



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE GRADO

20 de Septiembre de 2021

Grado en Física

**SIMULACIONES DE MONTE CARLO-METRÓPOLIS DEL ALMACENAMIENTO DE
HIDRÓGENO EN POROS PLANO-PARALELOS DE BC_3**

Autor: *Andrés Javier Manzano González*

Tutores: *Iván Cabria Álvaro, M. Begoña Torres Cabrera*

Resumen

Actualmente, los vehículos de hidrógeno se están convirtiendo en una alternativa a los vehículos de gasolina, al no producir emisiones de dióxido de carbono. El objetivo final sería sustituir a estos últimos e impulsar una economía basada en el hidrógeno. En este trabajo fin de grado se tratará el mayor problema de los vehículos de hidrógeno: el almacenamiento efectivo y seguro de la cantidad de hidrógeno gaseoso necesaria y suficiente como para poder competir con los vehículos gasolina/diésel.

Algunos materiales tienen una importante capacidad para almacenar hidrógeno. Los materiales porosos son los que van a tener un papel protagonista, debido a que una alta porosidad está directamente relacionada con una mayor capacidad de almacenar hidrógeno. En particular, este trabajo fin de grado estudia el almacenamiento de hidrógeno en poros de BC_3 , un material inspirado en el grafeno, y obtenido experimentalmente en 2005. El BC_3 es una lámina bidimensional con estructura hexagonal parecida a la del grafeno, donde algunos átomos de carbono son substituidos por átomos de boro. El hecho de cambiar tanto la composición como la modificación ligera de la estructura introduce modificaciones en las capacidades de almacenamiento de hidrógeno.

El estudio se realiza mediante simulaciones de Monte Carlo-Metrópolis en el conjunto gran canónico ($\mu V T$) obteniendo las capacidades de almacenamiento de hidrógeno de poros de BC_3 a temperatura ambiente ($T = 298,15$ K) en dos situaciones. En la primera, se fija la presión en 25 MPa y se varía el tamaño de los poros. En la segunda, se fija un tamaño del poro y se varía la presión. Los resultados obtenidos se comparan con los de los poros de grafeno, analizando y discutiendo los cambios resultantes en las capacidades de almacenamiento de hidrógeno.

Abstract

Currently, hydrogen vehicles are becoming an alternative to gasoline fuel ones since they don't put out carbon dioxide emissions. The final target is to substitute these and give impulse to a hydrogen-based economy. This end-of-degree thesis will approach these vehicles' biggest issue: the safe and effective storage of the necessary amount of hydrogen gas to compete with diesel/gasoline fuel cars.

Some materials put forward an important hydrogen storage capacity. Porous materials are the main protagonists here, due to their high porosity, which is directly linked to a greater capacity to store the hydrogen. Specifically, this paper focuses on hydrogen storage in BC_3 pores, a graphene-inspired material, which was experimentally obtained in 2005. BC_3 is a bidimensional sheet, with a similar structure to that of graphene, where some of the carbon atoms have been substituted by boron ones. Changing the composition as well as the subtle modification of the structure introduces modifications to the hydrogen storage capacities.

Monte Carlo-Metropolis simulations in the grand canonical ensemble (μ V T) have been done in order to study its hydrogen storage capacity at room temperature ($T = 298,15$ K) in two different cases: fixing the pressure at 25 MPa and changing the pores' size, and the second one, fixing the pores' size and increasing the pressure. The obtained results have been compared to those of graphene, analyzing the found differences.

Índice

1. Introducción	7
2. Una economía basada en el hidrógeno	
2.1- Producción del hidrógeno	8
2.1.1- A partir de gas natural	8
2.1.2- Electrólisis del agua	9
2.2. Almacenamiento del hidrógeno	12
2.2.1- Hidrógeno gaseoso	12
2.2.2- Hidrógeno líquido	13
2.2.3- Hidrógeno adsorbido y absorbido	14
2.2.4- Quimisorción y fisorción	15
2.2.5- Los tipos de capacidades de almacenamiento	16
2.3. La pila de hidrógeno	18
2.3.1- La pila de combustible en el vehículo de hidrógeno	19
3. Materiales adsorbentes. El BC₃	21
3.1- Zeolitas	21
3.2- Materiales carbonosos	22
3.3- Polímeros con microporosidad intrínseca.....	22
3.4- Metal-Organic Frameworks (MOFs).....	23
3.5- El BC ₃	24
4. Modelo Teórico. Método empleado	26
4.1- Método de Monte Carlo.....	26
4.2- Algoritmo de Metrópolis	27
4.2.1- Criterio de Metrópolis	28
4.3- Energía potencial.....	29
4.4- Potencial químico	31
4.5- Ecuación de estado.....	32
5. Resultados obtenidos y discusión.....	33

5.1 Comparación grafeno y BC ₃ aproximado	33
5.2 Comparación BC ₃ real y aproximado.....	39
5.3 Comparación grafeno y BC ₃ real.....	43
6. Conclusiones	47

1. Introducción.

Hay una relación directa entre el Índice de Desarrollo Humano de un país, estimado por la Organización de las Naciones Unidas, y el consumo de energía de este. El desarrollo de una sociedad se basa en su consumo de energía, y, hasta la fecha, la mayor parte de esta viene procedente del petróleo, debido a su fácil acceso. Más del 80 % proviene de combustibles fósiles, de los cuales el 58 % son únicamente debidos al sector del transporte [1].

Al extraer la energía del petróleo, se generan residuos que conllevan graves problemas medioambientales. Además, estos combustibles fósiles están repartidos de manera desigual, lo que se traduce en precios volátiles que dependen de factores políticos, y, al no ser renovables, no podemos contar con que sigan existiendo en un futuro no demasiado lejano, sobre todo teniendo en cuenta que, a medida que avanzan las sociedades, su consumo se hace cada vez mayor. Se espera que la demanda mundial energética aumente un 1,6 % cada año hasta 2030 [2], aunque, en 2018, se experimentó un crecimiento del 2,9 % [3]. La utilización de energías renovables es una de las maneras demostradas de asegurar una reducción del uso de carbón, y, a la vez, satisfacer la creciente demanda energética [4].

El hidrógeno es un candidato interesante debido a su abundancia; no es una fuente energética, es un vector energético, que permite la transformación de un tipo de energía en otro. Presenta varios problemas, ya que es un material complicado de almacenar, inflamable, y puede explotar al entrar en contacto con el oxígeno de la atmósfera. Respecto al precio, aunque hace algunos años era excesivamente caro, en los últimos años su coste se ha ido abaratando. Mientras el precio de la gasolina es aproximadamente 1,3 €/L (2,21 €/kg), el del hidrógeno *verde*, es decir, producido con energía renovable, estaba comprendido entre 2,56 €/kg y 5,58 €/kg en 2020. El nombre de “una economía basada en el hidrógeno” procede de sustituir los combustibles fósiles por hidrógeno.

2. Una economía basada en el hidrógeno

2.1. Producción del hidrógeno

El hidrógeno es el elemento más abundante en la Tierra y en el Universo. Sin embargo, en nuestro planeta no se encuentra de manera libre, sino como parte de otra sustancia. Por ello, necesitamos encontrar métodos para poder extraerlo y utilizarlo de manera eficiente.

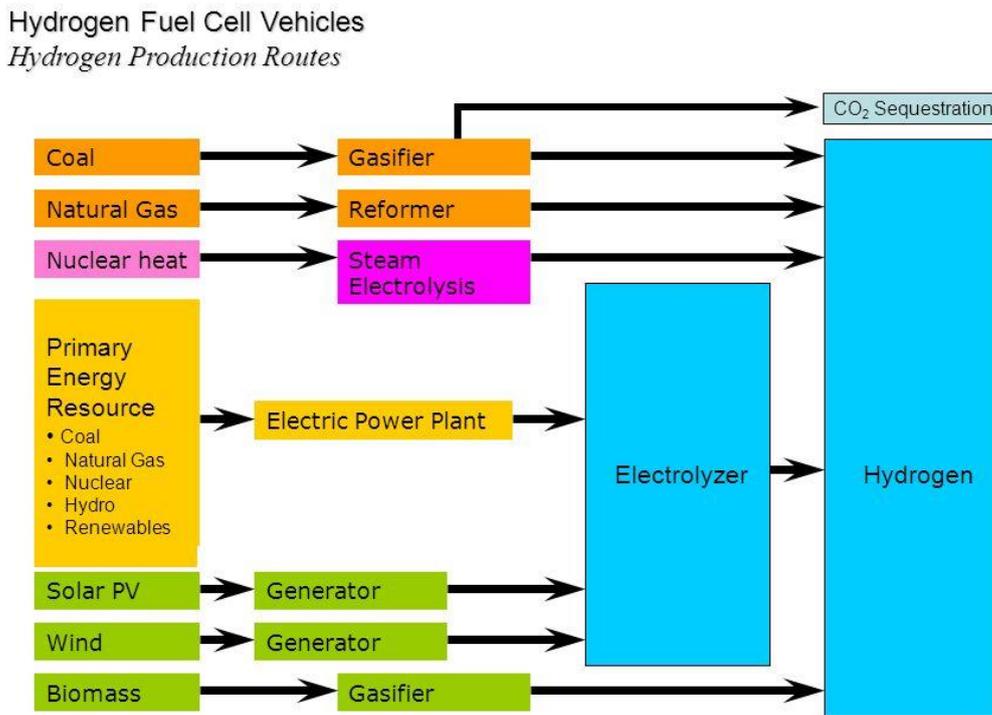
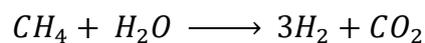


Figura 1. Métodos de producción de hidrógeno [6]

Analicemos brevemente algunos de los métodos más relevantes, reflejados en la figura 1, entre otros:

2.1.1- A partir de gas natural:

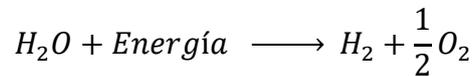
Un ejemplo de ello es la producción de hidrógeno a partir del metano. Para ello, sólo hay que mezclarlo con agua, utilizando un catalizador para acelerar la reacción. Ocurre de la siguiente manera:



Este procedimiento es el más barato. Sin embargo, conlleva emitir CO₂, en torno a 7 kg de CO₂ por cada kg de H₂ producido.

2.1.2- Electrólisis del agua:

La electrólisis es la técnica más efectiva para separar la molécula de agua en sus componentes [7]. Sin embargo, la reacción es altamente endotérmica, y va a ser la electricidad la que suministre esa energía necesaria [8]. La reacción que tiene lugar es la siguiente:



Se pueden diferenciar tres tipos de electrólisis:

- Electrólisis alcalina:

En la célula alcalina existen dos electrodos, una separación microporosa, y una disolución acuosa alcalina, típicamente hidróxido de potasio (KOH) o hidróxido de sodio (NaOH), de aproximadamente un 30 % en masa [9, 10].

En una célula alcalina, la solución entra en el cátodo, donde se descompone en hidrógeno y OH^- [11]. el OH^- viaja a través de la separación hasta el ánodo, donde forma O_2 . El hidrógeno se queda en la solución alcalina, donde, posteriormente, fuera de la célula, se separa. La figura 2 muestra esquemáticamente el proceso.

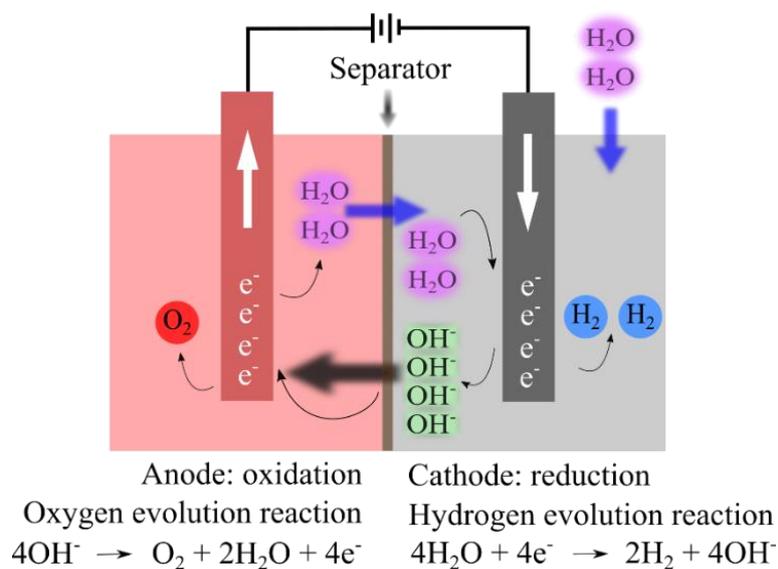


Figura 2. Electrólisis alcalina [12]

- Electrólisis PEM (Proton Exchange Membrane):

El funcionamiento de la electrólisis PEM se muestra esquemáticamente en la figura 3. El agua se introduce en el ánodo, donde se separa en protones y oxígeno; los protones viajan a través de la membrana hasta el cátodo, donde se recombinan con los

electrones y forman hidrógeno. El oxígeno queda atrás, junto con el agua que no ha reaccionado.

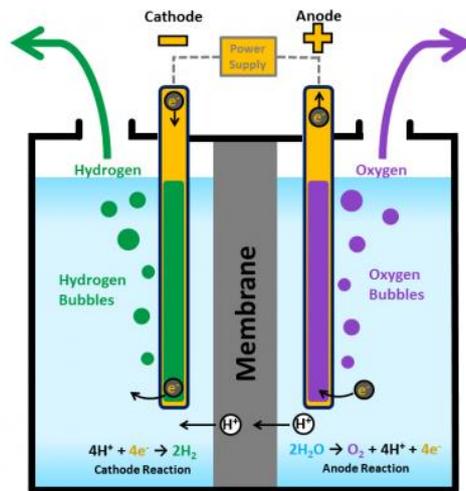


Figura 3. Electrólisis PEM [13]

- Electrólisis SOEC (Solid Oxide Electrolysis Cells):

El esquema del funcionamiento de la electrólisis SOEC se muestra en la figura 4. El mecanismo es muy similar al de los electrolizadores alcalinos. De hecho, las reacciones en el ánodo y en el cátodo son iguales [14]; la diferencia es que, en vez de usar sólo energía eléctrica, también se usa energía térmica, la cual aumenta la eficiencia del electrolizador [15].

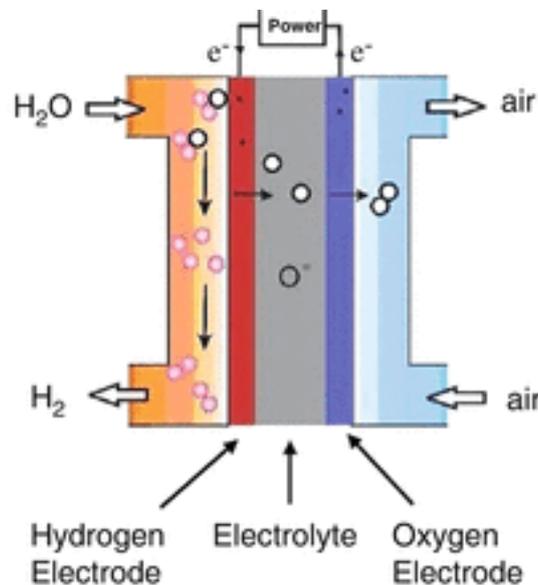


Figura 4. Electrólisis SOEC [16]

La electrólisis alcalina es la más utilizada y la más desarrollada. Aunque la electrólisis PEM es más eficiente que la alcalina, también es más costosa. La más eficiente de las tres es la SOEC, pero, debido a ser tan relativamente reciente, todavía hay dificultades que afrontar, y continúa en desarrollo [17]. La producción de hidrógeno mediante combustibles fósiles es, hasta la fecha, la más desarrollada y utilizada, concretamente, hasta el año 2016, el 48 % del hidrógeno mundial se obtenía utilizando estos métodos [18-20].

Aunque la electrólisis permita obtener hidrógeno de una extremada pureza, su alto consumo de energía hace que cueste demasiado como para poder competir con otras maneras de producción masiva de este, contribuyendo en un 5% a su producción total [21]. Además, si lo que se quiere es reducir la contaminación, se tendría que usar fuentes de energía renovable para hacer funcionar a los electrolizadores. Utilizando energía renovable, este método es el más limpio existente [14].

2.2. Almacenamiento del hidrógeno

La densidad de energía por unidad de masa del hidrógeno es 39,4 kWh/kg, aproximadamente tres veces mayor que la del resto de combustibles químicos (por ejemplo, la densidad de los hidrocarburos líquidos es 13,1 kWh/kg [22]).

El principal inconveniente del hidrógeno es su almacenamiento, aparte de los problemas de seguridad que presenta, ya que es un elemento potencialmente combustible al entrar en contacto con el oxígeno de la atmósfera. Las fuerzas repulsivas entre las moléculas de hidrógeno son tales que la densidad volumétrica es muy pequeña; por ejemplo, temperatura ambiente y presión atmosférica, 1 kg de hidrógeno ocupa 11 m³ [22]. Consecuentemente, es necesario comprimir el hidrógeno a presiones muy altas para tener una densidad energética relevante o almacenarlo en estado líquido.

En el diagrama de la figura 5 se puede ver que tiene que la temperatura crítica es muy baja ($T = 33$ K), consecuencia de la fuerte repulsión entre las moléculas.

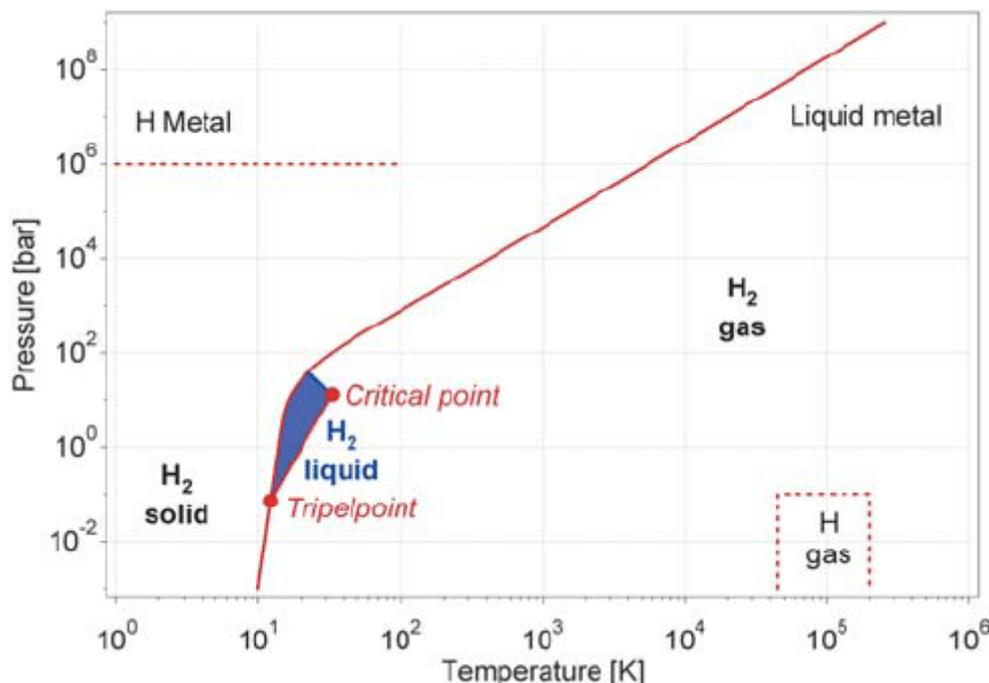


Figura 5. Diagrama de fases del hidrógeno [22]

Atendiendo al estado de agregación del hidrógeno, se distinguen varios métodos de almacenamiento, que se describen a continuación.

2.2.1- Hidrógeno gaseoso

Como se ha mencionado anteriormente, el hidrógeno tiene que ser comprimido para poder ser utilizado como combustible. En concreto, para conseguir un vehículo con

una autonomía de alrededor de 500 km, se necesitan unos 5-6 kg de hidrógeno a bordo de este. Debido al limitado espacio, hay que trabajar con presiones comprendidas entre 35 MPa y 70 MPa, con un gasto energético debido a la compresión entre el 12 % y 15 % (dependiendo si se comprime a 35 MPa o a 70 MPa [23]).

Cuando la presión es mayor que 70 MPa, las desviaciones del comportamiento de gas ideal son demasiado grandes, por lo que el gasto a la hora de comprimirlo no compensaría con el relativamente pequeño incremento energético. A la hora de utilizar uno de estos depósitos para un coche hay un gran peligro, debido a que, una fuga de hidrógeno, la cual podría ocurrir fácilmente en un accidente, podría producir una explosión catastrófica.

2.2.2- Hidrógeno líquido

La ventaja que tiene almacenar el hidrógeno en estado líquido frente a estado gaseoso es, que su densidad es mucho mayor. Por tanto, no es necesario comprimirlo a presiones tan altas. Sin embargo, debido a su baja temperatura crítica, como se puede ver en la figura 5, es necesario enfriarlo a temperaturas muy bajas (del orden de 20 K).

Además, existen dos problemas muy importantes: el flujo de calor desde el exterior del tanque hacia el interior hace que el hidrógeno se vaya evaporando, y, como consecuencia, la presión va incrementando, de modo que, al llegar a una cierta presión máxima, del orden de 1 MPa, ese hidrógeno gaseoso tiene que ser liberado. Este es un gasto significativo, por lo que debe limitarse en la medida de lo posible.

Otro gran problema es que, la molécula de hidrógeno está compuesta por dos protones y dos electrones; la combinación de dos electrones sólo conduce a un estado ligado si los espines de los electrones son antiparalelos. Esto quiere decir que la función de onda de la molécula tiene que ser antisimétrica respecto a intercambios espaciales de dos fermiones, por lo que existen dos grupos de moléculas, de acuerdo con el espín total nuclear, llamados para-hidrógeno ($I = 0$, espín nuclear antiparalelo) y orto-hidrógeno ($I = 1$, espín nuclear paralelo).

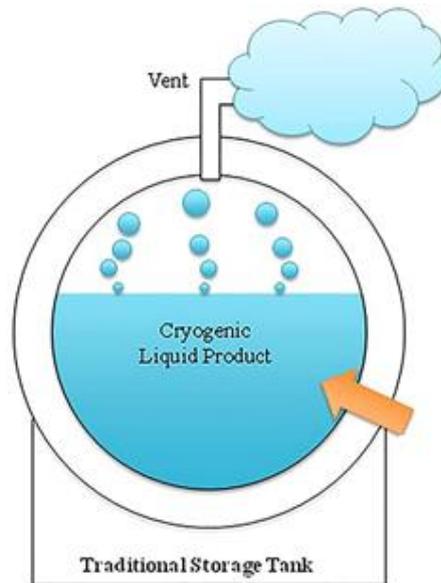


Figura 6. Almacenamiento líquido de hidrógeno

El hidrógeno, a temperatura ambiente, está formado por un 25 % de para- y un 75% de orto-. Sin embargo, según baja la temperatura, el para- va haciéndose más probable, hasta llegar a tener un 99,7 % a 21,2 K. La transición de orto-hidrógeno a para-hidrógeno es lenta, siendo su tiempo de semivida superior a un año, y es una transición exotérmica; para temperaturas por debajo de 77 K, la entalpía de conversión es de 523 kJ/kg, mientras que el calor latente de vaporización del hidrógeno es de 451,9 kJ/kg, lo cual supone un gran problema, debido a que el hidrógeno acabaría evaporándose. Hay métodos que aceleran esta conversión, de manera que es posible tener sólo para-hidrógeno en el tanque, sin embargo, la energía requerida para este procedimiento ya es alrededor de un 30 % de la energía almacenada, entre esto y el problema de la evaporación del hidrógeno hacen que esta forma de almacenar hidrógeno no sea muy viable.

2.2.3- Hidrógeno adsorbido y absorbido

Algunos materiales son capaces de atrapar y almacenar el hidrógeno, bien sea en su superficie o en su interior. Es necesario hacer una distinción entre adsorber y absorber. La absorción ocurre en el interior del material, el adsorbato pasa a formar parte de la estructura interna del absorbente, es un tipo de almacenamiento volumétrico. La adsorción, se da en la superficie, el adsorbato queda retenido en la cara del adsorbente. La figura 7 muestra esquemáticamente estos procesos. En este trabajo fin de grado nos centraremos en la adsorción.

La entropía de una molécula de hidrógeno libre disminuye cuando se liga a la superficie del material, ya que disminuye su número de microestados, por lo que la energía del enlace ΔE tiene que ser mayor que el valor $T\Delta S$, siendo ΔS la diferencia de

entropía entre la molécula libre y la ligada, y T la temperatura, para que se pueda llegar a producir.

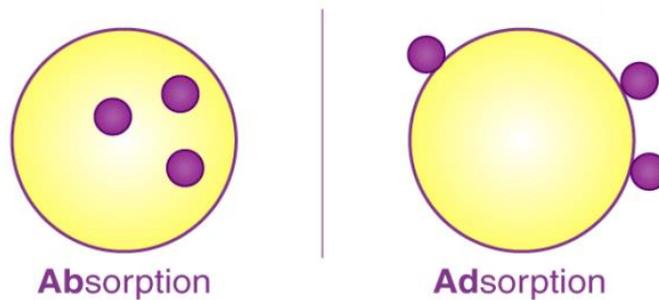


Figura 7. Adsorción y absorción

2.2.4- Quimisorción y fisorción

En la quimisorción las fuerzas intermoleculares entre sorbente y sorbato, forman enlaces químicos; la molécula de hidrógeno se disocia para formar otros enlaces con el sorbato, enlaces tan fuertes como los de los hidruros metálicos [24]. La quimisorción no se considera viable para el depósito de hidrógeno, debido a que presenta tres grandes inconvenientes:

- (i) Para que el átomo H forme un enlace químico, primero debemos disociar el H_2 molecular, para lo cual se requiere entre 3-4 eV; difícil que ocurra bajo condiciones normales.
- (ii) La falta de sorbentes apropiados, debido a que, la energía de ligado del H al sorbato debe ser superior a la mitad de la energía de unión entre dos átomos H-H, la cual es 2,31 eV/H, para poder conseguir una fase de quimisorción estable.
- (iii) Se forma un enlace químico entre el hidrógeno y el sorbato tan fuerte que resulta un proceso irreversible a temperatura ambiente.

La fisorción ocurre cuando un gas entra en contacto con la superficie de un sólido. Las fuerzas intermoleculares involucradas son, en parte, pero no únicamente, responsables de las desviaciones de los gases reales respecto al comportamiento ideal: la fuerza de van der Waals. Esta fuerza es más relevante a bajas temperaturas, debido a la reducción de agitación térmica, y a altas presiones. Para la fisorción se necesitan materiales nanoporosos con una gran superficie específica, para que su capacidad de almacenamiento sea la máxima posible. La superficie específica se define como la superficie que tiene un sólido por unidad de masa.

A diferencia de la quimisorción, en este proceso no ocurre un cambio significativo en la estructura electrónica de las especies involucradas. En la fisisorción se van a originar varias capas de sorbato por encima de la superficie del sorbente, dependiendo de la temperatura.

Almacenar el hidrógeno mediante fisisorción no presenta los problemas que tenía el hidrógeno gaseoso y líquido; por ejemplo, la reacción de liberación del hidrógeno del medio adsorbente es endotérmica, por lo que, en caso de fuga, nunca conducirá a una explosión [25]. Además, la ligadura existente entre hidrógeno y adsorbente no es muy fuerte, por lo que la reacción de desorción puede ser realmente rápida. La figura 8 muestra, de manera esquemática, la diferencia existente entre ambas energías de ligadura. Una ventaja adicional de la fisisorción es que los materiales estudiados como candidatos a depósitos de este tipo son ligeros, lo cual es una cualidad importante para la automoción.

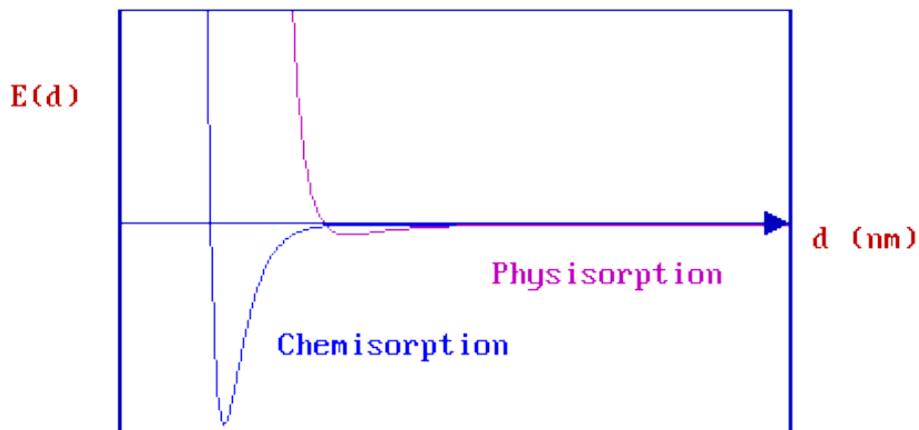


Figura 8. Diferencias entre las energías en la fisisorción y la quimisorción

2.2.5- Los tipos de capacidades de almacenamiento

En el caso del almacenamiento por adsorción, definir bien la capacidad de un material puede resultar problemático, debido a que no todo el hidrógeno queda adsorbido por este; hay también hidrógeno libre debido a la compresión.

Por ello, se definen tres tipos de capacidades. La capacidad en exceso, o “exceso de Gibbs”, la capacidad absoluta, y la total [26]. La figura 9 refleja las diferencias entre las tres capacidades. El exceso de Gibbs es la cantidad de gas que contribuye a que haya una mayor densidad de gas en las proximidades de la superficie de la que habría en el caso en que el gas fuera completamente libre. Este exceso se debe a las interacciones atractivas entre el hidrógeno y el sólido. El volumen en el que se encuentra este exceso se conoce como volumen de adsorción (V_{ad}), el cual es imposible de medir con exactitud, pero su definición nos ayuda a entender mejor el concepto de capacidad absoluta y total. La capacidad absoluta incluye todo el gas que cae dentro del volumen de adsorción, y, por lo tanto, interactúa con la superficie del material. Por último, la

capacidad total incluye además el hidrógeno libre o comprimido que se encuentra dentro de los poros del material.

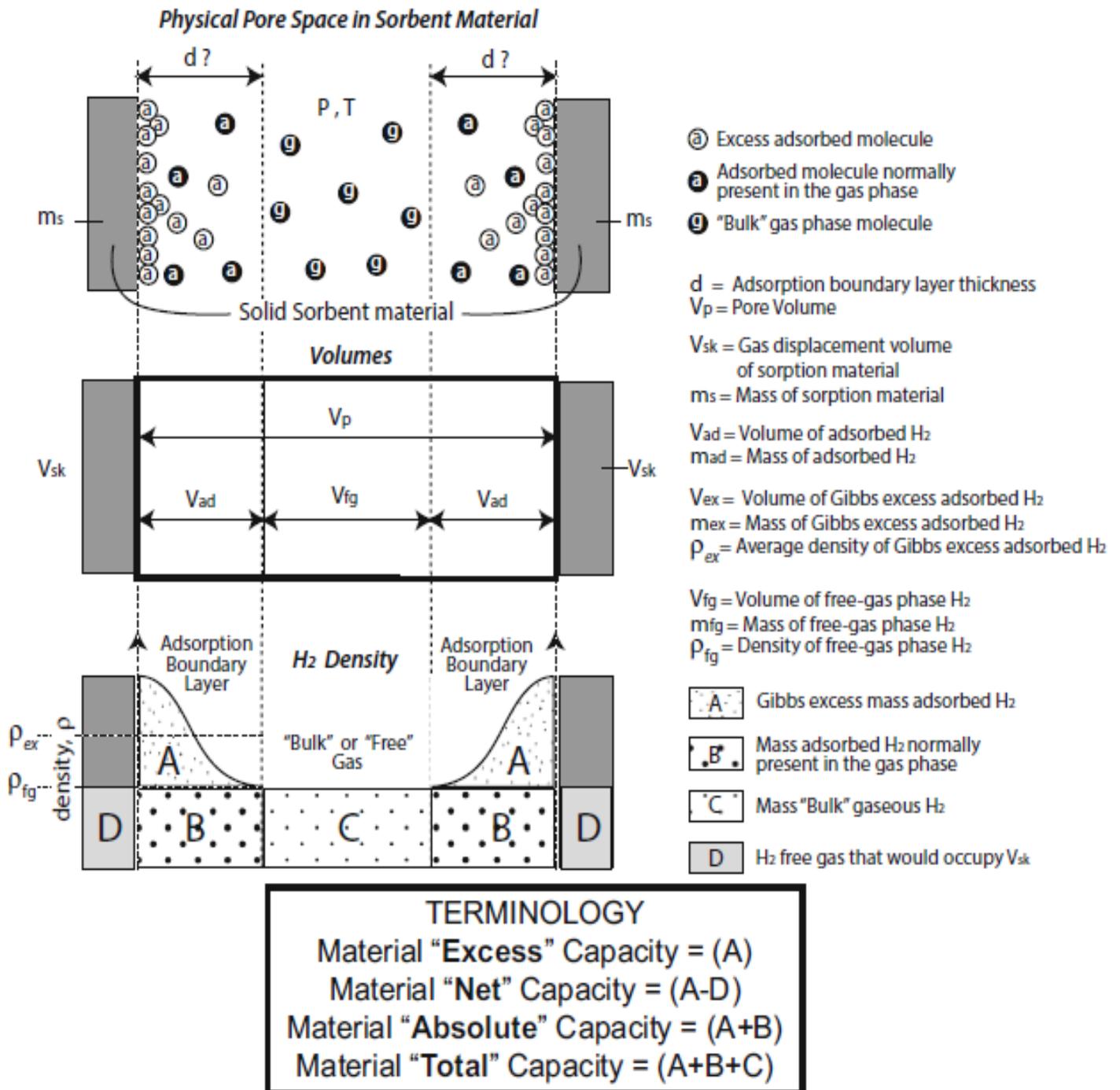


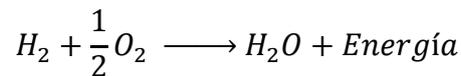
Figura 9. Tipos de capacidades de almacenamiento de hidrógeno [26]

La capacidad que será examinada en este TFG es la capacidad total.

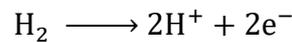
2.3. La pila de hidrógeno

Una pila de hidrógeno, o pila de combustible, es una especie de “fábrica” que toma combustible como elemento de entrada y produce energía como elemento de salida. Igual que una fábrica, una pila de combustible producirá energía mientras se le suministre combustible; esta es la diferencia clave con respecto a las baterías normales. Mientras que ambas son elementos basados en la electroquímica, la pila de combustible no se agota al producir electricidad, es simplemente una “fábrica”, que transforma la energía química almacenada en el combustible en electricidad [27].

En una célula simple, la ecuación general de la reacción es



que es justamente la reacción inversa de la electrólisis del agua. Como se muestra en la figura 10, las semirreacciones son, en el ánodo,



y en el cátodo,

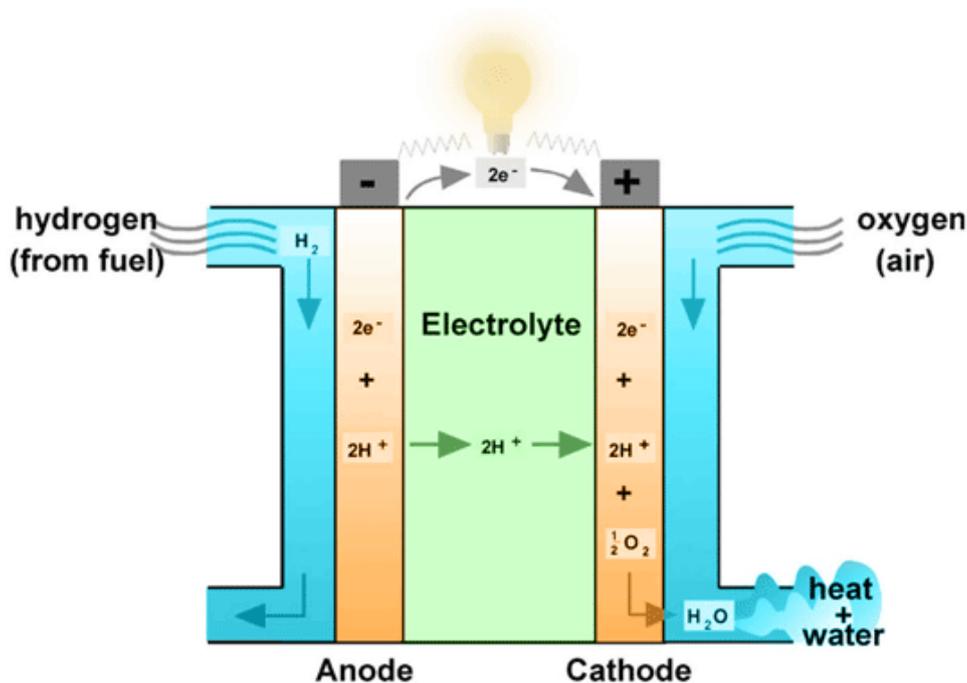
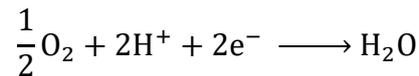


Figura 10. Célula de combustible

El proceso que tiene lugar es el siguiente. El hidrógeno llega hasta el ánodo, donde se separa en protones y electrones. El ánodo y el cátodo están separados a través de un electrolito, de manera que los protones pueden pasar directamente, pero los

electrones no, por lo que tienen que atravesar un circuito externo y realizar el trabajo deseado antes de completar la reacción en el cátodo. Una vez llegan al cátodo, se juntan con el oxígeno para formar agua. La primera célula de combustible fue inventada por William Grove en 1839 [27].

La tensión generada por una de estas células es muy pequeña, en torno a 1,2 V, por lo que sería necesario conectar varias en serie para tener una potencia mayor, y, el único residuo que producen es agua.

Estos sistemas, convierten la energía electroquímica directamente en eléctrica, mientras que los motores convencionales necesitan convertirla primero en energía mecánica, lo cual reduce bastante su eficiencia. Para ponerlo en perspectiva, la eficiencia de una pila de combustible se sitúa entre el 40 % y el 85 %, dependiendo del tipo, mientras que la de un motor diésel es del 35 %, el de una turbina eólica, del 25%, y, la de una célula fotovoltaica, entre el 6 % y el 19 % [28].

2.3.1- La pila de combustible en el vehículo de hidrógeno

Como cualquier coche eléctrico normal, el vehículo de hidrógeno utiliza electricidad para hacer funcionar un motor eléctrico, la diferencia es que utiliza una célula de combustible, en lugar de una batería normal. En la figura 11 se ven las distintas partes

- **Batería auxiliar:** Una batería normal, que proporciona electricidad para encender el coche y suministrar potencia a los accesorios.
- **Paquete de baterías:** Almacena energía generada en las frenadas y suministra potencia extra al motor.
- **Transformador DC/DC:** Convierte la corriente continua de alta tensión generada por el paquete de baterías en corriente continua de baja tensión necesaria para alimentar los accesorios del vehículo y recargar la batería auxiliar.
- **Motor eléctrico de tracción:** Utilizando la energía proveniente de la célula de combustible y del paquete de baterías, es lo que hace girar las ruedas.
- **Célula de combustible:** Que transforma la energía química en electricidad, como se ha explicado anteriormente.
- **Tanque de hidrógeno:** Donde se encuentra almacenado el hidrógeno. Es donde se centra este TFG, por ello se han realizado simulaciones con el BC₃, para comprobar si es un tanque de hidrógeno apto.

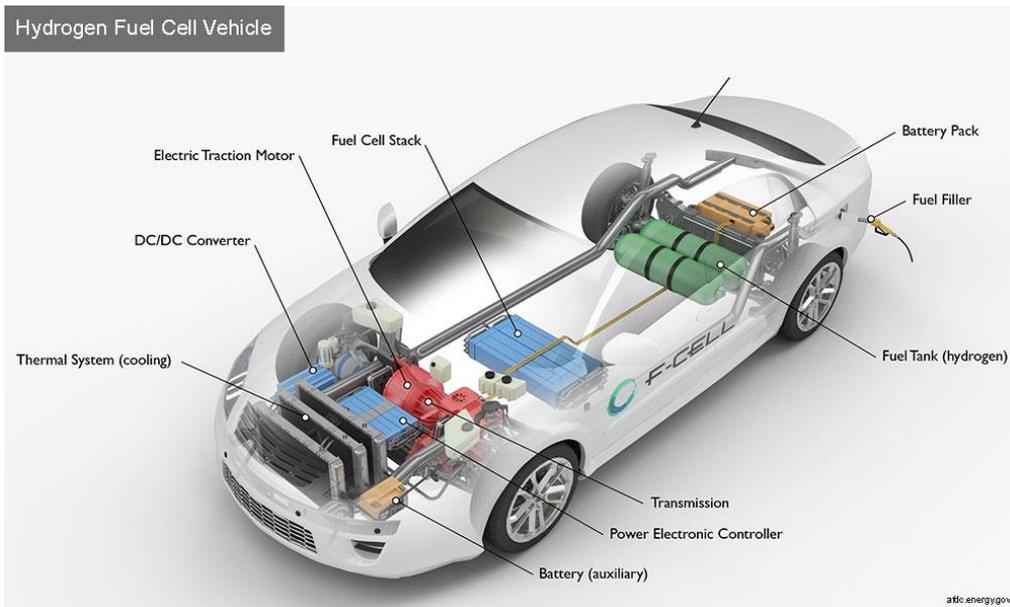


Figura 11. Esquema del vehículo de hidrógeno [29]

3. Materiales adsorbentes. El BC₃

Los materiales porosos tienen un papel protagonista en el almacenamiento de hidrógeno por fisisorción, debido a que una alta porosidad está directamente relacionada con una mayor capacidad de almacenar hidrógeno [30]. Es importante encontrar un tamaño del poro que maximice la interacción con el hidrógeno, debido a que las fuerzas de Van der Waals, responsables de la fisisorción, no son muy fuertes. Se busca el tamaño del poro que haga que se solapen los potenciales creados por las paredes del mismo.

Según el tamaño de estos, los materiales se pueden clasificar en macroporosos ($d > 500 \text{ \AA}$), mesoporosos ($500 \text{ \AA} > d > 20 \text{ \AA}$) y microporosos ($20 \text{ \AA} > d$); estos últimos, a su vez, pueden ser divididos en ultramicroporosos ($d < 7 \text{ \AA}$) y supermicroporosos ($7 \text{ \AA} < d < 20 \text{ \AA}$). La siguiente sección es dedicada a los materiales porosos más investigados. Antes de ver los materiales porosos que poseen una importante capacidad de almacenamiento de hidrógeno, vamos a introducir una serie de definiciones relacionadas con la capacidad de almacenamiento (en este caso, hidrógeno) de un material:

- Superficie específica: Es la cantidad de superficie que tiene un material por unidad de masa; dado que el proceso ocurre en la cara externa del sólido, es deseable que tenga una superficie específica alta, para así, aligerar el peso lo máximo posible.

- Capacidad gravimétrica (g_c): Es la cantidad de masa de H₂ almacenada, expresada en % en masa (weight %) (wt %). Su expresión es:

$$g_c = \frac{m_{H_2}}{m_{H_2} + m_{ads}} \cdot 100 \quad (1)$$

siendo m_{ads} la masa del adsorbente, y m_{H_2} la masa de hidrógeno almacenada

- Capacidad o densidad volumétrica (v_c): Es la cantidad de masa de H₂ almacenada por unidad de volumen en el que se encuentra.

$$v_c = \frac{m_{H_2}}{\text{Volumen}} \quad (2)$$

3.1. Zeolitas

En el sentido estricto de la definición, las zeolitas son aluminosilicatos; aunque también pueden incluirse en este grupo otros compuestos, como aluminofosfatos. Son sólidos microporosos con una gran estabilidad térmica, que tienen un gran potencial en la adsorción de gases no polares [31]. El almacenamiento reversible de gases en las zeolitas es un fenómeno conocido, y, en las últimas décadas, se ha estudiado su capacidad de adsorción de hidrógeno.

Un ejemplo de zeolita es el NaX, una faujasita que, a 77 K y 1,5 MPa, llega a tener una capacidad gravimétrica de 1,79 wt % [31].

3.2. Materiales carbonosos

Las formas alotrópicas del carbono han sido ampliamente estudiadas como depósitos de hidrógeno debido a su baja densidad, gran variedad estructural, extensiva estructura porosa y buena estabilidad química [32]. Estos materiales presentan una rápida adsorción y desorción de hidrógeno, al menos a la temperatura de 77 K, lo cual es clave para las aplicaciones automovilísticas. Las primeras medidas que se realizaron de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno en nanotubos de carbono reportaban valores muy dispares. Sin embargo, estudios más recientes muestran resultados más consistentes.

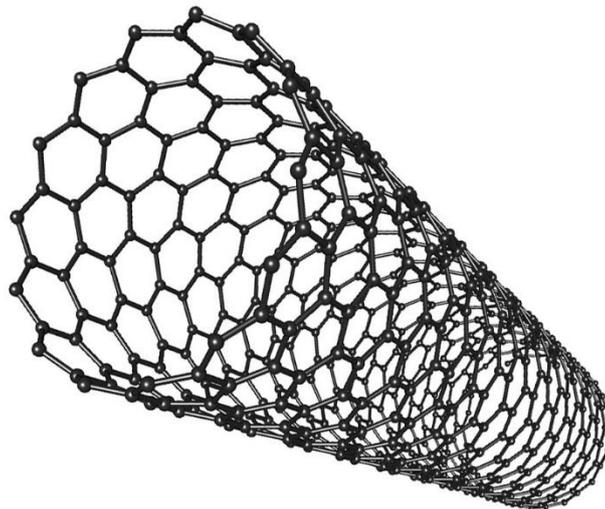


Figura 12. Nanotubo de carbono

El objeto de estudio de este trabajo de fin de grado está inspirado en una forma alotrópica del carbono, concretamente en el grafeno.

3.3. Polímeros con microporosidad intrínseca

La mayoría de los polímeros no presentan microporosidad significativa, debido a que llenan el espacio de manera eficiente [33]. Sin embargo, los polímeros con microporosidad intrínseca (PIMs) están compuestos por rígidas macromoléculas retorcidas, que ocupan el espacio de forma ineficiente, dejando vacíos interconectados de tamaño de moléculas, es decir, microporos.

Estos materiales son prometedores en varias aplicaciones, como la catálisis heterogénea y la adsorción de compuestos orgánicos. Pueden llegar a presentar superficies específicas elevadas, de 2000 m²/g [33]. Un ejemplo es el Trip-PIM, cuya estructura se puede ver en la figura 13, el cual posee, a una temperatura de 77 K y 1 MPa de presión, una capacidad gravimétrica igual a 1,6 wt %.

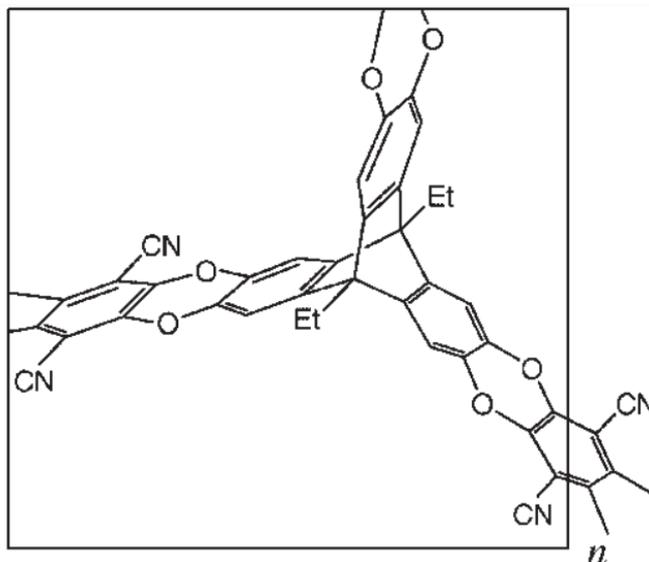


Figura 13. Estructura del Trip-PIM [33]

3.4. Metal-Organic Frameworks (MOFs)

Al igual que las zeolitas, los MOFs son materiales porosos cristalinos, pero a diferencia de estas, no son compuestos completamente inorgánicos, sino que pertenecen a la familia de compuestos híbridos orgánico-inorgánicos; consisten en átomos – o clústeres – metálicos en los nodos del sólido, conectados entre sí mediante ligaduras orgánicas. Han atraído mucha atención en los últimos años, debido a que se pueden sintetizar MOFs porosos, que tienen superficies específicas muy grandes, y se puede modificar el tamaño de sus poros y su topología, por lo que son materiales muy versátiles [34]. Sus posibles aplicaciones son prometedoras, en concreto, pueden ser utilizados para el almacenamiento de hidrógeno.

Respecto a las zeolitas, sufren una desventaja, y es su relativamente baja estabilidad térmica, sin embargo, presentan otras ventajas, como la mayor superficie específica, o el fenómeno del *breathing* [35, 36]. Consiste en que el diámetro de sus poros aumenta o reduce su tamaño con los estímulos externos, como pueden ser las moléculas de un gas, un solvente o debido a la presión.

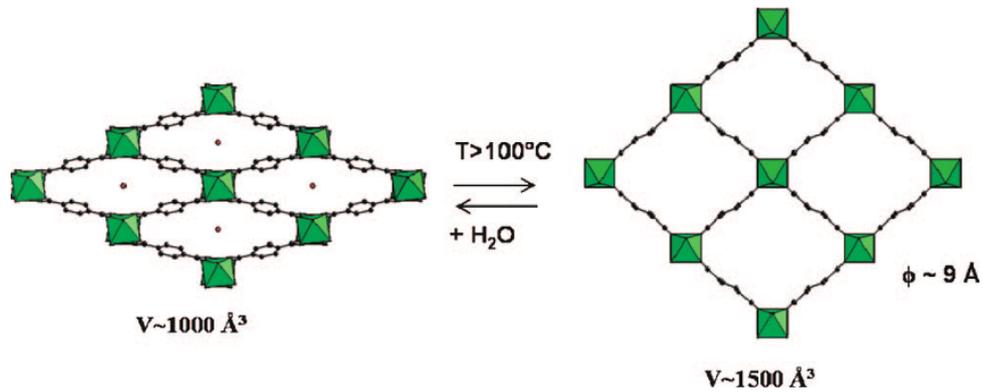


Figura 14. El fenómeno del breathing [35, 36]

3.5. El BC_3

El grafeno presenta unas propiedades mecánicas extraordinarias, además de una conductividad térmica muy alta. Asimismo, exhibe unas características ópticas y electrónicas bastante prometedoras [37]. Esto hace que sea considerado para el diseño de una amplia variedad de dispositivos avanzados.

Sin embargo, hay algunos aspectos en los que no destaca, como, por poner un ejemplo, es un semimetal que tiene una banda prohibida nula, lo que lo hace un mal candidato en lo respectivo a nanotransistores. Este, y otros ejemplos, como el afán por construir un material con una mejor capacidad de almacenamiento de hidrógeno, han hecho que se estudien métodos para mejorar estos aspectos, como la fabricación de láminas similares al grafeno, pero añadiendo otros elementos. Es aquí donde entra en juego el boro: un elemento vecino del carbono, con un tamaño atómico muy similar, y con la habilidad de formar fuertes enlaces covalentes con él. En este contexto, surge el BC_3 , objeto de estudio principal de este trabajo de fin de grado. El BC_3 ha sido sintetizado experimentalmente en 2005 [38], por lo que se conoce su estructura, parecida a la del grafeno, que muestra en el panel izquierdo de la figura 15. La distancia entre átomos de carbono es $1,40 \text{ \AA}$, la distancia entre átomos de carbono y boro es $1,60 \text{ \AA}$, y la existente entre átomos de Boro es 3 \AA .

Las nanoláminas de BC_3 son candidatas prometedoras para el almacenamiento de energía, aplicaciones en nanoelectrónica, dispositivos magnéticos, catálisis y fotocatalisis [37]. Además, veremos que el añadido del boro es beneficioso debido al potencial que tiene para inducir interacciones más fuertes con el H_2 , lo cual es clave para la retención de este. La nanolámina de BC_3 presenta una red plana hexagonal, al igual que el grafeno, pero, a diferencia de este, la de BC_3 es más ligero [39], lo cual es una cualidad atractiva, ya que la capacidad gravimétrica de almacenamiento es inversamente proporcional a la masa.

El modelo de poro que será empleado será el de poro plano-paralelo, es decir, dos láminas de BC_3 , situadas paralelamente, una encima de la otra, y con el hidrógeno entre ambas. Esto es así debido a que, experimentalmente, se ha visto que los materiales carbonosos presentan regiones que exhiben este comportamiento [40-42]. En la figura 15 se puede observar tanto la estructura del material como la forma del poro simulado.

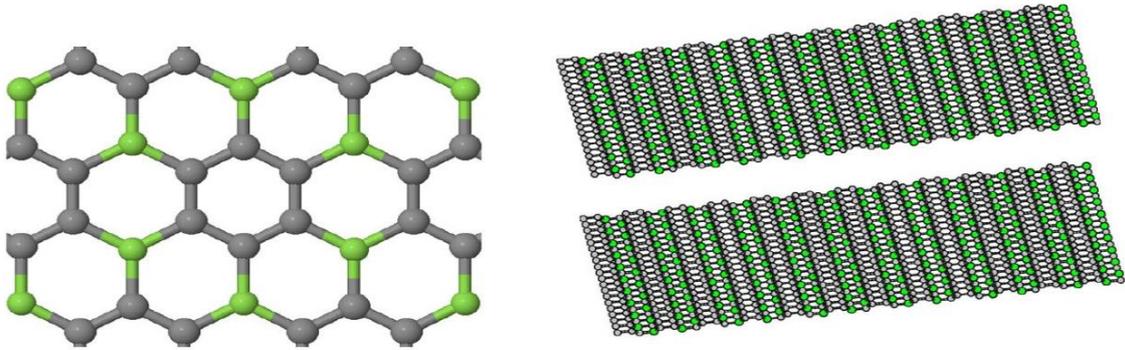


Figura 15. En el panel de la izquierda, la estructura de la lámina BC_3 . En el de la derecha, la simulación de la celda de dos monocapas de BC_3 . Las esferas verdes y grises representan boro y carbono, respectivamente [39]

En este trabajo fin de grado, y a modo de test, se ha simulado también un poro de BC_3 con estructura aproximada, utilizando para cada lámina de BC_3 la misma estructura que la del grafeno, substituyendo los átomos de carbono necesarios por boro, pero manteniendo las mismas distancias entre átomos vecinos que las del grafeno (1,42 Å). El objetivo de este test es estudiar el efecto del boro sobre el carbono, manteniendo el resto de las condiciones iguales. Por tanto, este estudio, será en paso intermedio en la comprensión de los resultados obtenidos entre el grafeno y el BC_3 .

Por tanto, en este trabajo fin de grado se han realizados simulaciones de Monte Carlo-Metrópolis, en tres tipos de poros: de grafeno, de un BC_3 con estructura aproximada y equivalente a la del grafeno, y del BC_3 con la estructura real. Después de presentar el modelo teórico y el método utilizado en este TFG, se mostrarán y analizarán de forma comparativa los resultados en los tres tipos de poros.

4. Modelo teórico. Método empleado

En las simulaciones realizadas en este TFG, se utiliza el método de Monte Carlo y el algoritmo de Metrópolis, que explicamos a continuación. La temperatura de las simulaciones en este TFG es la temperatura ambiente, $T = 298,15$ K. Las partículas que forman el sólido van a estar fijas, mientras que las de hidrógeno van a ser capaces de moverse, y, si se mueven, la distancia máxima que pueden recorrer en una iteración es de 1 \AA .

4.1. Método de Monte Carlo

Durante la Segunda Guerra Mundial, los físicos del laboratorio científico de Los Álamos se encontraron con un problema determinando la distancia que podrían recorrer los neutrones en función del medio en el que se encontrasen. Este problema era extremadamente complicado de resolver, debido a que determinarlo mediante el método de prueba y error sería demasiado caro, llevaría demasiado tiempo, y, además, sería peligroso. Por otra parte, aunque se tenía casi toda la información necesaria para hacer un cálculo teórico, resultaba imposible condensar todas las variables a tener en cuenta en una fórmula que pudiera predecir la secuencia entera. A raíz de esto, John von Neumann y Stanislas Ulam propusieron una solución; una solución que, en práctica, era reducir el problema a una ruleta: paso a paso, las probabilidades de los eventos por separado forman un conjunto que nos da una solución aproximada del problema [43].

El nombre Monte Carlo fue acuñado por Metrópolis, inspirado por el interés de Ulam en el póquer, debido al parecido de las simulaciones estadísticas con los juegos de azar, y porque, Monte Carlo, capital de Mónaco, era un enorme centro de juego. Hoy en día Monte Carlo se refiere a cualquier método que utilice secuencias de números aleatorios para realizar simulaciones estadísticas [44]. En este método, se generan números de manera aleatoria dentro de un posible intervalo, dependiendo del problema, teniendo en cuenta sus probabilidades, y luego se insertan esos valores en las ecuaciones que rigen el sistema. Combina aleatoriedad y determinismo.

Debido a que es de carácter estadístico, se deben generar un número de datos lo suficientemente grande. Es posible demostrar que el error de los métodos de Monte Carlo es menor cuanto mayor sea el número de datos generados [45]. Este método se usa para resolver problemas de muchos campos: física química, economía, meteorología, ingeniería, física nuclear, física de materiales, etc.

El método de Monte Carlo 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. La secuencia de números es generada a partir de un número entero llamado semilla, que etiqueta uno de los números de la sucesión. 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 generan 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. Para las simulaciones, se combinará el método de Monte Carlo con el algoritmo de Metrópolis.

4.2. Algoritmo de Metrópolis

Antes de explicar del algoritmo de Metrópolis, es necesario definir el concepto de “microestado”. Se denomina “microestado” al conjunto formado por la posición de cada partícula del sistema y sus respectivas velocidades. Es imprescindible un algoritmo que vaya almacenando cada una de estas configuraciones, y que, además de eso, utilizando un cierto criterio previamente asignado, descarte aquellas que no sean válidas, para poder examinar debidamente la evolución del sistema, ya que, en un sistema físico real, no todo va a ser posible. Es aquí donde entra en juego el algoritmo de Metrópolis.

El proceso va a ser de la siguiente manera: se parte de una situación inicial, con una configuración predeterminada, formada por un número de moléculas de hidrógeno y sus respectivas posiciones iniciales. La simulación será una sucesión de iteraciones; en cada iteración pueden ocurrir tres cosas:

- Que se mueva una molécula de hidrógeno
- Que se introduzca una nueva molécula de hidrógeno
- Que una molécula de hidrógeno salga del sistema

Es importante que las probabilidades de añadir o eliminar una molécula sean iguales, de forma que se cumpla el criterio de reversibilidad. En este trabajo, la probabilidad que una partícula se mueva es del 20 %, mientras que las probabilidades que tiene una molécula nueva de ser introducida o expulsada son del 40 % cada una.

Se introduce además una limitación en el número de moléculas, de manera que, si en una cierta iteración el número de moléculas ha alcanzado este máximo, en la siguiente iteración sólo será posible eliminar una molécula o modificar la posición de ciertas moléculas. El objetivo de esta limitación es evitar errores relacionados con las dimensiones de las configuraciones. Es decir, las coordenadas y otros vectores se definen con una dimensión igual a $N_{\text{máx}}$, de modo que a lo largo de la simulación el valor de N podría modificarse pero nunca será superior a $N_{\text{máx}}$, evitando así acceder a $x[N_{\text{máx}} + 1]$, que daría error. Este valor $N_{\text{máx}}$ se calcula antes de hacer la simulación. Su valor dependerá de los valores de p , V y T , y se calcula a partir de la ecuación de estado de forma aproximada: $N_{\text{máx}} = pV/k_B T$. Es frecuente incluir un factor adicional para una mayor seguridad, de modo que $N_{\text{máx}} = 2 p k_b T$.

El objetivo de la simulación es obtener los valores de ciertas propiedades, por ejemplo, las capacidades de almacenamiento de hidrógeno, densidad volumétrica y capacidad gravimétrica. Sin embargo, estas propiedades no se calculan en todas las iteraciones,

ya que, al principio, el sistema está lejos del equilibrio, y no tiene sentido saber estas capacidades fuera de este; por ende, las medidas se realizarán cuando el sistema alcance el equilibrio y el número de iteraciones sea suficientemente grande. A partir de ese punto, se toman estos valores cada cierto número de iteraciones, siendo, el resultado final, el promedio de todos estas medidas. En nuestro caso, el número máximo de iteraciones es de 10^6 .

El conjunto estadístico en el que vamos a trabajar va a ser el conjunto gran canónico (μ V T), es decir, durante todo el proceso, van a ser constantes el potencial químico, el volumen y la temperatura del sistema.

El criterio utilizado para aceptar o rechazar una configuración depende del microestado inmediatamente anterior a este, y se describe a continuación.

4.2.1- Criterio de Metrópolis

El algoritmo de Metrópolis-Hastings es un método de Monte Carlo en cadena de Markov empleado para la obtención de una secuencia de muestras aleatorias a partir de una distribución de probabilidad de la que el muestreo directo es difícil. Este método, junto con otros algoritmos basados en cadenas de Markov, se emplea generalmente para muestrear distribuciones multidimensionales, especialmente cuando el número de dimensiones es alto. Debido a que estamos en el conjunto gran canónico, y pueden variar tanto el número de partículas como sus posiciones, vamos a necesitar emplear dos criterios: uno para aceptar o rechazar las configuraciones cuando se mueven y el otro para cuando aumentan/disminuyen.

Para empezar, tenemos el estado inicial del sistema, que corresponde a la iteración $i = 0$, con un número definido de moléculas de hidrógeno $N(0)$, cada una en su posición inicial predeterminada; calculamos la energía potencial $V(i = 0)$ y se lee el $N(0)$ que viene ya predeterminado en el fichero de entrada. Para decidir si se mueve, añade, o sustrae una partícula, lo que se hace es generar un número aleatorio entre 0 y 1; si este número es menor que la probabilidad de movimiento, entonces se procede con este; en caso contrario, se procede con la adición/sustracción.

Suponiendo que estamos en una iteración cualquiera i y se quiere pasar a la iteración $i+1$, entonces, los pasos a seguir en el caso de que se mueva una partícula son los siguientes:

- 1) Se construye la nueva configuración, con la posición de la partícula cambiada, y se calcula $V(i+1)$. Si $\Delta V = V(i + 1) - V(i) < 0$, entonces se acepta el nuevo estado [46].
- 2) En el caso contrario, $\Delta V \geq 0$, se calcula la probabilidad de transición de la disposición inicial a la final, y se genera un número aleatorio r_n entre 0 y 1. Si $r_n \leq P$, entonces esta nueva configuración se acepta, en caso contrario, no. La probabilidad de transición es:

$$P = e^{-\Delta V/k_B T} \quad (3)$$

Este fue ideado por Nicholas Metrópolis en 1953 y le da nombre al método.

Si el proceso que ocurre es el de añadir/quitar una partícula, el criterio seguido es el siguiente:

En caso de adición, se genera un número aleatorio de 0 a 1; de nuevo, si este número es menor que la probabilidad de añadir la molécula, entonces se acepta la nueva configuración, si no, se rechaza. Esta probabilidad es:

$$P_{\text{adición}} = \frac{V}{\Lambda^3 [N(i)+1]} e^{\{-\beta[-\mu + E(N(i)+1) - E(N(i))]\}} \quad (4)$$

Para la sustracción, es exactamente igual, lo único que cambia es la expresión

$$P_{\text{sustracción}} = N(i) \frac{\Lambda^3}{V} e^{\{-\beta[\mu + E(N(i)-1) - E(N(i))]\}} \quad (5)$$

Donde V es el volumen, μ el potencial químico, $E[N(i)]$, la energía del sistema cuando el número de partículas es $N(i)$, y Λ la longitud de onda de de Broglie, que viene dada por la expresión:

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (6)$$

siendo m la masa de una molécula de gas.

Para decidir si se suma o resta una partícula, lo que se hace es generar, una vez más, un número aleatorio de 0 al 1; si el número es menor que 0,5 se elimina una molécula, y si es mayor, que 0,5 se añade una molécula.

Calculamos la propiedad A y guardamos su valor. En este trabajo, la propiedad A hace referencia a las capacidades gravimétricas y volumétricas del material. Como ya ha sido mencionado no es necesario calcular el valor de la propiedad A en todas las iteraciones. Basta con almacenar su valor desde una cierta iteración hasta $i_{\text{máx}}$ y hacer el promedio de dichos valores. El motivo de ignorar los valores anteriores de la propiedad es que el sistema no está en equilibrio. Con el objetivo de reducir las correlaciones entre las iteraciones, derivadas de la condición de Markov del método, así como reducir el tiempo de computación, el promedio de la propiedad A se calcula en las iteraciones $i, i + j, i + 2j$, etc.

4.3. Energía potencial

La interacción entre partículas vendrá modelizada por uno de los potenciales más utilizados en las simulaciones clásicas cuando se ven involucrados un gran número de cuerpos: el potencial de Lennard-Jones (LJ) [47], mostrado en la figura 16.

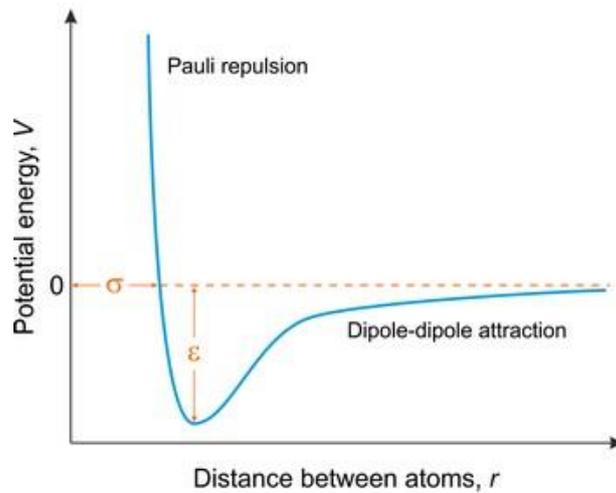


Figura 16. Potencial de Lennard-Jones [48]

El potencial LJ viene dado por:

$$V_{LJ}(r) = 4\epsilon\left(\left[\frac{\sigma}{r}\right]^{12} - \left[\frac{\sigma}{r}\right]^6\right) \quad (7)$$

siendo ϵ la profundidad del pozo de potencial, r la distancia entre los centros de las moléculas, γ , σ , la distancia entre partículas.

Este potencial permite modelar la interacción entre átomos y está constituido por una parte atractiva que actúa a grandes distancias (fuerza de Van Der Waals, o fuerza de dispersión) y una repulsiva que influye en distancias cortas (repulsión de Pauli). Los parámetros σ y ϵ dependen de las moléculas involucradas; σ indica la distancia a la que la interacción entre las partículas es nula y ϵ marca el mínimo de la curva de potencial.

Para calcular ϵ y σ en la interacción entre dos moléculas distintas (gas y superficie) se usarán las reglas de combinación de Berthelot y de Good-Hope [49]:

$$\epsilon_{12} = \sqrt{\epsilon_{11}\epsilon_{22}} \quad (8)$$

$$\sigma_{12} = \sqrt{\sigma_{11}\sigma_{22}} \quad (9)$$

El potencial LJ va a modelizar tanto la interacción de las moléculas de H_2 tanto con las demás moléculas del gas como con las paredes del poro de BC_3 .

Los parámetros ϵ y σ utilizados en la simulación son los siguientes:

Tipo de partícula	$\epsilon/(\text{eV})$	$\sigma/(\text{\AA})$	Fuente
B	0,004116	3,453	(Baowan and Hill, 2007) [50]
C-H ₂	0,002628	3,190	(Rzepka, 1998) [51]
H ₂	0,002870	2,970	(Rzepka, 1998) [51]

Tabla 1: Parámetros del potencial de Lennard Jones de los átomos y moléculas usados en las simulaciones de Monte Carlo

4.4. Potencial químico

El concepto de potencial químico, μ , de una sustancia pura, fue introducido por Gibbs a finales del siglo XIX, y su definición es la derivada parcial de la energía libre (G) respecto a la cantidad de sustancia a presión y temperatura constantes [52]:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j} \quad (10)$$

Tiene unidades de J/mol. Es decir, el potencial químico de una sustancia en un sistema es lo que varía la energía libre de este al añadir una cantidad infinitesimal de esta misma sustancia, manteniendo la presión y la temperatura, constantes, dividido entre la cantidad de materia añadida.

Como se ha mencionado antes, dentro de los poros del material van a estar presentes dos fases distintas del gas: la adsorbida y la comprimida. El potencial químico va a depender de la presión p de esta segunda [46]. La expresión de este es:

$$\mu = k_B T \cdot \ln\left(\frac{\Lambda^3 \phi p}{k_B T}\right) \quad (11)$$

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

Para el gas hidrógeno, existe una expresión empírica de $\phi = \phi(p, T)$, que vale para temperaturas mayores de 273,15 K y presiones menores o iguales que 300 MPa, que es el rango en el que se trabajará. Esta expresión tiene la siguiente forma:

$$\ln(\phi) = c_1 \cdot p - c_2 \cdot p^2 + c_3(e^{-p/300} - 1) \quad (12)$$

Donde las constantes son:

$$c_1 = e^{-3,8402 \cdot T^{\frac{1}{8}} + 0,5410} \quad (13)$$

$$c_2 = e^{-0,1263 \cdot T^{\frac{1}{2}} - 15,980} \quad (14)$$

$$c_3 = 300 \cdot e^{-0,11901 \cdot T - 5,941} \quad (15)$$

Las unidades en las que vienen expresas la presión y la temperatura son en MPa y en K, respectivamente. Las unidades de c_1 , c_2 y c_3 son de tal modo que el $\ln(\phi)$ sea adimensional.

4.5. Ecuación de estado

Como ecuación de estado del hidrógeno se utilizará la de Soave-Redlich-Kwong (SRK), que es una mejora de la de Redlich-Kwong, que, a su vez, es una modificación de la ecuación de los gases reales de Van der Waals [53, 54].

Lo que hizo la ecuación de Redlich-Kong fue cambiar el término atractivo de la de VdW, y, el objetivo de Soave era hacer que esta primera fuese, además, aplicable también a la fase líquida, con el mínimo número de parámetros empíricos posibles. Tiene la siguiente forma:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a \alpha(T)}{V_m(V_m + b)} \quad (16)$$

Con

$$\alpha(T) = [1 + (0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2)(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (17)$$

$$a = 0,42747 \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \quad (18)$$

$$b = 0,08664 \frac{RT_c}{p_c} \quad (19)$$

Donde ω es el factor acéntrico, y T_r es la temperatura reducida ($T_r = \frac{T}{T_c}$).

Además, de esta ecuación, también se puede obtener el anteriormente mencionado coeficiente de fugacidad, de la manera

$$\ln(\phi) = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \ln\left(\frac{Z + B}{Z}\right) \quad (20)$$

Siendo

$$A = 0,42747 \alpha(T) \frac{p_r}{T_r^2} \quad (21)$$

$$B = 0,08664 \frac{p_r}{T_r} \quad (22)$$

Y Z el factor de compresibilidad, que se consigue reescribiendo la ecuación en términos de Z de manera

$$Z^3 - Z^2 + Z(A - B - B^2) - AB = 0 \quad (23)$$

5. Resultados obtenidos y discusión

En este capítulo se analizan y discuten los resultados obtenidos desde las simulaciones GCMC (potencial químico, volumen y temperatura constantes). Como se ha comentado en la sección 3.5, en este trabajo fin de grado, y a modo de test, se ha simulado además del poro de BC₃ y de grafeno, uno de BC₃ con estructura aproximada. Para ello, se ha utilizado la misma estructura que la del grafeno, substituyendo los átomos de carbono necesarios por boro, pero manteniendo las mismas distancias entre átomos vecinos que las del grafeno (1,42 Å). El objetivo de este test es estudiar el efecto del boro sobre el carbono, manteniendo el resto de las condiciones iguales. Por tanto, este estudio, será en paso intermedio en la comprensión de los resultados obtenidos entre el grafeno y el BC₃.

En la sección 5.1 se comparan los resultados referentes a las capacidades volumétrica y gravimétrica del poro grafeno y del de BC₃ aproximado. En la sección 5.2 se comparan los resultados referentes a las capacidades volumétrica y gravimétrica del poro de BC₃ aproximado y del de BC₃ real. Por último, en la sección 5.3 se comparan los resultados referentes a las capacidades volumétrica y gravimétrica del poro de BC₃ real y del de grafeno. Los resultados serán discutidos y analizados, en función del potencial del poro, el histograma de moléculas, composición y estructura.

Las simulaciones se realizan en todos los casos en dos situaciones. La primera manteniendo constante la presión ($p = 25$ MPa), en función del tamaño del poro. La segunda en función de la presión para un tamaño de poro fijo de 7 Å.

5.1. Capacidades de almacenamiento del poro de grafeno y del de BC₃ aproximado.

Para una presión de 25 MPa y una temperatura de 298,15 K, la figura 17 muestra las densidades volumétricas del poro de grafeno (curva negra), y del poro de BC₃ aproximado (curva roja). En ambos sistemas, la estructura de cada lámina es idéntica a la del grafeno, difiriendo solamente en la composición.

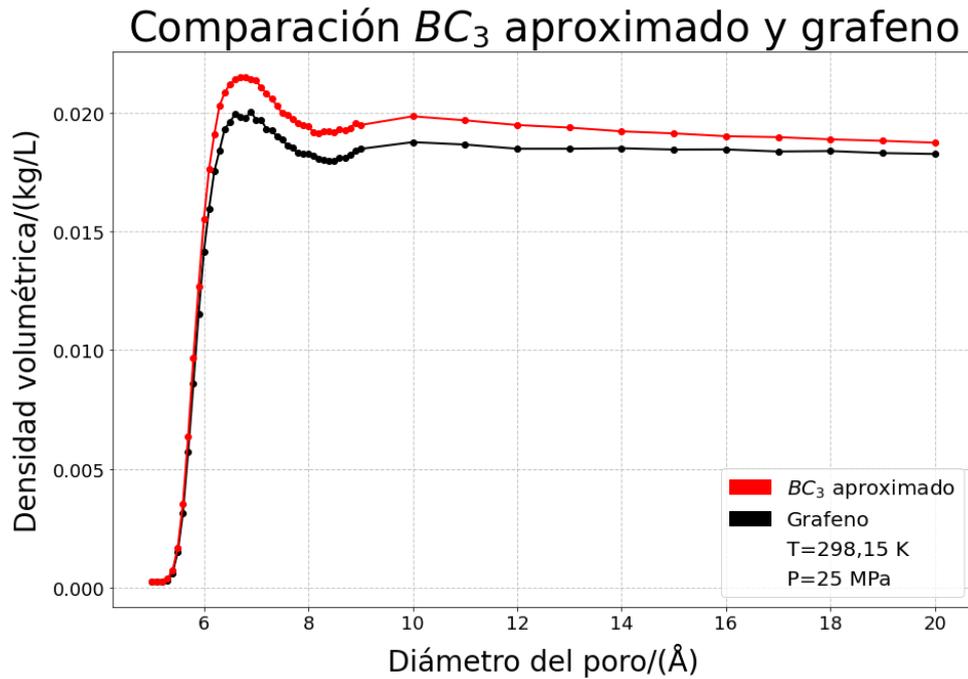


Figura 17. Densidades volumétricas del poro de grafeno, y de BC_3 aproximado en función de su diámetro

Ambas curvas muestran un comportamiento creciente con una derivada grande para poros estrechos. Alrededor de 7 Å, se alcanza un máximo absoluto. A partir de los 9 Å, las curvas se vuelven prácticamente constantes.

La densidad volumétrica es, en cierta manera, una medida del grado de confinamiento del hidrógeno. Cuanto mayor sea, significa que las distancias entre las moléculas de hidrógeno son menores, lo cual es consecuencia de una mayor interacción con la superficie del material. Por tanto, tiene sentido el hecho de que, para un cierto valor, se maximiza, ya que el solapamiento entre las paredes del poro es máximo, y a partir de ahí, este decae, por lo que el término relevante sería el de la interacción con la pared más cercana, que es más o menos constante. Consecuentemente, se observa un valor que se ajusta casi a una recta horizontal. Este razonamiento también explica que, para un tamaño de poro demasiado pequeño, “no caben” las moléculas, por lo que la densidad volumétrica es muy pequeña.

Cada pared del poro ejerce un potencial tipo Lennard-Jones (figura 16), repulsivo a distancias muy cortas con un mínimo a una distancia determinada. A continuación, se muestran comparativamente los potenciales que generan ambos tipos de poros, para el caso de diámetro del poro igual a 7 Å. En la figura 18, se han superpuesto los potenciales generados por cada una de las láminas, y el resultado es el representado, con el mínimo situado en el centro ($z = 0$). Se puede observar, que el hecho de substituir carbono por boro produce un potencial más atractivo y, consecuentemente, el número de moléculas almacenado es mayor (figura 18), lo que implica que aumente la densidad volumétrica (Figura 17).

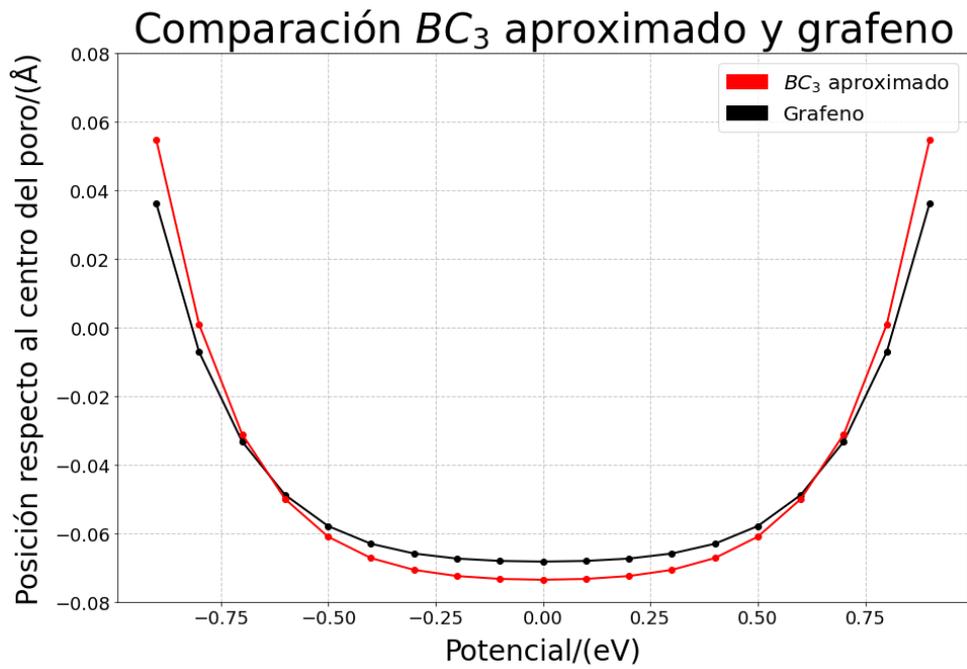


Figura 18. Potenciales de los poros del poro de grafeno, y de BC_3 aproximado para un diámetro de poro de 7 Å

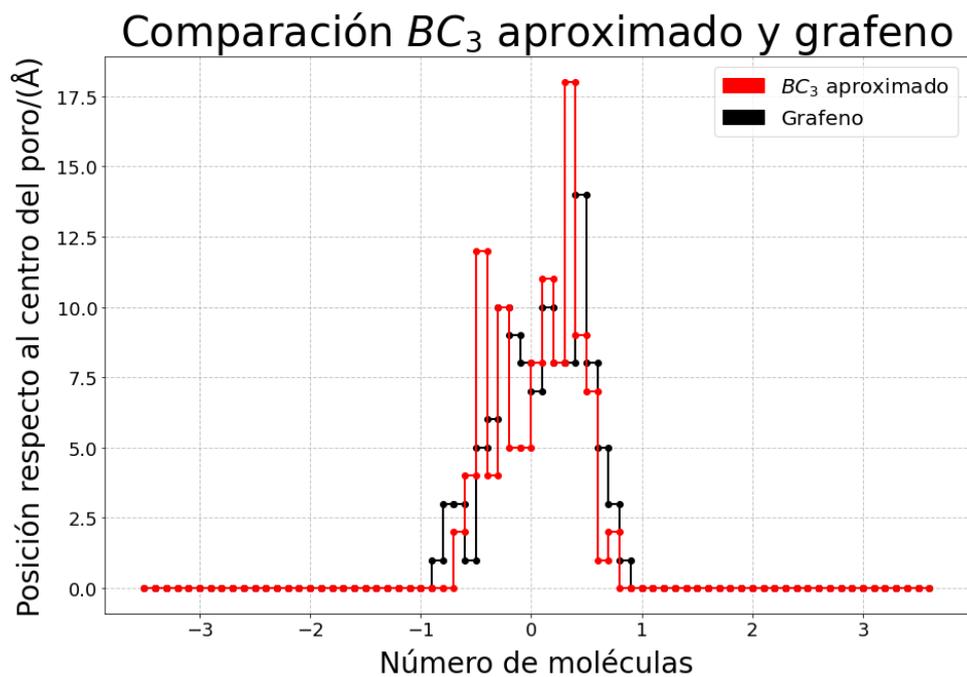


Figura 19. Comparativa entre los histogramas del poro de grafeno, y de BC_3 aproximado para un diámetro de poro de 7 Å

Al acercarse a los bordes, debido a que el potencial aumenta, hay menor número de moléculas de H_2 , por lo que están todas concentradas en el medio, como se puede ver

en el histograma (fig 19). En este, se observa, además, que no hay simetría; esto se debe únicamente a que el valor representado no es el valor medio, sino que es directamente el de la última iteración de la simulación. También se ve que sólo hay una región donde se encuentran las moléculas, esto se debe a que, como para el caso de un poro de 7 Å de diámetro los potenciales generados por las paredes se solapan, el potencial sólo presenta un mínimo, por lo que todas las moléculas van a estar distribuidas en él.

La figura 20 muestra las densidades gravimétricas del poro grafeno (curva negra), y el de BC₃ aproximado (curva roja).

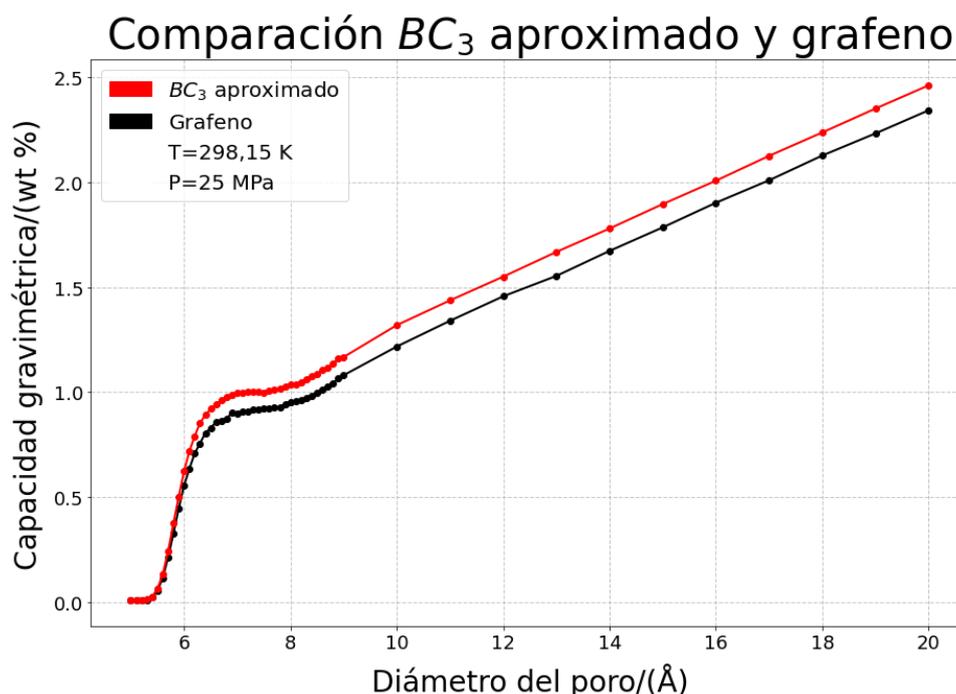


Figura 20. Capacidades gravimétricas del poro de grafeno, y de BC₃ aproximado en función de su diámetro

En la figura 20 es posible ver que la capacidad gravimétrica crece rápidamente hasta un valor del diámetro de alrededor de 7 Å, valor para el cual se vuelve aproximadamente constante, y después crece, pero de manera más lenta. Este crecimiento más lento se debe a que, para el valor de 7 Å, los potenciales generados por las paredes del poro se solapan, por lo que la interacción con las moléculas de hidrógeno sería máxima. Sin embargo, para tamaños del poro mayores, estos potenciales dejan de solaparse, el gas interactúa principalmente con la pared más cercana, por lo que la cantidad de H₂ sólo va a aumentar debido a que estoy aumentando el volumen del poro, es decir, está aumentando el hidrógeno que se almacena por compresión, por lo que el crecimiento de la capacidad gravimétrica es

más lento, ya que, para diámetros menores de 7 Å, aumentaba el hidrógeno almacenado por compresión y, además, el almacenado por adsorción.

Comparando ambos sistemas en ambas figuras 17 y 20, se deduce que el hecho de substituir átomos de carbono por átomos de boro, manteniendo la estructura idéntica y sin variar las distancias entre átomos, provoca un mayor almacenamiento de hidrógeno en los poros.

Las figuras 21 y 22 muestran las capacidades volumétricas y gravimétricas, respectivamente, de ambos sistemas, en función de la presión, fijando el tamaño del poro en 7 Å (valor donde el almacenamiento de hidrógeno es máximo a $p = 25$ MPa). Lo que interesa es tener el hidrógeno bien confinado, en la medida de lo posible, ya que, como se ha mencionado previamente, las fuerzas involucradas en la fisisorción no son demasiado elevadas. Por ello, cuando estudiemos el efecto de la presión, nos vamos a centrar en el caso de 7 Å, el cual es el más interesante, ya que, según la figura 17, es el caso para el cual se maximiza la densidad volumétrica, y, siguiendo este razonamiento, la energía de interacción entre el gas y el contenedor.

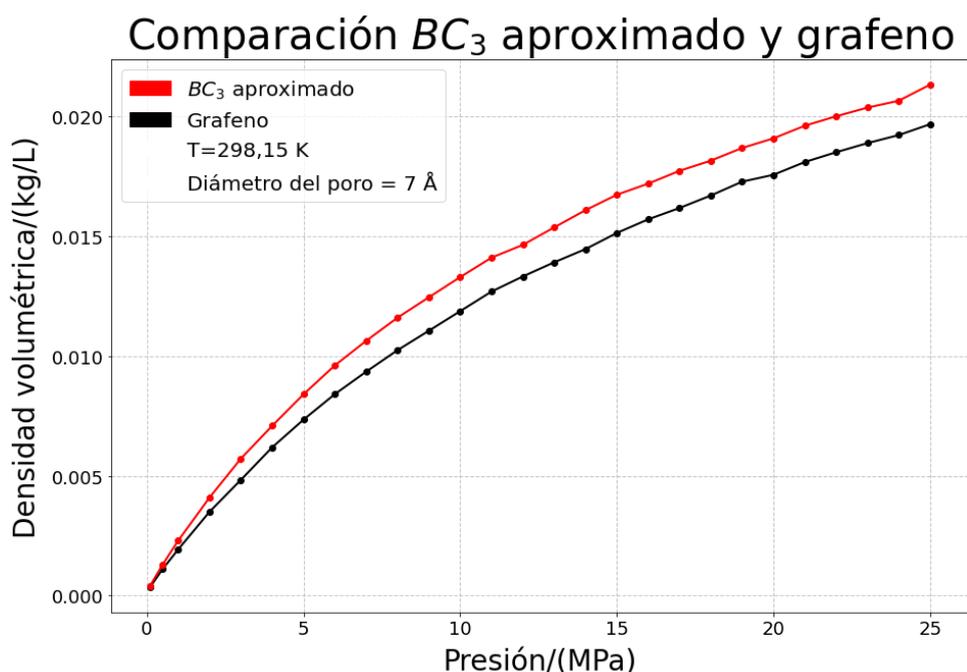


Figura 21. Densidades volumétricas del poro de grafeno, y de BC_3 aproximado en función de la presión

Comparación BC_3 aproximado y grafeno

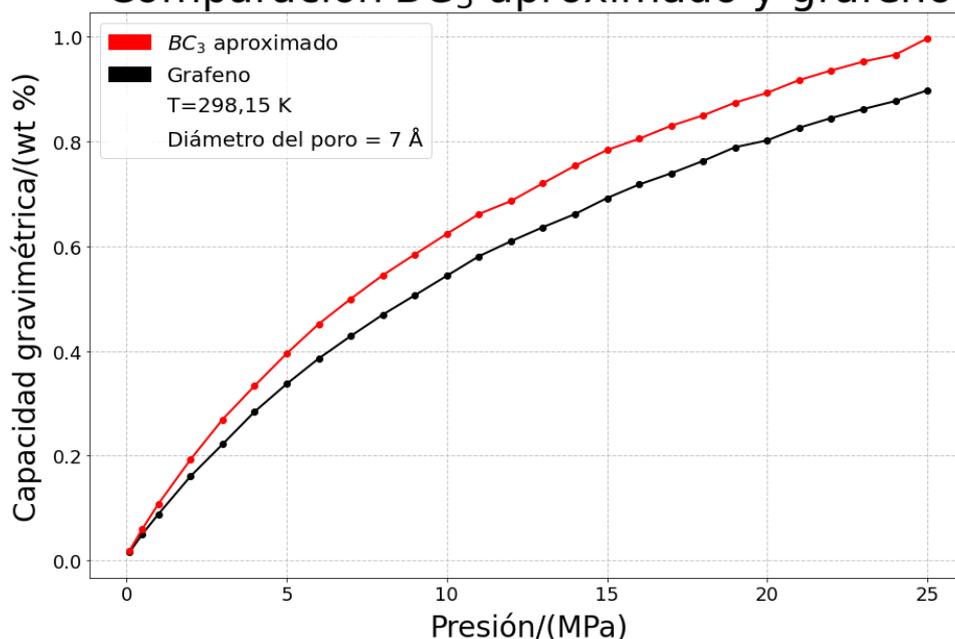


Figura 22. Capacidades gravimétricas del poro de grafeno, y de BC_3 aproximado en función de la presión

Se observan dos tendencias en ambas figuras 21 y 22. En la segunda, la diferencia entre las dos capacidades gravimétricas a 25 MPa es de 0,099064 wt %. Ambas capacidades de almacenamiento, volumétrica y gravimétrica, aumentan con la presión para ambos sistemas. Esto es debido a que, manteniendo el volumen y la temperatura constantes, si se aumenta la presión, aumenta la concentración de H_2 , lógicamente, que hace que aumenten ambas capacidades. Esto se muestra a continuación:

Dado que la masa del BC_3 o la del grafeno son mucho mayores que la del hidrógeno, se puede reescribir la ecuación (1) como:

$$g_c \approx \frac{m_{H_2}}{m_{ads}} \cdot 100 \quad (24)$$

Sabiendo que:

$$m_{ads} = \sigma \cdot S \quad (25)$$

siendo σ la densidad superficial del BC_3 (o del grafeno) y S su superficie. Desde las ecuaciones (2), (24) y (25), se concluye:

$$g_c \approx 100 \cdot \frac{m_{H_2}}{m_{ads}} = 100 \cdot \frac{v_c \cdot V}{\sigma \cdot S} = 100 \cdot \frac{f}{\sigma} \cdot v_c \quad (26)$$

Con f la relación volumen/superficie del poro de BC_3 (o grafeno), que es la distancia entre las láminas.

Por tanto, y dado que el BC₃ aproximado es más ligero que el grafeno, la densidad superficial del primero es menor que la del segundo. Este hecho, unido a que la capacidad volumétrica del primero es mayor que la del segundo, consecuencia de que el boro es más atractivo, hace que cuando pasamos de grafeno a BC₃ aproximado la capacidad gravimétrica aumente, respecto de la del grafeno. Este efecto es importante en la adsorción en nanomateriales.

5.2. Comparación BC₃ real y aproximado

En esta sección se compararán las capacidades de almacenamiento de hidrógeno del BC₃ real, donde las distancias entre átomos son mayores, y las del BC₃ aproximado, con distancias idénticas a las del grafeno.

La figura 23 muestra las capacidades volumétricas para ambos sistemas. La posición del máximo es similar en ambos sistemas, en torno a 7 Å. A partir de un tamaño de poro menor al de la máxima capacidad, la capacidad volumétrica del BC₃ real disminuye respecto a la del BC₃ aproximado, consecuencia de la mayor distancia existente entre los átomos. Éste es un resultado relevante, que revela la dependencia de las capacidades volumétricas de la distancias entre átomos del material adsorbente.

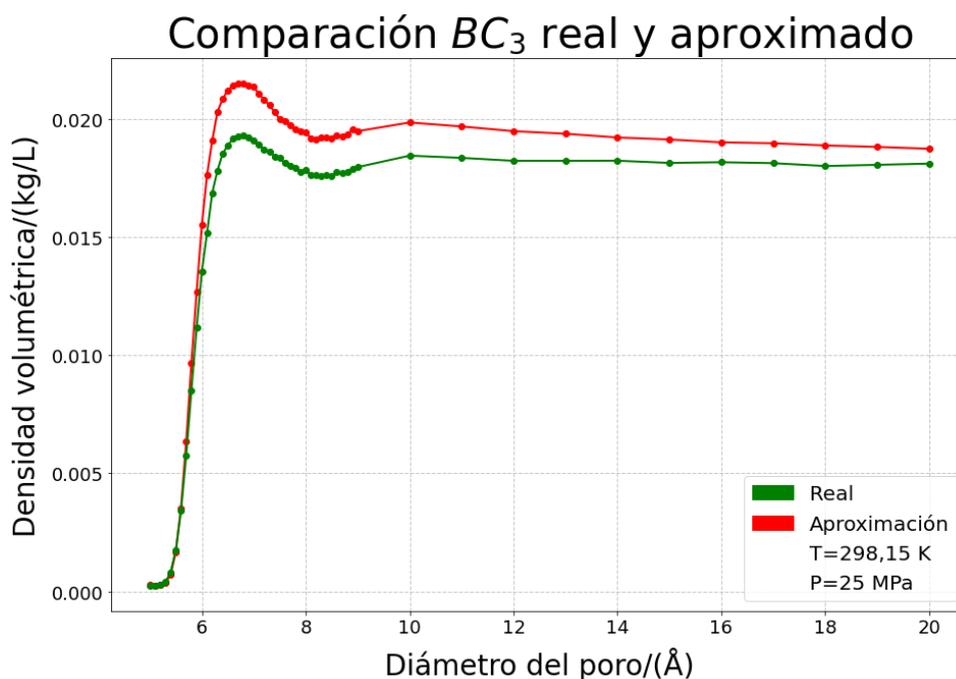


Figura 23. Comparativa entre las densidades volumétricas en función del diámetro del poro de BC₃ aproximado y de BC₃ real

Las figuras 24 y 25 muestran los potenciales e histogramas, respectivamente para ambos tipos de sistemas. La curva del BC₃ real es apreciablemente menos profunda, lo cual es consistente con las discrepancias encontradas anteriormente. El hecho de que

sea menos profunda se traduce en una menor energía de ligadura con el H_2 , que es lo que se ha visto anteriormente como una menor densidad volumétrica.

Como ambos presentan una forma similar, eso explica el hecho de que las capacidades en ambos casos sigan la misma tendencia y sean cualitativamente iguales.

En el histograma (fig 25) también se aprecia, de nuevo, que las moléculas están distribuidas en un único intervalo, consecuencia de la presencia de un único mínimo de potencial.

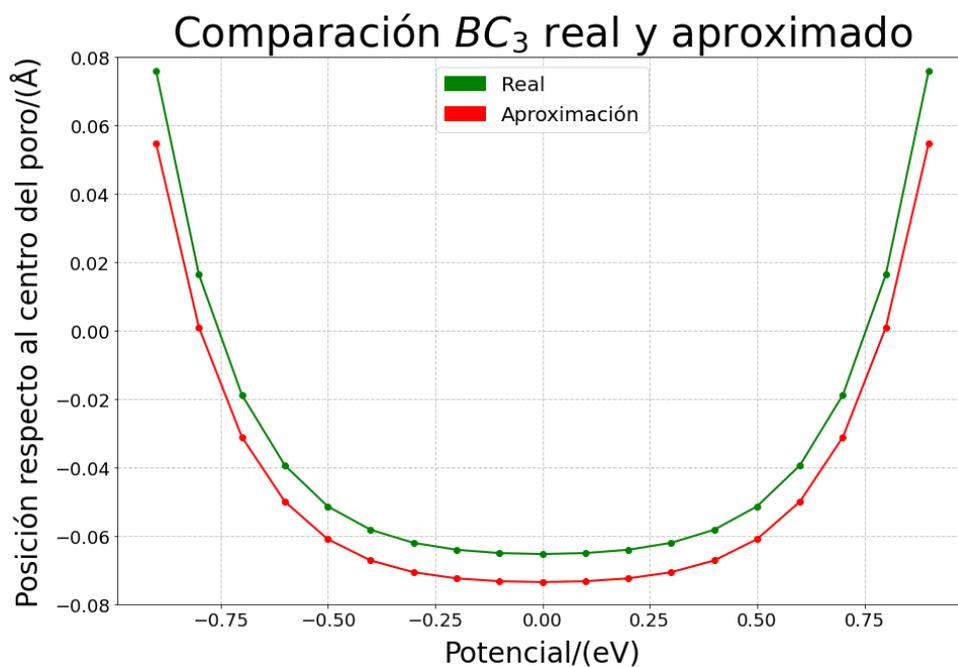


Figura 24. Comparativa entre los potenciales del poro de BC_3 aproximado, y de BC_3 real para un diámetro de poro de 7 Å

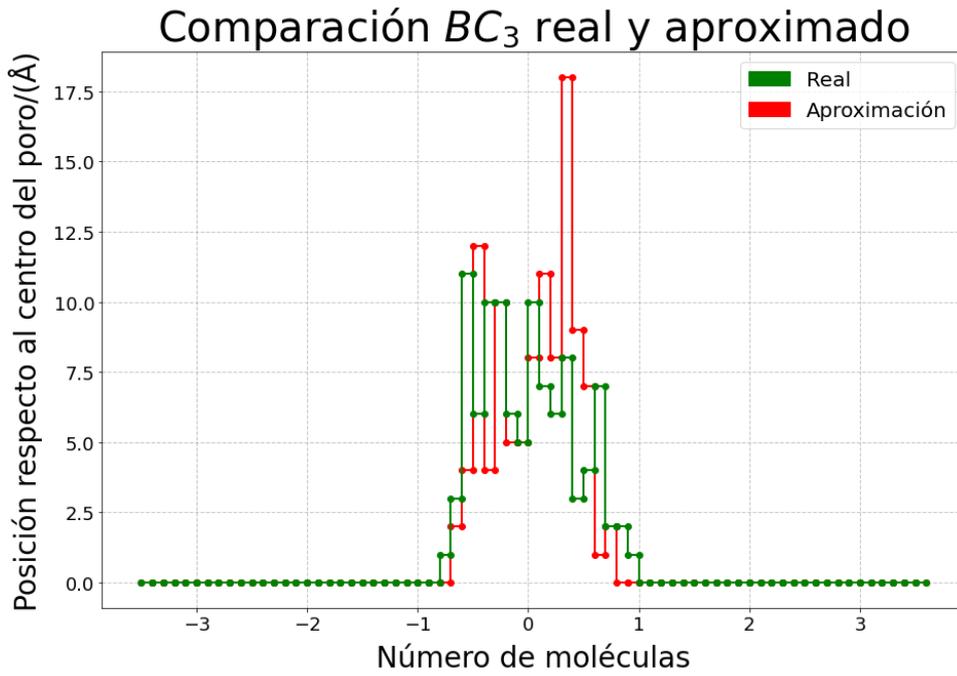


Figura 25. Comparativa entre los histogramas del poro de BC_3 aproximado y de BC_3 real para un diámetro de poro de 7 Å

Las capacidades gravimétricas de ambos sistemas se muestran en la figura 26.

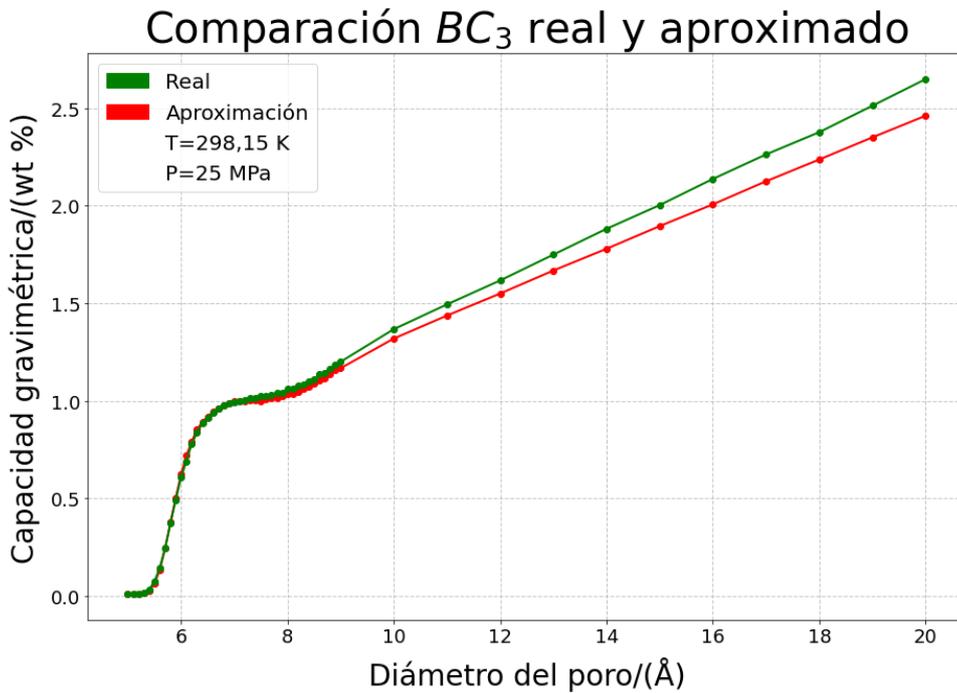


Figura 26. Comparativa entre las capacidades gravimétricas en función del diámetro del poro de BC_3 aproximado, y de BC_3 real

A pesar de que la capacidad volumétrica del BC_3 real es menor que la del BC_3 aproximado, al aumentar las distancias entre los átomos, su capacidad gravimétrica es similar para un poro de 7 Å. Ello es debido (ecuación 26) a la diferencia entre las densidades superficiales entre las láminas del BC_3 real y el aproximado, siendo la primera menor, y este efecto compensa la disminución de la capacidad volumétrica. Para tamaño de poros mayores la capacidad gravimétrica es ligeramente mayor incluso en el BC_3 real.

El efecto de la presión se estudia a continuación. Las figuras 27 y 28 muestran las capacidades volumétrica y gravimétrica de ambos sistemas en función de la presión cuando el diámetro del poro es igual a 7 Å. Al disminuir la presión la capacidad volumétrica del BC_3 real se mantiene menor que la del BC_3 aproximado. Sin embargo, de nuevo, la capacidad gravimétrica (fig 28) es ligeramente superior para el BC_3 real en todo el rango de presiones, consecuencia de su menor densidad superficial.

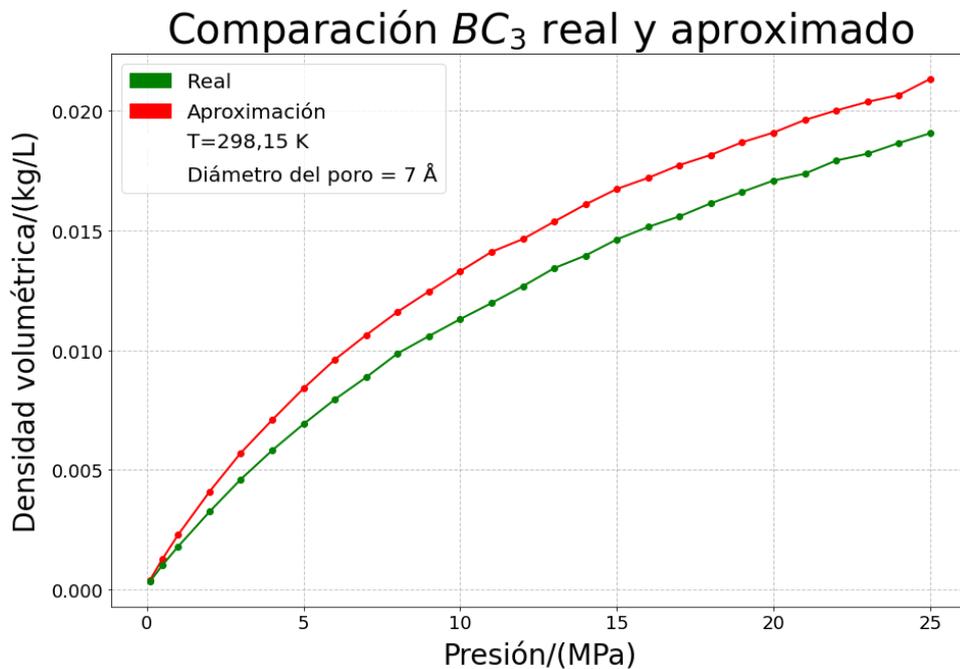


Figura 27. Comparativa entre las densidades volumétricas en función de la presión del poro de BC_3 aproximado, y de BC_3 real

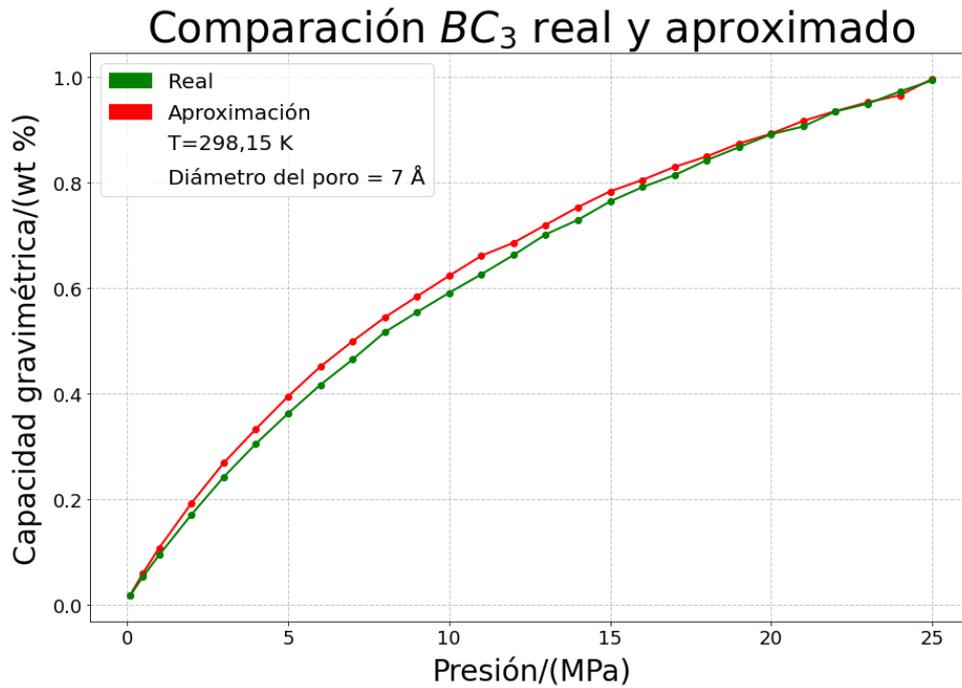


Figura 28. Comparativa entre las capacidades gravimétricas en función de la presión del poro de BC_3 aproximado, y de BC_3 real

5.3. Comparación BC_3 real y grafeno

Desde el análisis de los estudios y test anterior, se deducen algunos resultados importantes. El hecho de substituir átomos de carbono por boro, si se mantuviera la estructura idéntica, debido al potencial más atractivo que genera el boro, produce un aumento de la capacidad volumétrica. Además, al ser el boro un elemento más ligero que el carbono la densidad superficial es menor. Por tanto, al aumentar la capacidad volumétrica y además disminuir la densidad superficial, la capacidad gravimétrica es aún mayor. Esto es lo que interesa en los vehículos de hidrógeno. Por tanto, el boro mejora los resultados de las capacidades del grafeno, sin variar las distancias entre átomos. Sin embargo, un efecto negativo del boro al substituir al carbono es que en la estructura del BC_3 se producen cambios aumentando las distancias.

Las figuras 29 y 30 muestran, respectivamente, las capacidades volumétricas y gravimétricas del BC_3 real (que en esta subsección llamaremos BC_3) y del grafeno, siendo ligeramente menor la primera. A pesar de que el efecto de las mayores distancias disminuiría más la capacidad volumétrica, este efecto se compensa con el potencial más atractivo que generaría el boro con una estructura idéntica. Además, la menor densidad superficial del BC_3 respecto al grafeno, se traduce en un aumento de la capacidad gravimétrica, sobre todo diámetros de poros mayores que 7 Å.

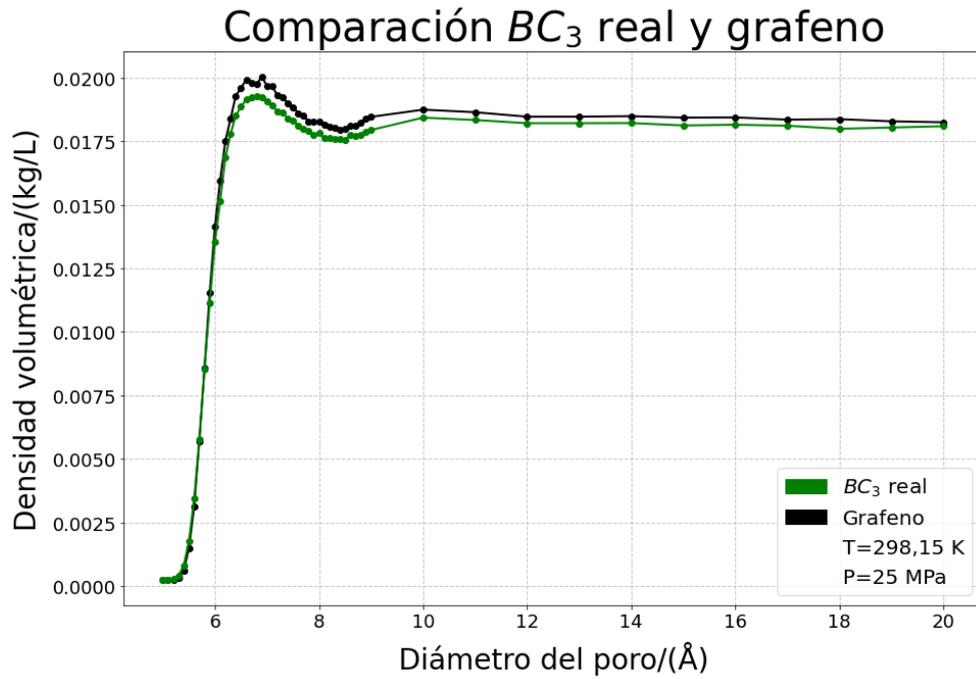


Figura 29. Densidades volumétricas en función del tamaño del poro de grafeno, y de BC_3

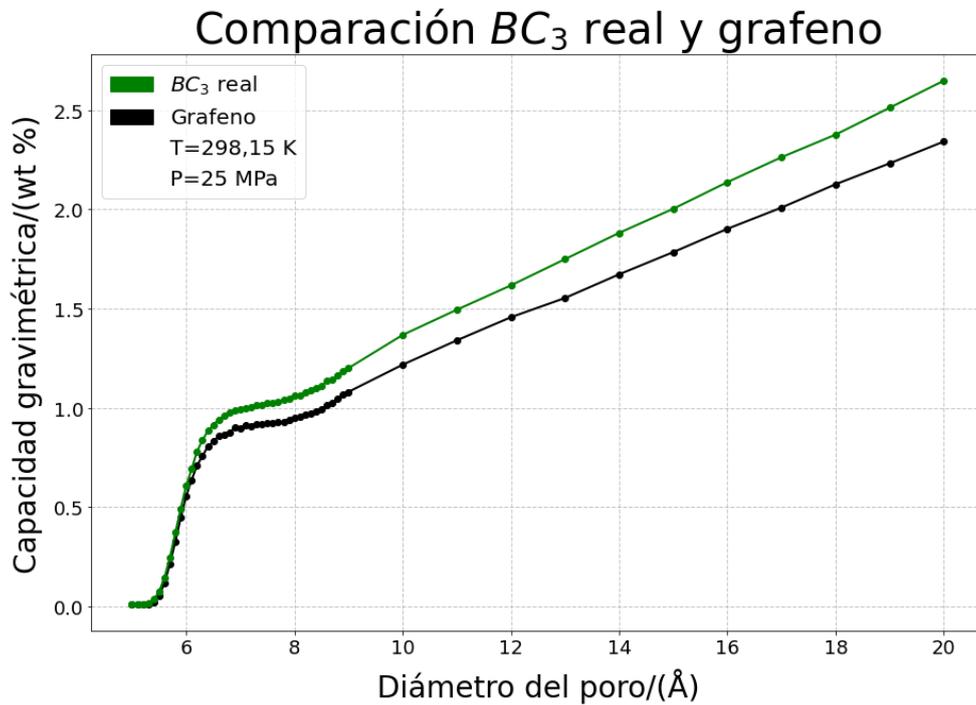


Figura 30. Capacidades gravimétricas en función del tamaño del poro de grafeno, y de BC_3

Las figuras 31 y 32 muestran los potenciales e histogramas de ambos sistemas, respectivamente, que corroboran los efectos ya descritos.

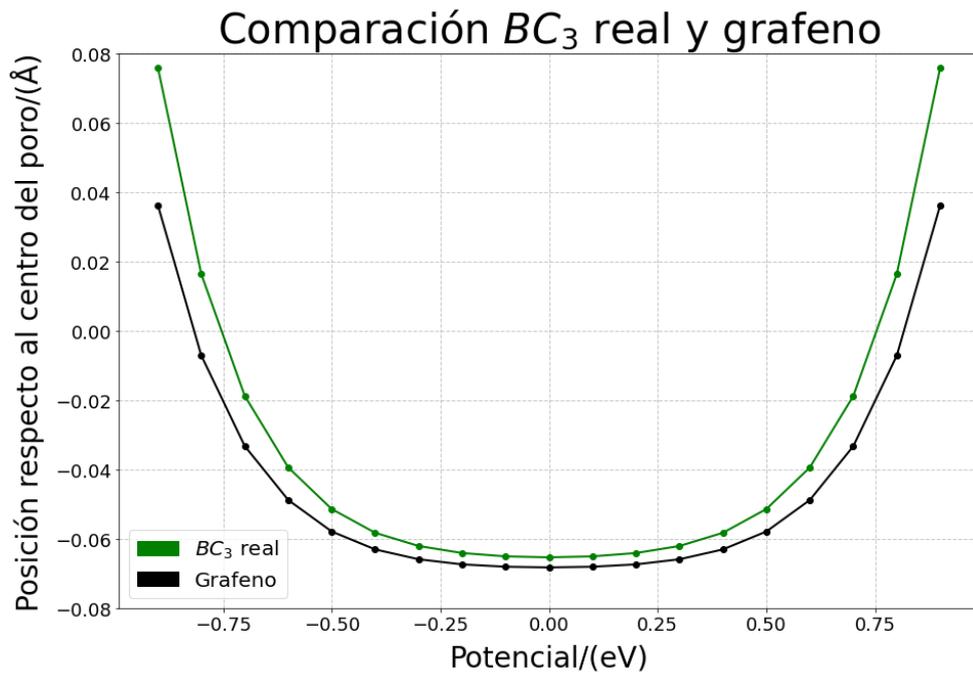


Figura 31. Potenciales de los poros del grafeno y del BC_3 para un diámetro de poro de 7 Å

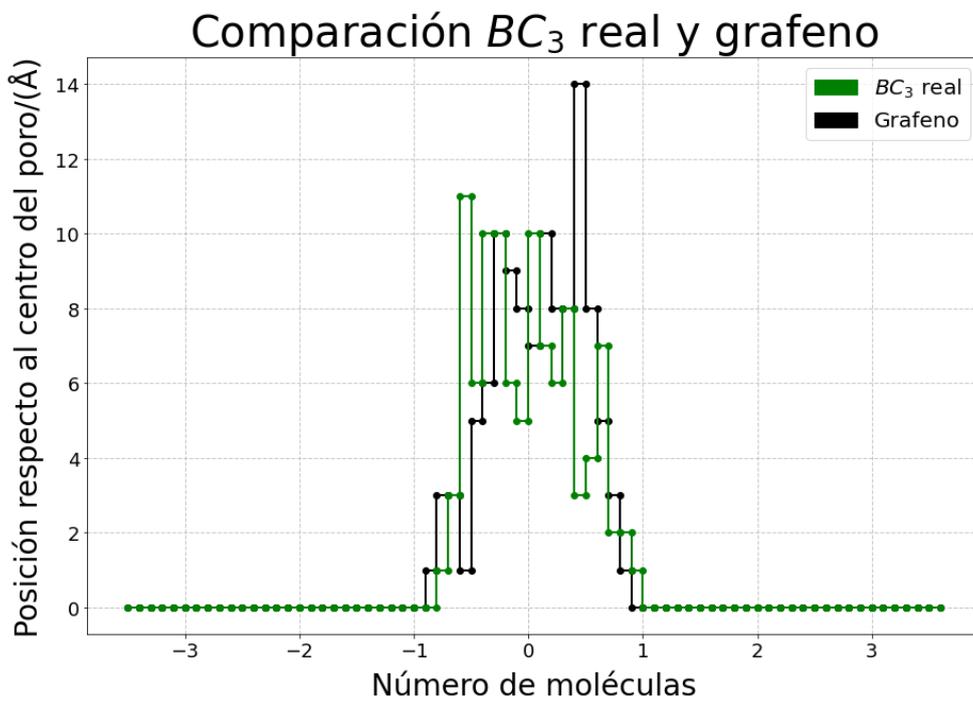


Figura 32. Comparativa entre los histogramas de los poros de grafeno, y de BC_3 para un diámetro de poro de 7 Å

En la figura 33 las gráficas de la en función de la presión (figuras 33 y 34)

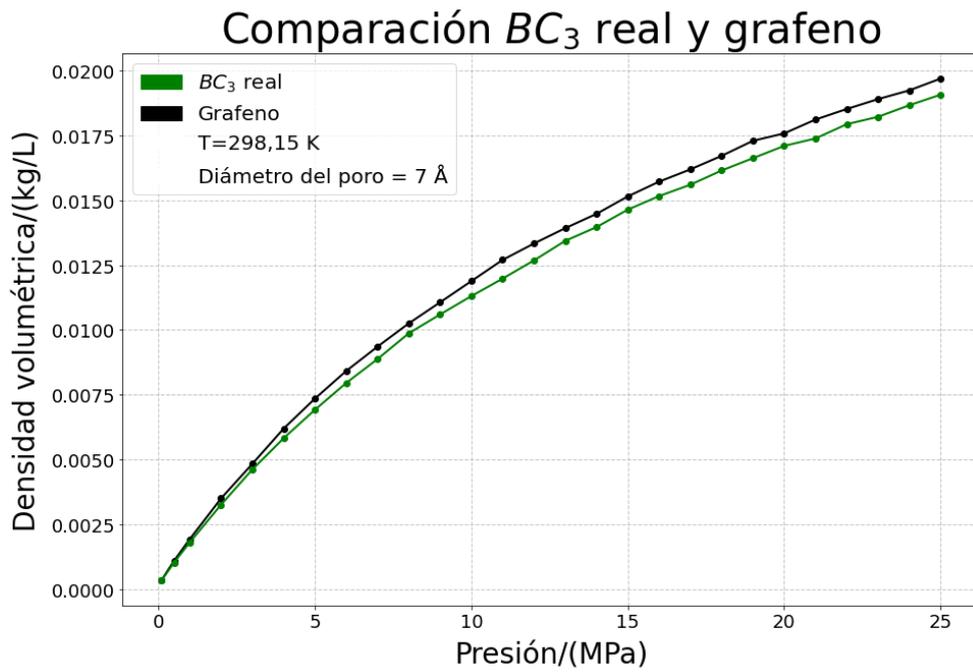


Figura 33. Comparativa entre las densidades volumétricas en función de la presión de los poros de grafeno, y de BC_3

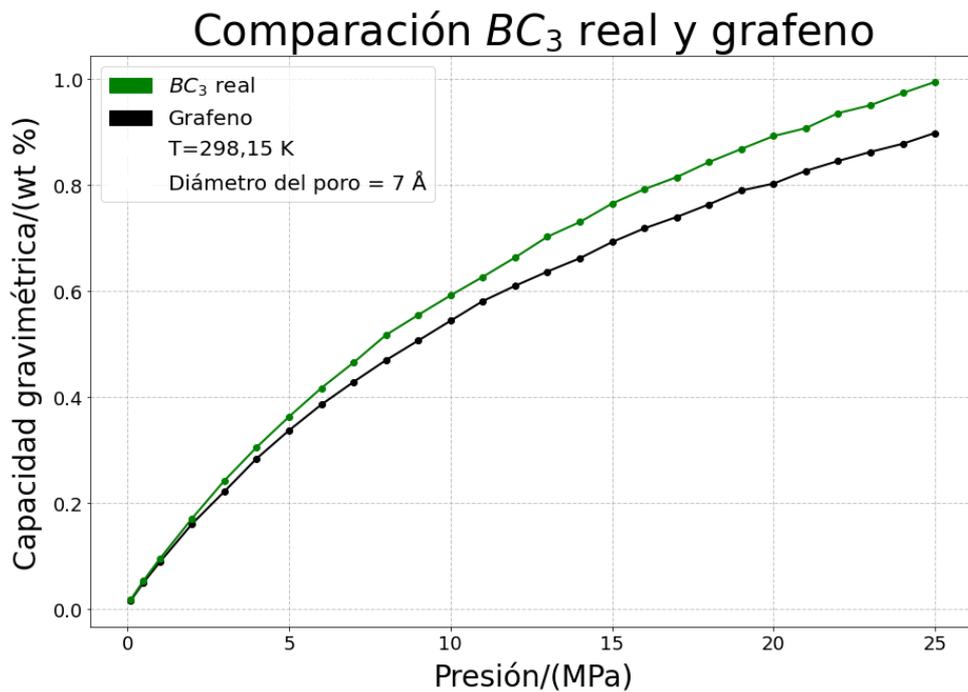


Figura 34. Comparativa entre las capacidades gravimétricas en función de la presión del poro de grafeno, y de BC_3

6. Conclusiones

En este trabajo, se ha planteado la búsqueda de energías alternativas a los hidrocarburos, que mejoren el medio ambiente y contribuyan a un planeta más sostenible. La economía del hidrogeno es la nueva estructura del negocio energético que se genera como consecuencia del reemplazo gradual de los combustibles fósiles por el hidrógeno. El principal inconveniente en este marco es el almacenamiento de hidrógeno a bordo de los vehículos, que es difícil debido a su baja densidad. Una posible forma de evitar este inconveniente es utilizar materiales que puedan almacenar reversiblemente grandes cantidades de este gas a temperatura ambiente. El presente TFG se encuentra dentro de este contexto.

En este TFG se han llevado a cabo simulaciones utilizando el método de Monte Carlo-Metrópolis en el conjunto gran canónico (μ , V y T constantes), para calcular la capacidad de almacenamiento de hidrógeno de tres tipos de poros, a) poros de grafeno, b) poros de BC_3 y c) poros de BC_3 aproximado, los cuales tienen la misma composición química que el BC_3 real, pero la misma estructura geométrica que el grafeno. La lámina de BC_3 es un material inspirado en el grafeno, y obtenido experimentalmente en el año 2005. Presenta una estructura hexagonal parecida a la del grafeno, donde algunos átomos de carbono son substituidos por átomos de boro. El hecho de cambiar tanto la composición química como la modificación ligera de la estructura geométrica introduce modificaciones en las capacidades de almacenamiento de hidrógeno.

Se han realizado dos series de simulaciones. En la primera, se ha fijado la presión en 25 MPa y se ha variado el tamaño de los poros. En la segunda, se ha fijado el tamaño del poro y se ha variado la presión; el tamaño elegido del poro ha sido el tamaño óptimo. Se han realizado tres comparaciones de los resultados de las simulaciones: i) poros grafeno- BC_3 aproximado, ii) poros BC_3 aproximado- BC_3 real y iii) poros BC_3 real-grafeno. El análisis de las comparaciones arroja conclusiones novedosas:

i) El hecho de substituir átomos de carbono por átomos de boro, manteniendo fija la estructura geométrica del grafeno y las distancias entre los átomos, produce un potencial más atractivo en el interior de los poros, lo cual conduce a un aumento de la densidad volumétrica de hidrógeno almacenado. Además, al ser el boro un elemento más ligero que el carbono, la densidad superficial de la lámina resulta más ligera. Consecuentemente, la capacidad gravimétrica de los nuevos poros aumenta debido a un doble efecto: el aumento de la densidad volumétrica y la disminución de la densidad superficial del adsorbente.

ii) Manteniendo la misma composición química, y aumentando las distancias entre los átomos de la lámina de BC_3 , la densidad volumétrica disminuye. Las distancias entre los átomos son mayores en el BC_3 real que en el aproximado. El aumento de las distancias entre los átomos de la lámina produce un potencial menos atractivo que, a su vez, produce una disminución de la densidad volumétrica. Aunque este hecho aislado fomentaría una disminución de la capacidad gravimétrica a priori, al ser la

densidad superficial del BC₃ real menor que la del BC₃ aproximado, la capacidad gravimétrica resultante es similar en ambos sistemas, BC₃ real y aproximado, para poros cuyo tamaño es el óptimo. Es más, la capacidad gravimétrica de poros del BC₃ real sería ligeramente superior a los del BC₃ aproximado, en poros mayores.

iii) La densidad volumétrica de los poros de grafeno es ligeramente superior a la de los poros de BC₃ real, mientras que este último material presenta mayor capacidad gravimétrica que los poros de grafeno. La diferencia es mayor cuanto mayor sea la presión y el tamaño del poro.

Los resultados obtenidos sobre la capacidad de almacenamiento de hidrógeno de un material novedoso, poros hechos de láminas de BC₃, aportan ideas sobre el diseño de nuevos materiales y abren líneas de trabajo. Para aumentar la cantidad de hidrógeno almacenado en un material sólido es conveniente la sustitución de sus átomos por los de elementos que generen pozos de potencial más atractivos, y por átomos de elementos que sean más ligeros.

Referencias

- [1] Hoque, Najmul; Biswas, Wahidul; Mazhar, Ilyas; Howard, Ian (2019). *Environmental Life Cycle Assessment of Alternative Fuels for Western Australia's Transport Sector*. *Atmosphere*, 10(7), 398–.
- [2] Jahirul, Mohammed; Brown, Richard; Senadeera, Wijitha; O'Hara, Ian; Ristovski, Zoran (2013). *The Use of Artificial Neural Networks for Identifying Sustainable Biodiesel Feedstocks*. *Energies*, 6(8), 3764–3806.
- [3] British P (2018). *BP statistical review of world energy 2018*. London, UK: British Petroleum.
- [4] Hoque, Najmul; Biswas, Wahidul; Mazhar, Ilyas; Howard, Ian (2019). *Environmental Life Cycle Assessment of Alternative Fuels for Western Australia's Transport Sector*. *Atmosphere*, 10(7), 398–.
- [5] S&P Global Market Intelligence. *Experts explain why green hydrogen costs have fallen and will keep falling*. Disponible online <https://www.spglobal.com/marketintelligence/en/news-insights/latest-news-headlines/experts-explain-why-green-hydrogen-costs-have-fallen-and-will-keep-falling-63037203>
- [6] Ramage, Mike; Ogden, Joan (2010). *Alternative Transportation Technologies: Hydrogen, Biofuels, Advanced ICEs, HEVs and PHEVs*. National Petroleum Council. Disponible online <https://slideplayer.com/slide/6920519/>
- [7] Bamberger, Carllose E.; Richardson, Donald M. (1976). *Hydrogen production from water by thermochemical cycles*. *Cryogenics*. 16(4):197–208.
- [8] Rossmeisl, Jan; Logadóttir, Áshildur; Nørskov, Jens Kehlet (2005). *Electrolysis of water on (oxidized) metal surfaces*. 319(1-3), 178–184.
- [9] Sørensen, Bent (2005). *Hydrogen and Fuel Cells Emerging Technologies and Applications*. Elsevier Academic Press.
- [10] Turner, John; Sverdrup, George; Mann, Margaret K.; Maness, Pin-Ching; Kroposki, Ben; Ghirardi, Maria; Evans, Robert J.; Blake, Dan (2008). *Renewable hydrogen production*. 32(5), 379–407.
- [11] National Academy of Science (2004). *The Hydrogen Economy: Opportunities, Costs, Barriers, and R&D Needs*. National Academies Press.
- [12] École Polytechnique fédérale de Lausanne. *Alkaline Electrolyser*. Disponible online <https://www.epfl.ch/labs/lepa/grid2mobility-demonstrator-martigny/key-technologies/alkaline-electrolyser/>
- [13] Yuanbo Engineering Co., Ltd. *PEM Water Electrolysis*. Disponible online <https://www.pemteco.com/pfsaionmembrane/pem-water-electrolysis.html>

- [14] Nikolaidis, Pavlos; Poullikkas, Andreas (2017). *A comparative overview of hydrogen production processes*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 67(), 597–611.
- [15] Hino, R.; Haga, Katsuhiko; Aita, Hideki; Sekita, Kenji (2004). 38. *R&D on hydrogen production by high-temperature electrolysis of steam*. 233(1-3), 363–375.
- [16] Chen, Kongfa; Dong, Dehua; Jiang, San Ping (2015) *Hydrogen Production from Water and Air Through Solid Oxide Electrolysis*. In: Fang Z., Smith, Jr. R., Qi X. (eds) *Production of Hydrogen from Renewable Resources*. Biofuels and Biorefineries.
- [17] Holladay, Jamie D.; Hu, Jianli; King, David L.; Wang, Yong (2009). *An overview of hydrogen production technologies*. 139(4), 244–260.
- [18] Richa Kothari; D. Buddhi; R.L. Sawhney (2008). *Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods*. 12(2), 553–563.
- [19] Balat, Havva; Kirtay, Elif (2010). *Hydrogen from biomass – Present scenario and future prospects*. 35(14), 7416–7426.
- [20] Dincer, Ibrahim; Acar, Canan (2015). *Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability*. *International Journal of Hydrogen Energy*. 40(34), 11094–11111.
- [21] Dönitz, Wolfgang; Erdle, Eric (1985). *High-temperature electrolysis of water vapor—status of development and perspectives for application*. 10(5), 291–295.
- [22] Züttel, Andreas (2004). *Hydrogen storage methods*. 91(4), 157–172.
- [23] Eberle, Ulrich; Felderhoff, Michael; Schüth, Ferdi (2009). *Chemical and Physical Solutions for Hydrogen Storage*. 48(36), 6608–6630.
- [24] Gong, Jian Ping; Katsuyama, Yoshinori; Kurokawa, Takayuki; Osada, Yoshihito (2003). *Double-Network Hydrogels with Extremely High Mechanical Strength*. 15(14), 1155–1158.
- [25] Ding, Feng; I. Yakobson, Boris (2011). *Challenges in hydrogen adsorptions: from physisorption to chemisorption*. 6(2), 142–150.
- [26] Parilla, Philip A.; Gross, Karl; Hurst, Katherine; Gennett, Thomas (2016). *Recommended volumetric capacity definitions and protocols for accurate, standardized and unambiguous metrics for hydrogen storage materials*. *Applied Physics A*, 122(3), 201–.
- [27] O’Hayre, Ryan; Cha, Suk-Won; Colella, Whitney; Prinz, Fritz B. (2016). *Fuel Cell Fundamentals*.
- [28] Kirubakaran, A.; Jain, Shailendra; Nema, R.K. (2009). *A review on fuel cell technologies and power electronic interface*. 13(9), 2430–2440.

- [29] U.S. Department of Energy. *Alternative Fuels Data Center: How Do Fuel Cell Electric Vehicles Work Using Hydrogen?* Disponible online <https://afdc.energy.gov/vehicles/how-do-fuel-cell-electric-cars-work>
- [30] Jhung, Sung Hwa; Yoon, Ji Woong; Lee, Ji Sun; Chang, Jong-San (2007). *Low-Temperature Adsorption/Storage of Hydrogen on FAU, MFI, and MOR Zeolites with Various Si/Al Ratios: Effect of Electrostatic Fields and Pore Structures*. 13(22), 6502–6507.
- [31] Jinxiang Dong; Xiaoyan Wang; Hong Xu; Qiang Zhao; Jinping Li (2007). *Hydrogen storage in several microporous zeolites*. 32(18), 4998–5004.
- [32] Thomas, K. Mark (2007). *Hydrogen adsorption and storage on porous materials*. 120(3-4), 389–398.
- [33] McKeown, Neil B.; Budd, Peter M.; Book, David (2007). *Microporous Polymers as Potential Hydrogen Storage Materials*. 28(9), 995–1002.
- [34] Rowsell, Jesse L. C.; Yaghi, Omar M. (2005). *Strategies for Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks*. 44(30), 4670–4679.
- [35] Alhamami, Mays; Doan, Huu; Cheng, Chil-Hung (2014). *A Review on Breathing Behaviors of Metal-Organic-Frameworks (MOFs) for Gas Adsorption*. *Materials*, 7(4), 3198–3250.
- [36] Trung, Thuy Khuong; Trens, Philippe; Tanchoux, Nathalie; Bourrelly, Sandrine; Llewellyn, Philip L.; Loera-Serna, Sandra; Serre, Christian; Loiseau, Thierry; Fajula, François; Férey, Gérard (2008). *Hydrocarbon Adsorption in the Flexible Metal Organic Frameworks MIL-53(Al, Cr)*. *Journal of the American Chemical Society*, 130(50), 16926–16932.
- [37] Mortazavi, Bohayra; Shahrokhi, Masoud; Raeisi, Mostafa; Zhuang, Xiaoying; Pereira, Luiz Felipe C.; Rabczuk, Timon (2019). *Outstanding strength, optical characteristics and thermal conductivity of graphene-like BC₃ and BC_{6N} semiconductors*. *Carbon*. 149, 733-742
- [38] Tanaka, Hidesato; Kawamata, Y.; Simizu, H.; Fujita, Tomohiro; Yanagisawa, Hirofumi; Otani, Shigeki; Oshima, Chunhei (2005). *Novel macroscopic BC₃ honeycomb sheet*. 136(1), 22–25.
- [39] Manzano, Andrés J.; Torres, M. Begoña; Cabria, Iván (2021). *Grand canonical Monte Carlo simulations of the hydrogen storage on BC₃ slit-shaped pores*. 9th Global Conference on Global Warming (GCGW-2021).
- [40] Parks, Mi-Seon; Lee, Si-Eun; Kim, Min Il; Lee, Young-Seak (2015). *CO₂ adsorption characteristics of slit-pore shaped activated carbon prepared from cokes with high crystallinity*. *Carbon Lett.* 16, 45-50

- [41] Junjie Guo; James R. Morris; Yungok Ihm; Cristian I. Contescu; Nidia C. Gallego; Gerd Duscher; Stephen J. Pennycook; Matthew F. Chisholm (2012). *Topological Defects: Origin of Nanopores and Enhanced Adsorption Performance in Nanoporous Carbon*. *Small*, 8, 3283-8.
- [42] Franklin, Rosalind E. (1951). *Crystallite Growth in Graphitizing and Non-Graphitizing Carbons*. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Science*. 209(1097), 196–218.
- [43] McCracken, Daniel D. (1955). *The Monte Carlo Method*. *Scientific American*, 192(5), 90–97.
- [44] Kinderlehrer, David; Livshits, Irene; Ta'asan, Shlomo (2006). *A Variational Approach to Modeling and Simulation of Grain Growth*. *SIAM Journal on Scientific Computing*, 28(5), 1694–1715.
- [45] Molina, Luis Miguel; Cabria Álvaro, Iván (2014). *Física Computacional. Capítulo 8: Métodos de Monte Carlo*. Documento no publicado.
- [46] Cabria Álvaro, Iván. *Simulaciones de Montecarlo del almacenamiento de hidrógeno en nanoporos*. Documento no publicado.
- [47] Wang, Xipeng; Ramírez-Hinestrosa, Simón; Dobnikar, Jure; Frenkel, Daan (2020). *The Lennard-Jones potential: when (not) to use it*. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 22(19), 10624-10633.
- [48] Croatian-English Chemistry Dictionary & Glossary. *Lennard-Jones potential*. 20 Oct. 2018. KTF-Split. Disponible online <https://glossary.periodni.com/glossary.php?en=Lennard-Jones+potential>
- [49] Good, Robert J. (1970). *New Combining Rule for Intermolecular Distances in Intermolecular Potential Functions*. *The Journal of Chemical Physics*, 53(2), 540-.
- [50] Baowan, Duangkamon; Hill, James M. (2007). *Nested boron nitride and carbon-boron nitride nanocones*. *Micro Nano Lett.* 2, 46-49.
- [51] Rzepka, M.; Lamp, P.; de la Casa-Lillo, M. A. (1998). *Physisorption of Hydrogen on Microporous Carbon and Carbon Nanotubes*. *The Journal of Physical Chemistry B*. 102(52), 10894–10898.
- [52] Chang, Raymond (2000). *Physical Chemistry for the Chemical and the Biological Sciences*.
- [53] Soave, Giorgio (1984). *Improvement of the Van Der Waals equation of state*. 39(2), 357–369.
- [54] Soave, Giorgio (1972). *Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state*. 27(6), 1197–1203.

Índice de figuras

1.	Métodos de producción de hidrógeno [6].....	8
2.	Electrólisis alcalina [12]	9
3.	Electrólisis PEM [13]	10
4.	Electrólisis SOEC [16]	10
5.	Diagrama de fases del hidrógeno [22].....	12
6.	Almacenamiento líquido de hidrógeno	14
7.	Adsorción y absorción.....	15
8.	Diferencias entre las energías en la fisisorción y la quimisorción	16
9.	Tipos de capacidades de almacenamiento de hidrógeno [26].....	17
10.	Célula de combustible	18
11.	Esquema del vehículo de hidrógeno [29]	20
12.	Nanotubo de carbono.....	22
13.	Estructura del Trip-PIM [33]	23
14.	El fenómeno del breathing [35, 36]	24
15.	En el panel de la izquierda, la estructura de la lámina BC ₃ . En el de la derecha, la simulación de la celda de dos monocapas de BC ₃ . Las esferas verdes y grises representan boro y carbono, respectivamente [39]	25
16.	Potencial de Lennard-Jones [48]	30
17.	Densidades volumétricas del poro de grafeno, y de BC ₃ aproximado en función de su diámetro.....	34
18.	Potenciales de los poros del poro de grafeno, y de BC ₃ aproximado para un diámetro de poro de 7 Å	35
19.	Comparativa entre los histogramas del poro de grafeno, y de BC ₃ aproximado para un diámetro de poro de 7 Å	35
20.	Capacidades gravimétricas del poro de grafeno, y de BC ₃ aproximado en función de su diámetro.....	36
21.	Densidades volumétricas del poro de grafeno, y de BC ₃ aproximado en función de la presión	37
22.	Capacidades gravimétricas del poro de grafeno, y de BC ₃ aproximado en función de la presión	38
23.	Comparativa entre las densidades volumétricas en función del diámetro del poro de BC ₃ aproximado y de BC ₃ real	39
24.	Comparativa entre los potenciales del poro de BC ₃ aproximado, y de BC ₃ real para un diámetro de poro de 7 Å	40

25.	Comparativa entre los histogramas del poro de BC ₃ aproximado y de BC ₃ real para un diámetro de poro de 7 Å	41
26.	Comparativa entre las capacidades gravimétricas en función del diámetro del poro de BC ₃ aproximado, y de BC ₃ real	41
27.	Comparativa entre las densidades volumétricas en función de la presión del poro de BC ₃ aproximado, y de BC ₃ real	42
28.	Comparativa entre las capacidades gravimétricas en función de la presión del poro de BC ₃ aproximado, y de BC ₃ real	43
29.	Densidades volumétricas en función del tamaño del poro de grafeno, y de BC ₃	44
30.	Capacidades gravimétricas en función del tamaño del poro de grafeno, y de BC ₃	44
31.	Potenciales de los poros del grafeno y del BC ₃ para un diámetro de poro de 7 Å	45
32.	Comparativa entre los histogramas de los poros de grafeno, y de BC ₃ para un diámetro de poro de 7 Å.....	45
33.	Comparativa entre las densidades volumétricas en función de la presión de los poros de grafeno, y de BC ₃	46
34.	Comparativa entre las capacidades gravimétricas en función de la presión del poro de grafeno, y de BC ₃	46