenómeno de no-localidad cuántica son capaces de generar números totalmente impredecibles. No tenemos acceso a un ordenador de este tipo, vamos a utilizar números pseudoaleatorios.

Los números pseudoaleatorios están contenidos en listas de números del orden de 10^9 [31], es decir, son periódicos. En caso de realizar un método de Monte Carlo muy exhaustivo con un número de iteraciones similar al orden de estas listas, tendríamos que tener en cuenta que estos números no son realmente aleatorios, y se debería de obtener listas más grandes o desarrollar un método que amplíe el orden de aleatoriedad. Para simulaciones de iteraciones de orden menor a 10^9 utilizar estas listas es válido, pero debemos de usar diferentes semillas al calcular los números pseudo-aleatorios. Las semillas indican a partir de qué posición vamos a recorrer la lista de números. En caso de utilizar la misma semilla en diferentes simulaciones, los números aleatorios van a ser los mismos. Una manera de asegurarnos de no repetir semillas es a través del tiempo del ordenador. Por ejemplo, utilizar como semilla las últimas cifras de los milisegundos que han pasado desde una fecha concreta.

7.2 Algoritmo de Metrópolis

Dentro de los métodos de Montecarlo, el algoritmo de Metrópolis es el más conocido. Mediante unas reglas muy sencillas, como cambiar la posición de un átomo, nos permite describir sistemas con cierta complejidad. Por ello, este tipo de algoritmo se utiliza con gran frecuencia en simulaciones de propiedades en equilibrio de sistemas físicos.

El algoritmo de Metrópolis está basado en cadenas de Markov. Una cadena de Markov es un objeto matemático que consiste en una secuencia de estados y un conjunto de probabilidades que describen las transiciones entre esos estados. La principal característica de las cadenas de Markov es que la probabilidad de aceptar una nueva configuración depende únicamente del último estado.

En el algoritmo de Metrópolis, de la última configuración se realiza una modificación: quitar, poner o mover una molécula; la probabilidad de aceptar la nueva configuración depende únicamente del último estado. La probabilidad de pasar de un estado a otro determina la evolución de cada iteración. Este algoritmo lo utilizamos porque permite que el sistema evolucione al equilibrio.

Para conocer la evolución de una propiedad, se calcula su valor cada cierto número de iteraciones. Lo óptimo es calcular las propiedades cuando el sistema ha alcanzado el equilibrio. Podemos saber si el sistema ha alcanzado el equilibrio mediante la desviación típica y el valor promedio de la energía potencial, pero realmente, si el número de iteraciones ya recorridas es lo suficientemente grande ($> 10^6$, aunque depende del sistema) tenemos la certeza de que lo habrá alcanzado.

Vamos a describir dos conjuntos termodinámicos para realizar las simulaciones: conjunto canónico y conjunto gran canónico [32]. En cada conjunto el algoritmo de Metrópolis determina unas probabilidades de aceptar la nueva configuración.

- **Conjunto canónico (NVT):** el número de moléculas, el volumen y la temperatura permanecen constantes. El sistema evoluciona al equilibrio moviendo moléculas.
- **Conjunto gran canónico (μ VT):** el potencial químico, el volumen y la temperatura permanecen constantes. El sistema evoluciona al equilibrio añadiendo, quitando o moviendo moléculas.

7.2.1 Criterio de Metrópolis para el conjunto canónico

En el conjunto canónico, el número de moléculas, el volumen y la temperatura se mantienen constantes. El sistema evoluciona moviendo moléculas aleatoriamente, no se añaden o quitan moléculas. A continuación, se explicará el proceso llevado a cabo en las simulaciones.

En la configuración inicial, el algoritmo calcula la energía potencial inicial. En cada iteración realiza una nueva configuración de prueba, para ello, se elige un número aleatorio de moléculas y cada una de ellas se mueve un valor aleatorio en cada uno de los tres ejes de coordenadas. Hay dos variables predeterminadas n_{mol} y d_{max} , que fijan el número máximo de moléculas que se mueven y su desplazamiento máximo por iteración. A continuación, se calcula la energía potencial de la configuración de prueba. Si la nueva configuración tiene menor energía potencial que la configuración anterior es aceptada. Si la energía potencial de la configuración de prueba es mayor, se genera un número aleatorio entre 0 y 1. Si el número aleatorio generado es menor que la probabilidad de aceptar la configuración se acepta, en caso contrario se rechaza. La probabilidad de aceptar una configuración de prueba es la siguiente:

$$P = e^{\left(\frac{-\Delta V}{K_B T}\right)} \quad (7.1)$$

siendo K_B la constante de Boltzmann.

Cuando una configuración de prueba es rechazada se vuelve a la última configuración. En caso de ser aceptada se actualizan las coordenadas y la energía potencial.

7.2.2 Criterio de Metrópolis para el conjunto gran canónico

En el conjunto gran canónico, el potencial químico, el volumen y la temperatura se mantienen constantes. El sistema evoluciona añadiendo, quitando o moviendo moléculas. El funcionamiento es similar al conjunto canónico. A continuación se explica el funcionamiento de las simulaciones en este conjunto termodinámico:

Una variable prefijada establece la probabilidad de mover moléculas. En cada iteración se genera un número aleatorio entre 0 y 1. Si el número

aleatorio generado es menor que la probabilidad de mover moléculas, se procede a mover moléculas de la misma manera que en el conjunto canónico. En caso contrario, se añaden o quitan moléculas; la probabilidad de añadir o quitar moléculas es la misma. Para aceptar o rechazar la nueva configuración se distinguen tres casos:

- Si se ha modificado la posición de una o varias moléculas: Para aceptar o rechazar la nueva configuración se utiliza el mismo criterio de Metrópolis que en el conjunto canónico.
- Si se han añadido moléculas: Se genera un número aleatorio entre 0 y 1. Si el número generado es inferior a la probabilidad de aceptar la configuración se acepta, en caso contrario, se rechaza. La probabilidad de aceptar una configuración añadiendo moléculas es:

$$P_{añadir} = \frac{V}{\Lambda^3(N(i-1)+1)} e^{-\beta(-\mu+E(N(i-1)+1)-E(N(i-1)))} \quad (7.2)$$

el número entero i indica la iteración, N el número de moléculas en cada iteración y Λ es la longitud de onda térmica de De Broglie.

- Si se han quitado moléculas: Se genera un número aleatorio entre 0 y 1. Si el número generado es inferior a la probabilidad de aceptar la configuración se acepta, en caso contrario, se rechaza. La probabilidad de aceptar una configuración quitando moléculas es:

$$P_{quitar} = N(i-1) \frac{\Lambda^3}{V} e^{-\beta(\mu+E(N(i-1)-1)-E(N(i-1)))} \quad (7.3)$$

el número entero i indica la iteración, N el número de moléculas en cada iteración y Λ es la longitud de onda térmica de De Broglie.

La longitud de onda térmica de De Broglie en el caso cuántico es:

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m K_B T}} \quad (7.4)$$

8. Magnitudes más importantes de la simulación

Para la realización de las simulaciones hay una serie de características que hay que determinar previamente. La precisión de los resultados obtenidos van a depender de estas características. A continuación se realiza una explicación de algunas de ellas: [33].

8.1 Valor de salto y número de iteraciones

El valor de salto es el número de interacciones con las que se calcula la media. Por ejemplo, si el valor de salto es 10, entonces cada 10 iteraciones se hace el promedio y se guarda el resultado. Cuanto menor sea el valor de salto, mayor es el tiempo de computación porque más cálculos realiza el programa.

El método de Montecarlo genera números aleatorios en torno a un intervalo para crear nuevos estados. Cuando el sistema alcanza el equilibrio, los resultados siguen oscilando. Cuanto mayor sea el valor de salto obtendremos un promedio más óptimo porque menos van a afectar las oscilaciones alrededor del equilibrio. Además, si usamos valores de salto pequeños los resultados sufren correlación. El problema de utilizar valores de salto muy grandes es que tenemos que realizar un número de iteraciones mucho mayor.

Para obtener un buen resultado se debe de usar un valor de salto grande y un número de iteraciones acorde a este. En nuestro caso hemos utilizado un valor de salto de 10^4 y 10^7 iteraciones. Es un número considerable de iteraciones y en algunos casos las simulaciones se demoran varios días.

8.2 Correcciones cuánticas

Hemos utilizado las correcciones cuánticas de Feynman-Hibbs. [34]. En nuestras simulaciones las correcciones cuánticas tienen especial relevancia porque trabajan a temperaturas criogénicas y con un número alto de moléculas.

El efecto de las correcciones cuánticas es reducir la capacidad gravimétrica y la densidad volumétrica debido a que disminuyen el número de moléculas. Por la misma razón, también se acortan los tiempos de computación aunque el número de cálculos es mayor.

8.3 Probabilidad de mover moléculas

Como se mencionó en la sección 7.2.2 en cada iteración hay una probabilidad que determina si vamos a mover o añadir o quitar moléculas. Las probabilidades de añadir y quitar una molécula son iguales y la suma de las probabilidades de mover moléculas, añadir moléculas y quitar moléculas es igual a la unidad. Vamos a usar un valor de 0.2, es decir, una probabilidad del 20%, como consecuencia las probabilidades de añadir y quitar una molécula son del 40 % cada una.

La implicación que tiene añadir o quitar moléculas en la energía potencial es mayor que la de mover moléculas. Si la probabilidad de añadir o quitar moléculas es mayor que la de mover moléculas, la energía potencial varía más rápido y la simulación converge al equilibrio en menor tiempo.

8.4 Energía potencial

La energía potencial se calcula con el potencial de Lennard-Jones [35], que describe la interacción entre dos moléculas en función de la distancia entre sus centros. Tiene un término atractivo (predomina a distancias grandes) y otro repulsivo (predomina a distancias pequeñas). La fórmula del potencial de Lennard-Jones es la siguiente:

$$U(\rho) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{\rho} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{\rho} \right)^6 \right] \quad (8.1)$$

La variable de la distancia entre los centros de las moléculas es ρ . Los valores σ y ε son, respectivamente, la distancia a la cual la energía potencial es cero y el mínimo de la curva del potencial, son constantes propias de cada par de moléculas. El mínimo de la energía potencial está a una distancia $\rho = \sqrt[6]{2}\sigma$.

La reglas de combinación son ecuaciones que proporcionan σ y ε , generalmente para potenciales que representa la interacción de Van Der Waals. Cada regla de combinación se ajusta mejor a unos casos. La utilizada en nuestras simulaciones es de Berthelot [36] Good-Hope [37]:

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}} \quad (8.2)$$

$$\sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_{ii}\sigma_{jj}} \quad (8.3)$$

En nuestro sistema, las moléculas de hidrógeno están libres. Los coeficientes requeridos son los de las interacciones de las moléculas de hidrógeno con los átomos del MOF y con otras moléculas de hidrógeno. Los átomos que componen el IRMOF-8 son carbono, oxígeno, hidrógeno y zinc.

La siguiente tabla recoge los coeficientes necesarios para calcular la energía potencial. Los parámetros se expresan como $a^6 = 4\varepsilon\sigma^6$ y $a^{12} = 4\varepsilon\sigma^{12}$.

	$a^6(\text{Ryd } \text{Å}^6)$	$a^{12}(\text{Ryd } \text{Å}^{12})$
$H^2 - H^2$	0.579023	397.405909
$C - H^2$	0.814248	858.026559
$O - H^2$	0.741654	542.193144
$H - H^2$	0.244276	147.587118
$Zn - H^2$	0.037323	0.971358

Tabla 8.1: Coeficientes a^6 y a^{12} para el IRMOF-8.

8.5 Ecuación de estado

La ecuación de estado que se suele utilizar para mezclas de gases y gases puros es la ecuación de estado SRK (Soave-Redlich-Kwong) (1972) [38]. La ecuación de estado de Redlich-Kwong [34] es una variación de la ecuación

de Van Der Waals, que por lo general es más precisa. A partir de ecuación de estado de Redlich-Kwong, Soave introdujo el término α . El objetivo de Soave era que la ecuación de estado modelara también las propiedades de los fluidos en equilibrio vapor-líquido.

La ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong, SRK, es:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a\alpha(T)}{V_m(V_m + b)} \quad (8.4)$$

donde:

$$\alpha(T) = (1 + (0.480 + 1.574w - 0.176w^2)(1 - \sqrt{T_r}))^2 \quad (8.5)$$

$$a = 0.42747 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (8.6)$$

$$b = \frac{\sqrt[3]{2} - 1}{3} \frac{RT_c}{P_c} = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (8.7)$$

V_m es el volumen molar, P es la presión, T es la temperatura, T_r es la temperatura reducida del compuesto ($T_r = \frac{T}{T_c}$), w es el factor acéntrico, T_c es la temperatura crítica del compuesto y P_c es la presión crítica del compuesto.

8.6 Potencial químico

En termodinámica se conoce como potencial químico a la energía que se absorbe o libera al cambiar el número de partículas. En un sistema, relaciona la variación de la energía libre con respecto al número de átomos o moléculas de una especie. Hace referencia a la derivada parcial de la energía libre respecto al número de átomos o moléculas.

La fórmula del potencial químico es [32]:

$$\mu = K_B T \ln\left(\frac{\Lambda^3 \phi P}{K_b T}\right) \quad (8.8)$$

donde $\phi = f/P$ es el coeficiente de fugacidad y f es la fugacidad del gas real.

El coeficiente de fugacidad a partir de la ecuación de estado SRK, para una sustancia pura es el siguiente [39]:

$$\ln(\phi) = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \ln\left(1 + \frac{B}{Z}\right) \quad (8.9)$$

donde:

$$A = 0.42747 \frac{\alpha(T) P_r}{T_r^2} \quad (8.10)$$

$$B = 0.08664 \frac{P_r}{T_r} \quad (8.11)$$

P_r es la presión reducida del compuesto ($P_r = \frac{P}{P_c}$).

9. Cálculo de la capacidad en exceso

La capacidad gravimétrica en exceso es un dato muy interesante para comparar materiales porosos. Las simulaciones de Montecarlo dan como resultado la capacidad gravimétrica total de un sistema. Hemos escrito un script en Python para hacer la conversión a la capacidad gravimétrica en exceso. Se puede acceder al script a través del siguiente enlace:

Excesscapacities - script

En primer lugar, tenemos que hacer dos simulaciones: para el IRMOF-8 y para las moléculas de hidrógeno iniciales contenidas en el input, sin el material adsorbente. La segunda simulación recrea un escenario en el que todo el hidrógeno almacenado está en fase comprimida.

De los archivos temporales de las simulaciones el script extrae las densidades volumétricas, las capacidades gravimétricas y el volumen total. Además debemos incluir en el script el volumen de la celda que deja libre el material adsorbente. Para el IRMOF-8 no interpenetrado es de 17042.745 Å y para el interpenetrado, 7987.643 Å [1].

El script calcula la masa total de hidrógeno almacenado, haciendo el producto de la densidad volumétrica del hidrógeno y el volumen de la celda. La fórmula de la capacidad gravimétrica total involucra a la masa de hidrógeno almacenado y la masa de material adsorbente. De esta fórmula el script extrae la masa de material adsorbente. La masa de hidrógeno comprimido viene dada por el volumen libre multiplicado por la densidad de hidrógeno comprimido. Conociendo la masa de hidrógeno total y comprimido, se obtiene la masa de hidrógeno en exceso haciendo la diferencia. De dividir la masa en exceso entre el volumen total se obtiene la densidad volumétrica en exceso. La capacidad gravimétrica en exceso se obtiene dividiendo la masa de hidrógeno en exceso entre la suma de sí misma y la masa de material adsorbente.

10. Guía del fichero input de las simulaciones

En primer lugar, se almacenó en un archivo con formato .xyz (irmof-8.xyz) las coordenadas de los átomos del IRMOF-8 y de las moléculas de hidrógeno, posicionadas de manera aleatoria en su interior. La colocación de moléculas de hidrógeno en su interior es prescindible, ya que el propio método de Montecarlo con el paso de las iteraciones añade y elimina moléculas de hidrógeno hasta que alcanza el equilibrio.

Las simulaciones fueron realizadas para el IRMOF-8 interpenetrado y sin interpenetrar. El archivo anterior (irmof-8.xyz) corresponde al material sin interpenetrado. Teniendo en cuenta que el parámetro de red es $a=30.0915$ Å, para generar el .xyz interpenetrado, trasladamos los átomos del IRMOF-9 $a/2$ en los ejes x, y, z y añadimos el resultado al archivo irmof-8.xyz original. Después se añadieron moléculas de hidrógeno en el interior. A este conjunto se le llamará irmof-8-interpenetrado.xyz.

Las simulaciones fueron realizadas bajo los siguientes criterios [33]:

- Conjunto gran canónico.
- Número máximo de iteraciones: 10^7
- Ecuación de estado: SRK
- No se usa semilla para la generación de números aleatorios. No es necesario para esta cantidad de iteraciones.
- Número de moléculas que pueden ser movidas en cada iteración: 1
- La temperatura de todas las simulaciones en este trabajo es de 77K.
- Máxima distancia que una molécula puede ser trasladada en un movimiento: 1.0Å

- Potencial de Leonard-Jones. Este potencial reproduce las fuerzas de interacción entre átomos y moléculas. Tanto entre los átomos del material con las moléculas de hidrógeno, como las interacciones molécula de hidrógeno - molécula de hidrógeno.
- Condiciones de contorno periódicas. Periodicidad 111, genera 27 celdas, la original y 26 imágenes.
- Probabilidad de mover una molécula: 0.2
- Número de iteraciones para la realización de la media: 10000
- Número de iteraciones para considerar que el sistema está en equilibrio o que ha convergido: $5 \cdot 10^6$
- Geometría: crystal
- Correcciones cuánticas: Yes
- Radio de corte, a partir del cual se considera que el potencial no tiene efecto: 20.0 Å.
- Reglas de combinación: Good-Hope-Berthelot

Como resultado de estas simulaciones, se obtiene la capacidad gravimétrica y la densidad volumétrica total del material a 77 K y presiones entre 0.1 y 10 MPa. Para calcular la capacidad gravimétrica en exceso hacemos uso del script mencionado en el capítulo 9.

Análisis de resultados

11. Análisis de resultados

En este capítulo se van a analizar los resultados obtenidos en las simulaciones del almacenamiento de hidrógeno en IRMOF-8 a través del método de Monte Carlo-Metrópolis. En primer lugar, vamos a tomar como referencia las capacidades gravimétricas en exceso del hidrógeno en el IRMOF-8 y en el IRMOF-1 experimentales [2] para comparar con los resultados de las simulaciones y sacar conclusiones. Todos los experimentos y simulaciones de este capítulo han sido realizados a una temperatura de 77 K y presiones de entre 0.1 y 10 MPa.

11.1 Resultados experimentales del almacenamiento de hidrógeno en el IRMOF-8

La siguiente gráfica muestra la capacidad gravimétrica en exceso de hidrógeno almacenado en IRMOF-8 experimentalmente a 77 K:

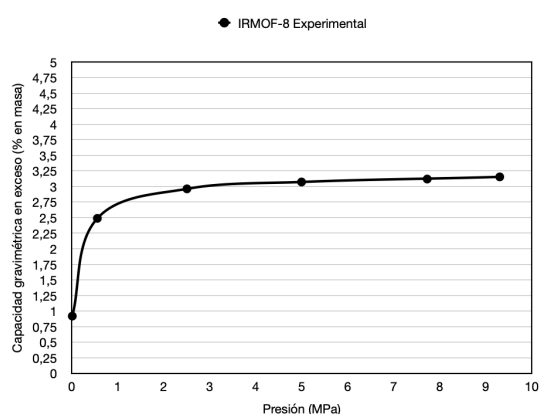


Figura 11.1: Capacidad gravimétrica en exceso del IRMOF-8 experimental a 77 K [2].

La siguiente gráfica muestra las capacidades gravimétrica total y en exceso de hidrógeno almacenado en IRMOF-1 experimentalmente a 77 K:

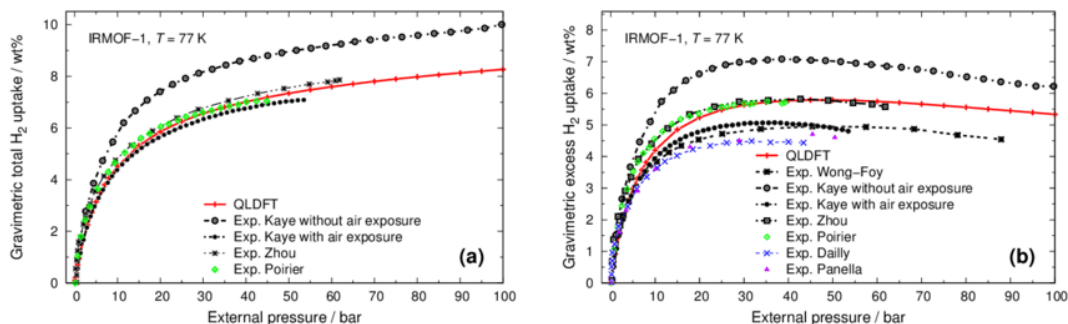


Figura 11.2: Capacidad gravimétrica total y en exceso del IRMOF-1 experimental a 77 K [40].

De los diversos experimentos de la capacidad gravimétrica del IRMOF-1, que están en la figura 11.2, vamos a utilizar la capacidad gravimétrica a 77 K QLDFT (Quantized liquid density-functional theory) por su proximidad a la media de los experimentos, para compararla con la capacidad gravimétrica del IRMOF-8.

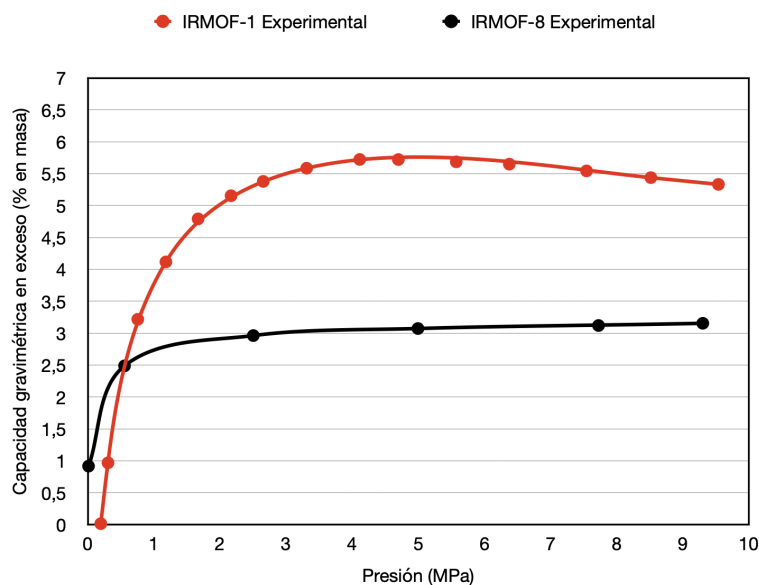


Figura 11.3: Capacidad gravimétrica en exceso del IRMOF-1 y del IRMOF-8 experimental a 77 K.

La capacidad gravimétrica en exceso del IRMOF-1 experimental a 77 K y 10 MPa tiene un valor aproximadamente del 5.25 % en masa. La capacidad gravimétrica en exceso del IRMOF-8 experimental a 77 K y 10 MPa tiene un valor aproximadamente del 3.25 % (ver figura 11.3).

Los investigadores del artículo [3] achacan la escasa capacidad de adsorción del IRMOF-8, comparado con el IRMOF-1, a tres posibles causas: Más nodos de zinc de lo habitual en el IRMOF-8, activación incompleta del IRMOF-8 o el IRMOF-8 del experimento está interpenetrado.

11.2 Resultados de las simulaciones del almacenamiento de hidrógeno en el IRMOF-8

A continuación se presenta la capacidad gravimétrica total de hidrógeno almacenado en IRMOF-8 obtenida en las presentes simulaciones de Monte Carlo-Metrópolis:

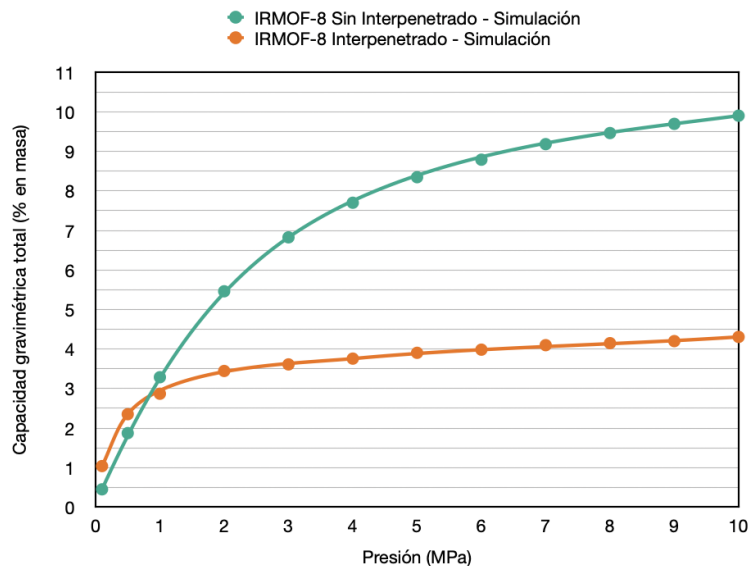


Figura 11.4: Capacidad gravimétrica total del IRMOF-8 sin interpenetrado e interpenetrado obtenida en las simulaciones a 77 K.

La capacidad gravimétrica total del IRMOF-8 sin interpenetrado a 10 MPa es aproximadamente del 10 % en masa. Supera ampliamente a la

capacidad gravimétrica total del interpenetrado: 4.3 % en masa. Vamos a comparar las simulaciones con los experimentos [2]. Los resultados experimentales presentan la capacidad gravimétrica en exceso. Hemos calculado la capacidad gravimétrica en exceso de las simulaciones mediante el script mencionado en el capítulo 9.

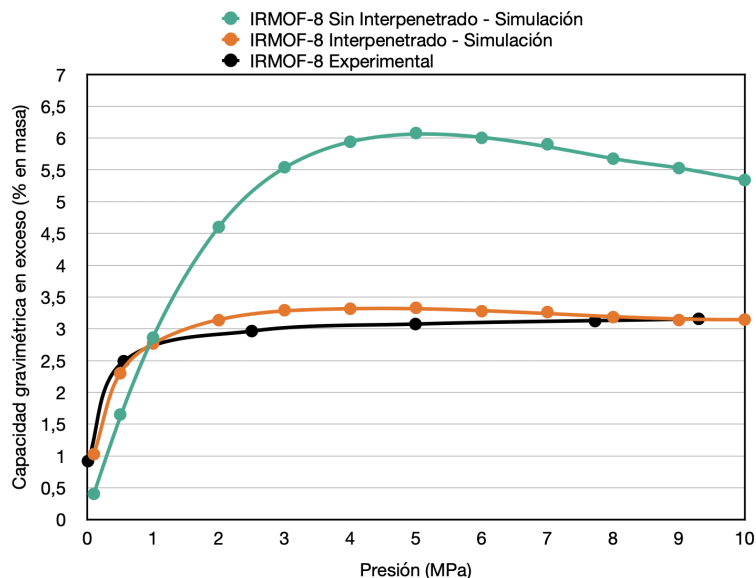


Figura 11.5: Capacidad gravimétrica en exceso del IRMOF-8 sin interpenetrado e interpenetrado obtenida en las simulaciones y del IRMOF-8 experimental a 77 K.

En la figura 11.5 hemos dibujado la capacidad gravimétrica en exceso del IRMOF-8 obtenida en nuestras simulaciones y la experimental. Los resultados obtenidos en las simulaciones para el IRMOF-8 interpenetrado coinciden en gran medida con los experimentales. La conclusión más importante que se puede extraer comparando las tres curvas, es que los experimentos realizados [2] son de un IRMOF-8 interpenetrado. Esta era una de las hipótesis de los autores del artículo [3] sobre por qué la capacidad de almacenamiento de hidrógeno de este material es baja, comparada con la del IRMOF-1 (ver figura 11.4). A presión de 10 MPa el IRMOF-8 interpenetrado tiene una capacidad gravimétrica en exceso alrededor de 3.15 % en masa y el no interpenetrado del 5.3 % en masa. El método de Monte Carlo-Metrópolis ha demostrado que es válido y de gran utilidad para hacer predicciones o corroborar hipótesis.

Si tomamos como válidos los resultados de las simulaciones para la

capacidad gravimétrica del IRMOF-8 sin interpenetrado, y lo comparamos con el IRMOF-1 (ver figura 11.6), vemos que el IRMOF-8 sin interpenetrado tiene más capacidad gravimétrica total que el IRMOF-1, como se intuía en un principio [3].

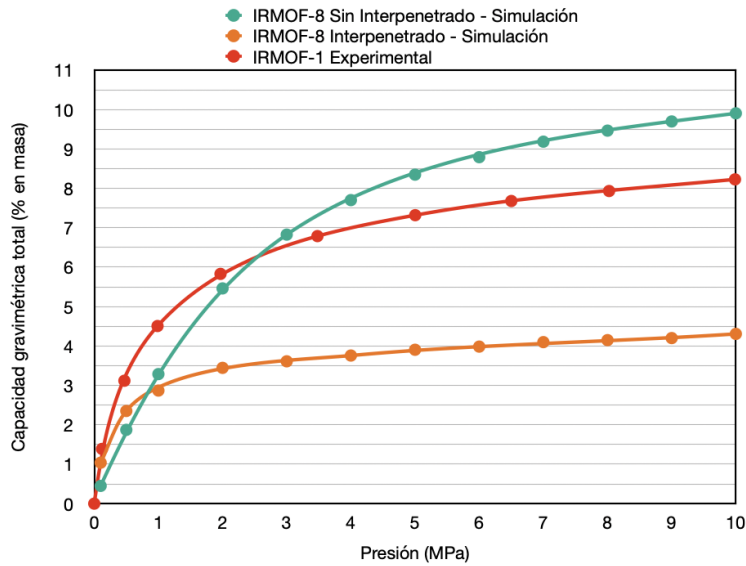


Figura 11.6: Capacidad gravimétrica total del IRMOF-1 experimental y del IRMOF-8 interpenetrado y sin interpenetrado obtenida en las simulaciones a 77 K.

Como se ha explicado en el capítulo 6, la capacidad en exceso hace referencia al hidrógeno adsorbido en la superficie del material. El IRMOF-8 interpenetrado tiene mayor superficie específica que el no interpenetrado. Por otro lado, también tiene más masa de material adsorbente. La masa extra del interpenetrado es más notable que la adsorción extra y esta origina que las capacidades gravimétricas total y en exceso se reduzcan para el IRMOF-8 interpenetrado. Sin embargo, si nos fijamos en la densidad volumétrica en exceso (masa de hidrógeno adsorbido por unidad de volumen) es mayor la del interpenetrado (ver figura 11.7).

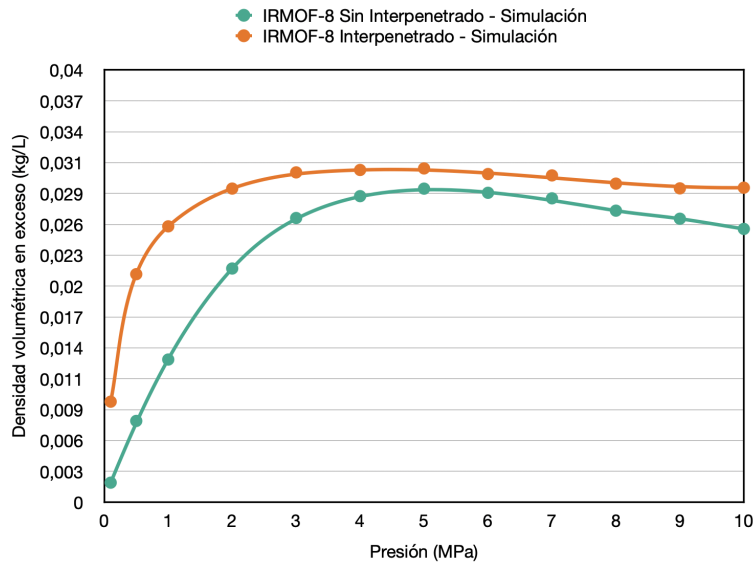


Figura 11.7: Densidad volumétrica en exceso del IRMOF-8 sin interpenetrado e interpenetrado obtenida en las simulaciones a 77 K.

La figura 11.7 refleja la ventaja de aumentar la superficie específica mediante el interpenetrado. El hidrógeno almacenado en fase fisisorbida aumenta en el interpenetrado y por tanto, la densidad volumétrica es un poco mayor.

La figura 11.8 muestra la densidad volumétrica total del IRMOF-8 interpenetrado y sin interpenetrar. El IRMOF-8 interpenetrado tiene mayor densidad volumétrica total hasta 3 MPa. Con el aumento de la presión, la cantidad de hidrógeno almacenado en fase comprimida se hace más notable. El IRMOF-8 sin interpenetrado almacena más hidrógeno en fase comprimida que el IRMOF-8 interpenetrado porque el interpenetrado resta volumen libre a la celda. A partir de 3 MPa la cantidad de hidrógeno almacenado por unidad de volumen (densidad volumétrica total) es mayor en el IRMOF-8 sin interpenetrado.

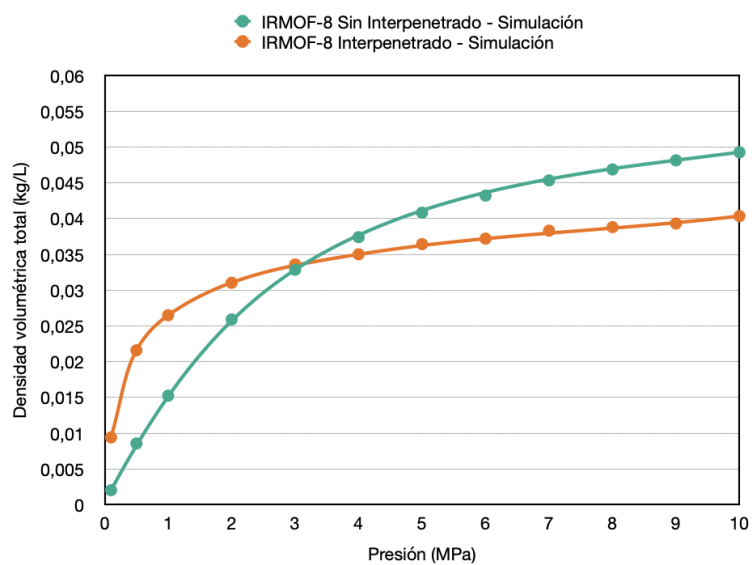


Figura 11.8: Densidad volumétrica total del IRMOF-8 sin interpenetrado e interpenetrado obtenida en las simulaciones a 77 K.

11.3 Potencial y distribución del hidrógeno en el IRMOF-8

A continuación se presenta el potencial a lo largo del eje z y un histograma de la distribución de las moléculas de hidrógeno en la celda.

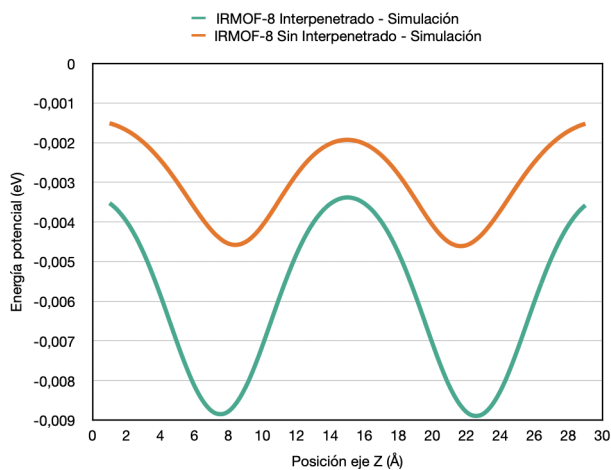


Figura 11.9: Energía potencial de las moléculas de hidrógeno en el eje z dentro del IRMOF-8.

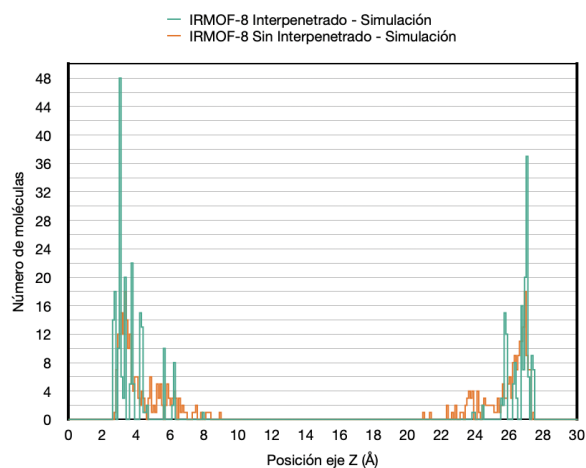


Figura 11.10: Histograma de las moléculas de hidrógeno dentro de la celda del IRMOF-8.

El parámetro de red del IRMOF-8 es 30.0915 Å. Los ejes de abscisas de las figuras 11.9 y 11.10 recorren el eje z de la celda, tomando como origen de coordenadas una arista.

Como vimos en el capítulo 8 el potencial de Lennard-Jones tiene coeficientes que varían según los átomos o moléculas que intervengan. Nuestro potencial está diseñado para las moléculas de hidrógeno. El IRMOF-8 está compuesto de carbono, oxígeno, hidrógeno y zinc. La energía potencial de una molécula de hidrógeno es la suma de las interacciones entre cada uno de los átomos que componen el IRMOF-8 y la molécula de hidrógeno y las interacciones con el resto de moléculas de hidrógeno. El potencial de Lennard-Jones de la interacción de un átomo con una molécula tiene la siguiente forma (ver ecuación 8.1):

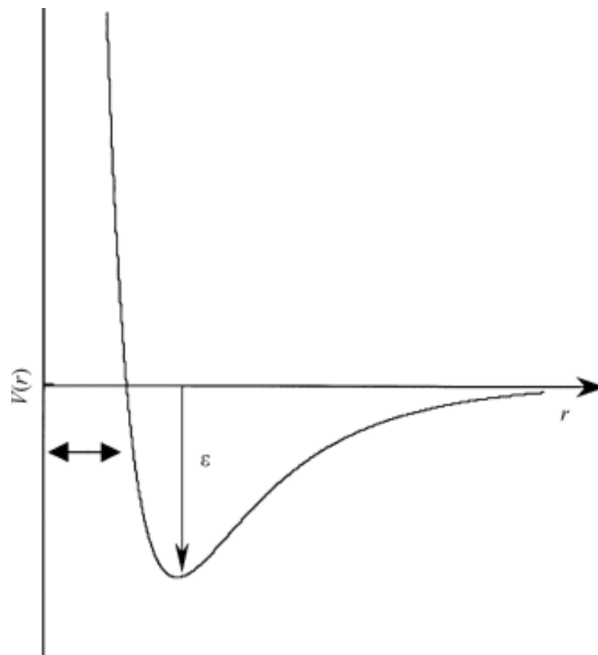


Figura 11.11: Energía potencial de Lennard-Jones de la interacción entre un átomo y una molécula [41].

Si nos centramos en los átomos de una arista de la celda, el potencial de todas las interacciones con una molécula de hidrógeno va a tener el mismo carácter, primero repulsivo y después atractivo (ver figura 11.11). De la suma de las contribuciones de las dos aristas surge la forma de la figura 11.9. El IRMOF-8 tiene forma de cubo con 12 aristas. El resto de aristas también contribuyen a la energía potencial, pero en menor medida.

Los mínimos de la energía potencial del IRMOF-8 sin interpenetrado tienen una energía de unos -0.0045 eV y los del IRMOF-8 interpenetrado tienen una energía de unos -0.0090 eV. Como estamos en el eje z, el interpenetrado no afecta tanto a la energía potencial como si lo hiciésemos en un plano que atravesase la celda unitaria por el centro. Aun así, al haber más masa de material adsorbente, los mínimos de la energía potencial son más pronunciados: -0.0090 eV, frente a -0.0045 eV. La proyección en el eje z de la energía potencial generada por los átomos del material adsorbente añadidos por el interpenetrado, es repulsiva y hace que los mínimos de la energía potencial se desplacen un poco hacia las aristas de la celda.

En la figura 11.10 hemos representado el histograma de la distribución de las moléculas de hidrógeno dentro del IRMOF-8. Los picos del histograma del material interpenetrado son más pronunciados. La densidad de moléculas de hidrógeno es más elevada en esos picos o láminas. La disminución del volumen libre utilizable del interpenetrado es una de las razones por la que las moléculas de hidrógeno están más juntas, sobretodo en la primera lámina o pico. La primera lámina son las moléculas adheridas directamente al material adsorbente. Al haber más superficie de material adsorbente, la interacción es más intensa. El diámetro cinético de átomos y moléculas tiene como objetivo medir el tamaño de la molécula. El diámetro cinético del hidrógeno es 2.89 Å [42]. Si sumamos el diámetro cinético a la posición de la primera lámina, se aprecia la segunda lámina (se ve mejor en el IRMOF-8 no interpenetrado). Las moléculas de la segunda capa son las moléculas de hidrógeno que se adhieren a la primera capa.

Las moléculas se sitúan en los picos de la energía potencial porque es donde mayor estabilidad hay. Sin embargo, en las figuras 11.9 y 11.10 la mayor cantidad de moléculas de hidrógeno no coincide con los picos de la energía potencial. La energía potencial de la figura 11.9 está calculada para el eje z, mientras que el histograma de la figura 11.10 es una proyección del número de moléculas que hay en el interior del IRMOF-8 a lo largo del eje z. El histograma está calculado con el potencial de los tres ejes de coordenadas.

12. Conclusiones

Los autores del artículo [3] sobre el almacenamiento de hidrógeno en IRMOF-8, para justificar los resultados experimentales de la capacidad gravimétrica del IRMOF-8 [2], argumentaron que se podría tratar de IRMOF-8 interpenetrado. Una de las principales conclusiones de este TFG es la confirmación de dicha hipótesis: Los resultados de las presentes simulaciones del IRMOF-8 interpenetrado son muy similares a los resultados experimentales del artículo [2]. En cambio, las simulaciones del IRMOF-8 sin interpenetrado son muy diferentes de los experimentales.

En la experimentación con MOFs es vital conocer si tiene interpenetrado. El interpenetrado de los MOFs mejora la cantidad de hidrógeno adsorbido en exceso, pero el incremento del material adsorbente reduce el volumen libre y como consecuencia el hidrógeno en fase comprimida. En el caso del IRMOF-8, a temperaturas criogénicas, el interpenetrado no supone una mejora a nivel de almacenamiento total de hidrógeno. La densidad volumétrica total es mayor sin interpenetrado y el volumen de la celda unitaria es el mismo. El interpenetrado ha mejorado la densidad volumétrica en exceso y empeorado la total. Las condiciones en las que el interpenetrado puede ser interesante son: priorizar un menor volumen al peso y trabajar a presiones bajas en las que el hidrógeno almacenado por compresión sea poco relevante.

Si tomamos como válidos los resultados del IRMOF-8 sin interpenetrado, la hipótesis inicial [3] de que el IRMOF-8 tiene que tener mayor capacidad gravimétrica que el MOF-5 es correcta. Ambos son MOFs con topología similar. El IRMOF-8 tiene mayor parámetro de red y por tanto poros más grandes, esto implica que tiene mayor capacidad gravimétrica.

Actualmente la mejora en el almacenamiento de hidrógeno que supone el uso de MOFs, está lejos de las cantidades de hidrógeno que se almacenan por compresión en depósitos como el del Toyota Mirai, a 700 bares. Aun así, queda mucho campo de investigación y mejora en esta prometedora tecnología. En los futuros depósitos de los coches de hidrógeno, los MOFs pueden estar presentes para reducir la presión con la que se almacena el hidrógeno.

Bibliografía

- [1] Mohamed Eddaoudi, Jaheon Kim, Nathaniel Rosi, David Vodak, Joseph Wachter, Michael O’Keeffe, and Omar M. Yaghi. Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage. *SCIENCE*, 295, 2002.
- [2] Samuel Orefuwa, Esosa Iriowen, Hongwei Yang, Bryan Wakefield, and Andrew Goudy. Microporous and Mesoporous Materials. *Elsevier*, 177:82–90, 2013.
- [3] Jeremy I. Feldblyum, Antek G. Wong-Foy, and Adam J. Matzger. Chem. Commun. *The Royal Society of Chemistry*, 48:9828–9830, 2012.
- [4] Agencia Europea de Medio Ambiente. Transporte. <https://www.eea.europa.eu/es/themes/transport/intro>, 2020. Último acceso, 8 de febrero de 2021.
- [5] IEA. Low-carbon hydrogen production, 2010-2030, historical, announced and in the Sustainable Development Scenario, 2030, IEA, Paris. <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/low-carbon-hydrogen-production-2010-2030-historical-announced-and-in-the-sustainable-development-scenario-2030>, 2020. Último acceso, 8 de febrero de 2021.
- [6] Baker McKenzie. Shaping Tomorrow’s Global Hydrogen Market. <https://www.bakermckenzie.com/en/insight/publications/2020/01/shaping-tomorrows-global-hydrogen-market>. Último acceso, 8 de febrero de 2021.
- [7] IEA. Energy Technology Essentials: Hydrogen Production Distribution. <https://www.iea.org/reports/iea-energy-technology-essentials-hydrogen-production-distribution>, 2007. Último acceso, 8 de febrero de 2021.
- [8] IRENA. Hydrogen: A renewable energy perspective. 2019.

- [9] Marian Willuhn, IEEFA. IHS Markit says green hydrogen will be cost competitive by 2030. <https://ieefa.org/ihs-markit-says-green-hydrogen-will-be-cost-competitive-by-2030/>, 2020. Último acceso, 8 de febrero de 2021.
- [10] European Commission. EU Hydrogen Strategy. 2020.
- [11] IEA. The Future of Hydrogen. <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>, 2019. Último acceso, 8 de febrero de 2021.
- [12] Iván Cabria. Una economía basada en el hidrógeno. *Área de Física Atómica, Molecular y Nuclear Universidad de Valladolid*, 2017.
- [13] A.Zuttel. Materials for hydrogen storage. *Materials Today*, 6:24–33, 2003.
- [14] Oscar Santiago. 3 métodos para el almacenamiento de hidrógeno. <http://apilados.com/blog/3-metodos-almacenamiento-hidrogeno/>, 2016. Último acceso, 8 de febrero de 2021.
- [15] km77. Toyota Mirai, información técnica. <https://www.km77.com/coches/toyota/mirai/2015/4-puertas/informacion/toyota-mirai-2015-informacion-tecnica>, 2015. Último acceso, 8 de febrero de 2021.
- [16] Kate Russell. Adsorption vs. Absorption. <https://www.thedailygarden.us/garden-word-of-the-day/adsorption>, 2015. Último acceso, 8 de febrero de 2021.
- [17] Aditya Vardhan Vutturi. Adi Chemistry, Adsorption. <https://www.adichemistry.com/physical/surface/adsorption/adsorption.html>, 2011. Último acceso, 8 de febrero de 2021.
- [18] Young-Jung Heo, Sun-Hwa Yeon, and Soo-Jin Park. Defining contribution of micropore size to hydrogen physisorption behaviors: A new approach based on DFT pore volumes. *Carbon*, 143:288–293, 2019.
- [19] Félix Barreras and Antonio Lozano. Hidrógeno. Pilas de combustible de tipo PEM. *LITEC, CSIC Universidad de Zaragoza*, 2012.
- [20] Centro Nacional del Hidrógeno. Pilas de Combustible. <https://www.cnh2.es/pilas-de-combustible/>. Último acceso, 8 de febrero de 2021.

- [21] Toyota. Toyota Mirai, pila de combustible. <https://www.toyota.es/world-of-toyota/articles-news-events/Toyota-Mirai-pila-combustible-hidrogeno>, 2014. Último acceso, 8 de febrero de 2021.
- [22] Toyota. Nuevo Toyota Mirai: así se presenta la segunda generación de la berlina de pila de combustible de Toyota. <https://prensa.toyota.es/nuevo-toyota-mirai-asi-se-presenta-la-segunda-generacion-de-la-berlina-de-pila-de-combustible-de-toyota/>, 2020. Último acceso, 8 de febrero de 2021.
- [23] Cheng-Yong Su and Yu-Bin Dong. Metal-organic frameworks (mofs). *Journal of Solid State Chemistry*, 223:1, 2015. Metal-organic Frameworks-Promising Solid State Porous Materials in 21st Century.
- [24] Hong-Cai “Joe” Zhou and Susumu Kitagawa. Metal-Organic Frameworks (MOFs). *Chem. Soc. Rev*, 43:5415, 2014.
- [25] John Wiley and Ltd Sons. *Emergence of Metal-Organic Frameworks*, chapter 1, pages 1–27. 2019.
- [26] Wenlong Xu, Kedar Thapa, Qiang Ju, Zhenlan Fang, and Wei Huang. Heterogeneous catalysts based on mesoporous metal-organic frameworks. *Coordination Chemistry Reviews*, 373, 10 2017.
- [27] Renju Zacharia and Sami Ullah Rather. Review of solid state hydrogen storage methods adopting different kinds of novel materials. *Journal of Nanomaterials*, 2015:1–18, 10 2015.
- [28] Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. <http://www.jmol.org/>. Último acceso, 8 de febrero de 2021.
- [29] P. A. Parilla, K. Gross, K. Hurst, and T. Gennett. *Applied Physics A*. 2016.
- [30] Arthur F. Voter. Introduction to the Kinetic Monte Carlo Method. *Theoretical Division, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM 87545 USA*.
- [31] Iván Cabria. Modeling and Simulations in Science: How to Write Code for Monte Carlo Simulations. *Department of Theoretical Physics University of Valladolid, Valladolid, Spain*.

- [32] Iván Cabria. Simulaciones de Montecarlo del almacenamiento de hidrógeno en nanoporos. *Departamento de Física Teórica, Atómica y Óptica. Universidad de Valladolid, Spain.*
- [33] Iván Cabria. USER MANUAL OF THE MCMD CODE. *Departamento de Física Teórica, Atómica y Óptica, Universidad de Valladolid, 2020.*
- [34] J. N. S. Redlich, Otto; Kwong. On The Thermodynamics of Solutions. *Chem. Rev.*, 44:233–244, 1949.
- [35] J. E. Jones. On the determination of molecular fields. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 106:441–477, 1924.
- [36] Daniel Berthelot. Sur le mélange des gaz. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences*, 126:1703–1855, 1898.
- [37] Robert J. Good. New Combining Rule for Intermolecular Distances in Intermolecular Potential Functions. *The Journal of Chemical Physics*, 53:540, 1970.
- [38] G. Soave. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science*, 27(6):1197–1203, 1972.
- [39] Rafael Gamero. TERMODINÁMICA AVANZADA, Unidad III: Termodinámica del Equilibrio. 2010.
- [40] Mohammad Wahiduzzaman, Christian Walther, and Thomas Heine. Hydrogen adsorption in metal-organic frameworks: The role of nuclear quantum effects. *The Journal of Chemical Physics*, 141:064708, 08 2014.
- [41] J.B. Adams. Bonding energy models. In K.H. Jürgen Buschow, Robert W. Cahn, Merton C. Flemings, Bernhard Ilshner, Edward J. Kramer, Subhash Mahajan, and Patrick Veyssiére, editors, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, pages 763–767. Elsevier, Oxford, 2001.
- [42] Kailash; Matsuura Takeshi Ismail, Ahmad Fauzi; Khulbe. *Gas Separation Membranes: Polymeric and Inorganic*. Springer, 2015.

Índice de cuadros

2.1	Clasificación del hidrógeno según método de producción [6]. . .	10
4.1	Presión y volumen para almacenar 1 kg de hidrógeno a 20 °C [14].	17
8.1	Coefficientes a^6 y a^{12} para el IRMOF-8.	42

Índice de figuras

2.1	Producción anual de hidrógeno hasta 2019 y previsión a partir de 2020 [5].	9
2.2	Métodos de producción de hidrógeno más usados en 2007 [7]. . .	11
3.1	Evolución de la demanda de hidrógeno [6].	13
4.1	Diagrama de fases del hidrógeno [13].	16
4.2	Adsorción y absorción [16].	18
4.3	Efecto de la presión y temperatura en la adsorción de hidrógeno [18].	19
5.1	Esquema de una pila de combustible de hidrógeno [20].	22
5.2	Esquema Toyota Mirai (2014) [21].	23
6.1	Estructura del MOF-5 [25].	25
6.2	Estructura de los IRMOFs [26].	26
6.3	Estructura del IRMOF-8 [27].	27
6.4	Capacidad gravimétrica experimental del IRMOF-8 a 77K [2].	28
6.5	a) IRMOF-8 sin interpenetrar. b) IRMOF-8 interpenetrado [3].	29
6.6	Representación de la celdad del IRMOF-8 sin interpenetrado en Jmol.	29
6.7	Representación de la celdad del IRMOF-8 interpenetrado en Jmol.	30
6.8	Almacenamiento de hidrógeno en un poro [29].	31
6.9	Capacidad gravimétrica total y en exceso del IRMOF-8 para el almacenamiento de hidrógeno a 77 K.	32
11.1	Capacidad gravimétrica en exceso del IRMOF-8 experimental a 77 K [2].	49
11.2	Capacidad gravimétrica total y en exceso del IRMOF-1 experimental a 77 K [40].	50
11.3	Capacidad gravimétrica en exceso del IRMOF-1 y del IRMOF-8 experimental a 77 K.	50

11.4	Capacidad gravimétrica total del IRMOF-8 sin interpenetrado e interpenetrado obtenida en las simulaciones a 77 K.	51
11.5	Capacidad gravimétrica en exceso del IRMOF-8 sin interpenetrado e interpenetrado obtenida en las simulaciones y del IRMOF-8 experimental a 77 K.	52
11.6	Capacidad gravimétrica total del IRMOF-1 experimental y del IRMOF-8 interpenetrado y sin interpenetrado obtenida en las simulaciones a 77 K.	53
11.7	Densidad volumétrica en exceso del IRMOF-8 sin interpenetrado e interpenetrado obtenida en las simulaciones a 77 K.	54
11.8	Densidad volumétrica total del IRMOF-8 sin interpenetrado e interpenetrado obtenida en las simulaciones a 77 K.	55
11.9	Energía potencial de las moléculas de hidrógeno en el eje z dentro del IRMOF-8.	56
11.10	Histograma de las moléculas de hidrógeno dentro de la celda del IRMOF-8.	56
11.11	Energía potencial de Lennard-Jones de la interacción entre un átomo y una molécula [41].	57