



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Física

Simulaciones de Monte Carlo-Metrópolis del almacenamiento de hidrógeno en schwarzitas. Correlaciones entre el tamaño, la forma y la distribución de los poros y las capacidades de almacenamiento de hidrógeno de las schwarzitas.

Autor: Álvaro Delgado Pérez

Tutores: Iván Cabria Álvaro y M^a Begoña Torres Cabrera

Abstract

Given the current problem with climate change, the development of cleaner forms of energy is necessary. One of the candidates as a new energy source is hydrogen, the main problem being its storage. This means that currently, we are trying to find the ideal storage medium, especially one that has good characteristics to be used in hydrogen vehicles.

In this context, the physisorption of hydrogen in porous materials is a storage method. Nanoporous carbons constitute a large group of carbon-based porous materials, which are modeled by a set of slit pores with different interlayer spacings. Porous structures, other than the slit pore model, are the schwarzites. Given the structure and properties that they have, the schwarzites are presented as a promising material for this task.

In this Final Degree Paper (FDP), the hydrogen storage capacities of thirteen schwarzites, obtained through GCMC simulations, and their relationship with the density of the adsorbent, are analyzed. Schwarzites with similar densities store different amounts of hydrogen. For this reason, in this FDP, other factors related to the structure of the material that influence the hydrogen storage capacities are studied. With this objective, the Watershed algorithm has been programmed, thanks to which it has been possible to calculate the porosity and the size of the pores of the thirteen schwarzites. The results reveal an important influence of porosity and pore size, and are compared with the storage capacities of the model of slit pores.

Resumen

Dado el actual problema del cambio climático, el desarrollo de energías más limpias es necesario. Uno de los candidatos como nueva fuente de energía es el hidrógeno, siendo el principal problema el almacenamiento de este. Este hecho hace que en la actualidad, se trate de encontrar el medio de almacenamiento ideal, sobre todo uno que presente buenas características para ser utilizado en vehículos de hidrógeno.

En este contexto, la fisisorción de hidrógeno en materiales sólidos porosos es un método de almacenamiento. Los carbones nanoporosos constituyen un gran grupo de materiales sólidos porosos basados en carbono, que son modelizados por un conjunto de poros plano-paralelos de diferentes anchuras. Estructuras porosas, alternativas al modelo de poros plano-paralelos, son las schwarzitas. Dada la estructura y propiedades que tienen, las schwarzitas se presentan como un material prometedor para este cometido.

En este Trabajo Fin de Grado (TFG), se analizan las capacidades de almacenamiento de hidrógeno de trece schwarzitas, obtenidas mediante simulaciones GCMC, y su relación con la densidad del adsorbente. Schwarzitas con similares densidades almacenan diferentes cantidades de hidrógeno. Por ello, en este TFG, se estudian otros factores relacionados con la estructura del material que influyan en las capacidades de almacenamiento de hidrógeno. Con este objetivo, se ha programado el algoritmo de Watershed, gracias al cual se ha logrado calcular la porosidad y el tamaño de los poros de las trece schwarzitas. Los resultados obtenidos revelan una importante influencia de la porosidad y tamaños de los poros, y son comparados con las capacidades de almacenamiento del modelo geométrico de poros plano-paralelos.

Índice

1	Introducción: La economía del hidrógeno	6
2	El almacenamiento de hidrógeno	8
2.1	Hidrógeno gaseoso o comprimido	8
2.2	Hidrógeno líquido	8
2.3	Hidrógeno en un material sólido.	9
3	Los materiales sólidos nanoporosos	11
3.1	Polímeros orgánicos	11
3.2	MOFs	11
3.3	Carbones nanoporosos	12
4	El método de Monte Carlo-Metrópolis: Las simulaciones GCMC	13
5	Las schwarzitas: Estructura, propiedades y capacidades de almacenamiento	15
5.1	Estructuras.	17
5.2	Almacenamiento de hidrógeno de las schwarzitas.	18
5.2.1	Capacidades volumétrica y gravimétrica	18
5.2.2	Efecto de la densidad en las capacidades de almacenamiento	20
5.2.3	Comparación de las capacidades de almacenamiento con los poros plano- paralelos.	21
6	Los algoritmos para determinar el tamaño de los poros	22
6.1	Breve resumen de los algoritmos para determinar el tamaño y/o forma de los poros	22
6.2	El algoritmo <i>Maximum Ball</i>	22
6.3	El algoritmo <i>Watershed</i>	22
6.4	Implementación del algoritmo <i>Watershed</i>	25
7	Presentación y análisis de los resultados de la aplicación del algoritmo <i>Watershed</i> a las schwarzitas	27
7.1	Grupo 1	27
7.1.1	Schwarzita EMT	27
7.1.2	Schwarzita FAU	28
7.1.3	Schwarzita UWY	29
7.1.4	Schwarzita IWS	29
7.1.5	Schwarzita IRR	30
7.1.6	Schwarzita IRY	31
7.1.7	Schwarzita RWY	32
7.2	Grupo 2	33

7.2.1	Schwarzita ERI	33
7.2.2	Schwarzita SAV	35
7.2.3	Schwarzita AEI	35
7.2.4	Schwarzita AFY	35
7.3	Grupo 3	36
7.3.1	Schwarzita SZR	37
7.3.2	Schwarzita OSO	37
8	Correlaciones entre el tamaño y forma de los poros y las capacidades de almacenamiento de hidrógeno de las schwarzitas	39
	Conclusiones	44
	Bibliografía	45

1 Introducción: La economía del hidrógeno

La cuestión de la energía siempre ha estado presente a lo largo de la historia del ser humano; desde sus orígenes, con la búsqueda de alimento que proporcionase el mayor aporte energético posible, a los problemas más actuales en los que se trata de encontrar formas de producción energética más eficientes, baratas, y más fáciles de almacenar y transportar. Cuando hablamos de la economía del hidrógeno podemos referirnos a dos términos [1]: una economía basada en la fusión de hidrógeno, que consiste en que la principal fuente de energía es la electricidad producida mediante la fusión controlada de núcleos de hidrógeno. La otra es una economía en la que su principal fuente de energía es la electricidad producida mediante la celda de hidrógeno. La celda o pila de hidrógeno (Figura 1) hace uso del proceso inverso a la hidrólisis. Su funcionamiento consiste en un catalizador que rompe el enlace H-H de la molécula de hidrógeno H_2 , donde los protones obtenidos tras la ruptura atraviesan las membranas de la pila y se dirigen hacia el cátodo mientras que los electrones se dirigen al ánodo. Una vez que los iones H^+ han llegado al cátodo, se cierra el circuito eléctrico generando corriente y vapor de agua al unirse al oxígeno del aire que se encuentra en la superficie del cátodo.

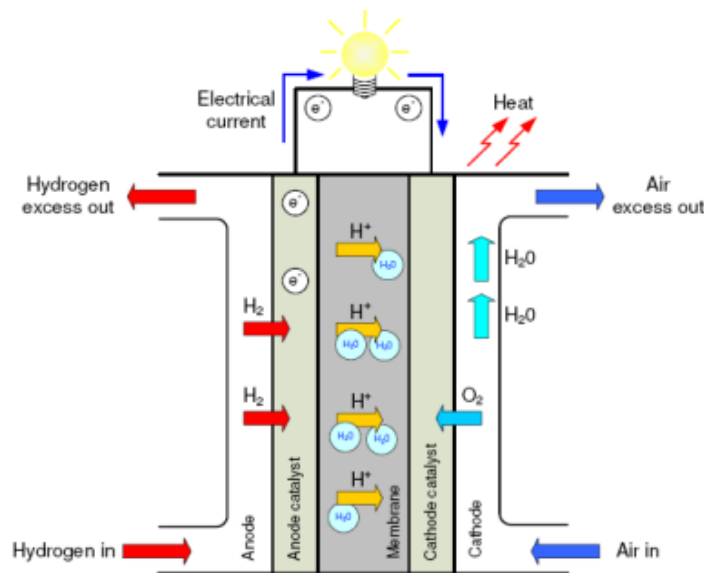


Figura 1: Celda de hidrógeno

En este trabajo nos centramos en la economía de la celda de hidrógeno, en la cual se basa el funcionamiento de los vehículos de hidrógeno. El sector transporte, tanto de personas como de bienes, supone casi el 30% del consumo de energía en la UE, razón por la que este campo esté siendo tan estudiado en la actualidad. El hecho de que el 93% de la energía consumida en la UE venga de derivados del petróleo, de donde el 90% ha de ser importado, es una de las razones por las que en los últimos años, se ha aumentado notablemente la investigación del hidrógeno con la idea de que en un futuro este pase a tener un papel importante, tanto en la producción de energía mediante la fusión nuclear, como en el transporte de bienes y personas gracias a la pila de hidrógeno. Esto dará paso a una forma de energía menos centralizada y autosuficiente, ya que actualmente una gran parte del petróleo y gases naturales son extraídos por una minoría de países como Rusia, Estados Unidos y países de la zona árabe, lo que genera una gran dependencia de ellos por la distribución desigual de estas materias primas, resultando en precios volátiles que se ven afectados por factores geopolíticos (como guerras

o crisis). También, debido a su carácter no renovable, materias primas como el petróleo se estiman que se agotarán en no más de 40 años, lo que los hace insostenibles a medio-largo plazo, además de los problemas medioambientales que generan debido a los contaminantes que se producen en sus procesos de combustión.

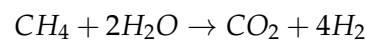
El hidrógeno se muestra como una alternativa viable, debido a que su presencia en la naturaleza es abundante y homogénea, mitigando así los problemas ya mencionados con la distribución desigual de materias primas y los conflictos que esto genera. El hidrógeno se presenta de forma estable en moléculas diatómicas, H_2 . Este no es tóxico y los productos obtenidos en la combustión en presencia de aire son agua y óxido de nitrógeno en pequeñas cantidades, lo que también soluciona los problemas de contaminación.

El hidrógeno, sin embargo, no es una fuente de energía en sí, si no un vector energético, actuando como portador de energía. La extracción de la energía almacenada en las moléculas de hidrógeno se realiza mediante la celda de hidrógeno, como ya se ha comentado. Además, esta conversión de energía es altamente eficiente, del orden del 80 %, y la conversión de esta electricidad en movimiento en un coche de hidrógeno es del 80 %, lo que nos da una eficiencia total del 64 %, frente a la eficiencia del 72 % de un motor de batería eléctrica.

La molécula de hidrógeno almacena de 120 MJ/kg a 140 MJ/kg frente a los 44 MJ/kg de la gasolina lo que es una gran mejora, pero el problema reside en que el hidrógeno a presión atmosférica tiene una densidad volumétrica de energía de 0,01 MJ/L frente a los 35 MJ/L de la gasolina, por lo que este requiere ser almacenado a altas presiones o ser licuado a bajas temperaturas, lo que presenta un coste energético a tener en cuenta. En este caso, debido a que el hidrógeno líquido presenta una densidad energética de 8,4 MJ/L, en un kilo de hidrógeno tenemos la misma cantidad de energía que en 4 litros de gasolina.

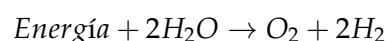
Uno de los principales inconvenientes del uso del hidrógeno es su producción, ya que, aunque el hidrógeno es un elemento abundante en la naturaleza, no se encuentra en grandes concentraciones de forma natural, por lo que hay que producirlo industrialmente. Los métodos de producción de hidrógeno actuales más convencionales son:

- A partir del gas natural o hidrocarburos: Consiste en la mezcla a altas temperaturas y presiones de gas natural con vapor de agua en presencia de un catalizador, lo que resulta en una reacción química cuyos productos son CO_2 y hidrógeno. El metano que conforma el gas natural reacciona de la siguiente manera



Este proceso resulta de bajo coste a gran escala pero requiere del uso de combustibles de origen fósil (que estamos tratando de evitar). Esto produce emisiones de CO_2 , aunque su impacto medioambiental es bajo.

- Por electrólisis del agua (hidrólisis): Consiste en la división del agua (H_2O) en oxígeno e hidrógeno mediante una corriente eléctrica.



Las ventajas del proceso son, a parte de que no se genera CO_2 , que es tecnológicamente más sencillo de realizar; sin embargo, se necesita de una gran cantidad de energía en comparación con el uso de gas natural. Elevando la temperatura a la que se produce la reacción se consigue disminuir esta energía necesaria, abaratando así el proceso.

Actualmente el 95 % de la producción de hidrógeno es de origen fósil, debido a que la hidrólisis se usa a gran escala si la electricidad es barata, lo que resulta contraproducente si lo que queremos es reducir el consumo de combustibles fósiles. No obstante, expertos consideran que en los próximos años, el 30 % del hidrógeno será producido mediante energía de fuentes renovables, denominado hidrógeno verde.

2 El almacenamiento de hidrógeno

Otro problema con el que nos topamos en el uso del hidrógeno es el de su almacenamiento, debido a su baja densidad (0,0899 g/L). Dependiendo de la forma en la que se va a consumir la energía, encontramos dos formas de almacenar el hidrógeno: *In situ*, y *movible*. El primero, consiste en el almacenamiento en un lugar fijo, sin necesidad de ser transportado, usado generalmente para producir electricidad y calor en edificios, lo que no conlleva restricciones en el peso y características del sistema de almacenamiento. Sin embargo, el almacenamiento *movible* requiere ciertas propiedades dependiendo de su uso. En el ámbito del almacenamiento de hidrógeno para vehículos, se necesita que estos sean ligeros, seguros, y que sean capaces de almacenar la cantidad suficiente para que tengan la misma autonomía que un vehículo promedio de gasolina, unos 500-600 km. Los objetivos marcados por el Departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE, Department Of Energy) para el año 2020, eran alcanzar una capacidad gravimétrica del 4,5 % en peso y una capacidad volumétrica de 0,030 kg/L [2]. Para el año 2025 los objetivos son una capacidad gravimétrica del 5,5 % en peso y una capacidad volumétrica de 0,040 kg/L [2]. También hay que lograr que los tiempos de repostaje sean pequeños, así como que los costes del tanque sean asumibles.

Los principales modos de almacenamiento *movible* de hidrógeno se describen en las siguientes subsecciones.

2.1 Hidrógeno gaseoso o comprimido

Para almacenar hidrógeno gaseoso, el método más empleado utiliza recipientes como botellas de acero o tanques de fibra de carbono, que resultan más ligeros, capaces de soportar las presiones a las que se deben someter para almacenar la cantidad necesaria de combustible. Como se busca reducir el tamaño en proporción a la capacidad, la presión necesaria está comprendida entre 20 MPa y 70 MPa, lo que conlleva un gasto de compresión del 8 % al 15 % de los tanques. También la densidad gravimétrica se ve afectada como consecuencia del mayor grosor de las paredes del tanque necesarias para soportar dichas presiones como se muestra en la Tabla 1.

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

Tabla 1: Volumen necesario para almacenar 1kg de H₂ a 20 °C en función de la presión [3].

2.2 Hidrógeno líquido

Este método de almacenamiento se suele llevar a cabo en recipientes aislados térmicamente, o bien mediante tanques que contienen algún fluido criogénico como el nitrógeno líquido,

ya que para llegar a la licuefacción del hidrógeno a presión ambiental, es necesario que este alcance temperaturas de 21,2 K. Esto conlleva un gran aporte energético tanto para licuar el hidrógeno como para mantenerlo en dicho estado, durante largos periodos de tiempo. El hidrógeno puede encontrarse de dos formas, atendiendo a su orientación de espín: para-hidrógeno, si tiene espín antiparalelo ($I=0$), y orto-hidrógeno, si tiene espín paralelo ($I=1$). A temperatura ambiente, el 25 % del hidrógeno es para-hidrógeno, y el 75 % orto-hidrógeno, mientras que a temperaturas de licuefacción el porcentaje de para-hidrógeno llega a alcanzar hasta un 99,7%. Para obtener hidrógeno líquido, es necesario transformar las moléculas de orto-hidrógeno en para-hidrógeno, en presencia de un catalizador que acelere dicha conversión. Esto supone un problema en el almacenamiento de hidrógeno líquido de larga duración, debido a que ese orto-hidrógeno se convierte lentamente en para-hidrógeno mediante una reacción exotérmica, que genera el calor suficiente para vaporizar así hasta un 50 % del hidrógeno almacenado. Esto supondría que un vehículo con hidrógeno líquido estacionado durante más de una semana perdiera gran parte de su combustible. Para sortear este inconveniente son necesarios tanques muy aislados y esféricos para minimizar la superficie de transferencia de calor y evitar que el hidrógeno se vaporice.

2.3 Hidrógeno en un material sólido.

En esta forma de almacenamiento, se evitan los ya mencionados inconvenientes del almacenamiento de hidrógeno como gas comprimido o licuado utilizando materiales capaces de adsorber y desorber grandes cantidades de este material. El proceso en el que se basa el almacenamiento de hidrógeno en materiales sólidos, es el de la sorción, proceso físico que mediante el cual una sustancia se adhiere a otra. Este puede realizarse de dos formas que hemos de diferenciar:

- **Absorción:** Consiste en la adhesión en el interior del material. Las moléculas penetran en la superficie del material y se integran en su estructura. La absorción suele darse por procesos físicos, como la disolución de absorbato en el absorbente, pero también químicos, cuando el absorbato sufre una reacción química con algún componente del absorbente.
- **Adsorción:** Captura y retención de las moléculas de un determinado componente, en este caso hidrógeno, en la propia superficie de un material.

A su vez este último puede dividirse en dos clases: mediante fisisorción del hidrógeno y mediante quimisorción.

- **Fisisorción:** Este proceso se realiza en materiales porosos en los que el hidrógeno se adsorbe molecularmente sobre la superficie del adsorbente gracias a la interacción mediante fuerzas de Van der Waals. Es un proceso reversible que hace que al aumentar la temperatura o disminuir la presión se puedan recuperar las moléculas adsorbidas. Así mismo, al deberse a interacciones débiles, tanto el adsorbente como el adsorbato conservan su identidad y naturaleza química. Es un proceso exotérmico que ocurre de forma espontánea hasta que el adsorbente queda saturado, en el que los calores liberados, de aproximadamente 4-10 kJ/mol, son semejantes a la entalpía de condensación de la sustancia adsorbida. La accesibilidad de los poros internos viene dada por la estructura de la superficie externa, mientras que el grado de fisisorción está limitado por el área

de la superficie interna. Debido a estas razones, los materiales carbonosos que muestran una alta relación superficie/volumen son actualmente los mejores candidatos para esta forma de adsorción, pues conforman sistemas ligeros, huecos y altamente porosos con gran área superficial y alta resistencia mecánica. Este tipo de almacenamiento se realiza principalmente en materiales porosos y nanoestructurados, como nanotubos, MOFs (Metal-Organic Frameworks), schwarzitas, zeolitas, etc.

- **Quimisorción:** Este es un proceso más complejo de adsorción, en el que el reactivo se adsorbe en la superficie del adsorbente mediante un enlace químico fuerte con energía de enlace de 100 kJ/mol a 500 kJ/mol, lo que resulta en la pérdida de la identidad del adsorbato que se distribuye hasta que se forma una monocapa en la superficie, o se integra en su estructura, lo que resulta en un proceso irreversible.

3 Los materiales sólidos nanoporosos

Atendiendo al tamaño de los poros la IUPAC distingue entre tres tipos de materiales:

- Microporosos: materiales que contienen poros de anchura inferior a 2 *nm*
- Mesoporosos: materiales que contienen poros de anchura entre 2 y 50 *nm*
- Macroporosos: materiales que contienen poros de anchura superior a 50 *nm*

En el problema del almacenamiento de gases, las principales familias de materiales que se estudian son los MOFs, los polímeros orgánicos y los carbones nanoporosos.

3.1 Polímeros orgánicos

Los polímeros son materiales compuestos por macromoléculas formadas por la unión de moléculas de menor tamaño denominadas monómeros. Los polímeros orgánicos son los que en su cadena principal muestran átomos de carbono. Los polímeros suelen presentar una estructura flexible que permite a las moléculas agruparse, maximizando las interacciones de atracción entre ellas y minimizando así el espacio vacío. Con el fin de obtener una porosidad intrínseca óptima, se crean polímeros formados por cadenas de macromoléculas rígidas y retorcidas que no son capaces de llenar el espacio eficientemente. Los polímeros que destacan en este grupo son los polímeros de microporosidad intrínseca (PIMs), que son polímeros cuya microporosidad no se debe a enlaces covalentes. Los PIMs presentan una red continua de vacíos intermoleculares conectados formados como consecuencia de la rigidez (carecen de libertad de rotación en torno a su eje central) y la forma de las macromoléculas que la componen. Los PIMs presentan una superficie específica interna alta junto a un gran volumen libre, además de una alta afinidad por los gases, lo que los hace ideales para el almacenamiento. Debido a esta alta afinidad por los gases, los PIM están siendo investigados como material de membrana y adsorbentes con el fin de ser utilizados en procesos de separación industrial.

3.2 MOFs

Las estructuras metal-orgánicas (MOF, Metal-Organic Framework) son compuestos que consisten en iones metálicos o grupos coordinados con ligandos orgánicos para formar estructuras de una, dos o tres dimensiones. A los ligandos orgánicos incluidos también se les suele llamar "puntales".

Descubiertos hace décadas, ha sido recientemente cuando se ha despertado una gran curiosidad sobre ellos, dada su porosidad permanente. Entran en la categoría de materiales microporosos, cuyas estructuras llegan a alcanzar superficies específicas superiores a los 7000 m^2/g y volúmenes específicos de más de 4 cm^3/g .

La estructura está formada por los ligandos orgánicos y por unas figuras geométricas simples llamadas UMS (Unidades Moleculares Secundarias). Estas figuras están constituidas por grupos inorgánicos que se unen con los ligandos orgánicos. El proceso de adsorción ocurre gracias a la adherencia de la molécula que se desea atrapar a estas UMS, por lo que variando el óxido de metal que las conforma, podemos modificar el elemento que se almacena en la estructura. También se puede variar el tamaño del poro cambiando el compuesto orgánico utilizado para los ligandos, dependiendo si se desean poros más grandes para admitir moléculas

más voluminosas o poros de menor tamaño para aumentar la interacción molecular y que el confinamiento sea más efectivo. Una característica positiva que tienen estas estructuras es que la variación en la longitud de los ligandos con el fin de modificar la superficie específica y las propiedades de adsorción no influye en las características de las UMS. Gracias a esto y a la variedad de ligandos orgánicos y metales que pueden utilizar para su confección se pueden llegar a generar multitud de estructuras MOFs con geometrías y conectividades diferentes obteniendo estructuras capaces de presentar una porosidad permanente sin colapsarse en ausencia de una molécula en su interior.

3.3 Carbones nanoporosos

El carbón activo es un término que designa a una familia de adsorbentes cristalinos ricos en carbono y que poseen una alta porosidad interna. Estos carbones nanoporosos son ampliamente utilizados comercialmente como adsorbentes, debido a su gran volumen de microporos, llegando a presentar una superficie específica superior a los $2500 \text{ m}^2/\text{g}$. Actualmente, se utilizan en la medicina y la filtración de aire, gas comprimido y purificación del agua, en virtud de su alta capacidad para eliminar contaminantes.

También se han estado desarrollando, durante los últimos años, nanoestructuras de carbono para el almacenamiento de hidrógeno [4]. Las principales nanoestructuras de carbono son el grafeno, material compuesto por láminas bidimensionales de carbono organizado en patrones hexagonales, los nanotubos, formados a partir de grafeno enrollado en forma tubular, y los fullerenos, capaces de adoptar una forma geométrica similar a una esfera, un elipsoide o un anillo. Estas nanoestructuras presentan una alta conductividad eléctrica, son extremadamente resistentes, flexibles y ligeras, y poseen una razón superficie/volumen muy alta [5].

El estudio de las nanoestructuras de carbono no acaba con los fullerenos, pues en la Base de Datos de Alótropos de Carbono de Samara [6] hay propuestas más de 500 estructuras hipotéticas de carbono, triplemente periódicas, donde muchas forman las denominadas schwarzitas. Las schwarzitas son estructuras de carbono que reproducen una superficie mínima triplemente periódica (TPMS, Triple Periodic Surface Minimum) [7]. Son materiales periódicos formados por redes tridimensionales de átomos de carbono con hibridación sp^2 que forman hexa-, hepta- y octógonos con curvatura Gaussiana negativa correspondiente a la superficie mínima de Schwarz, de donde reciben su nombre [8]. Debido a su alta relación de superficie/volumen, que favorece a la capacidad de adsorción molecular, las schwarzitas son muy buenas candidatas para almacenar hidrógeno. Además, una ventaja que presentan frente al uso de carbón activado es que su estructura es conocida, al contrario que este último, lo que facilita la obtención de una relación entre la estructura del material y sus capacidades de almacenamiento. Este trabajo se centra en las schwarzitas, principalmente en el estudio de su porosidad y su relación con la capacidad de almacenamiento de hidrógeno de las mismas.

4 El método de Monte Carlo-Metrópolis: Las simulaciones GCMC

Método de Monte Carlo

El método de Monte Carlo [9] es un conjunto de métodos estadísticos no deterministas que se usa para resolver problemas matemáticos complejos y difíciles de calcular con exactitud, sobre todo en los casos en los que no se conoce completamente el modelo que sigue el sistema o cuando no se conocen exactamente los parámetros de entrada. Este método está caracterizado por:

1. Se crea un modelo matemático del sistema identificando las variables que determinan su evolución.
2. Se define un intervalo de posibles valores que pueden tomar las variables del sistema.
3. Se generan datos aleatorios de las variables dentro de los intervalos previamente definidos.
4. Se realizan los cálculos deterministas a partir de los datos generados aleatoriamente y las ecuaciones que definen el problema.
5. Se agregan los resultados del cálculo determinista.

Tras repetir el experimento N veces, se obtienen N observaciones sobre el comportamiento del sistema que se promedian para obtener una solución aproximada. El error absoluto que se comete es proporcional a $1/\sqrt{N}$, de forma que el proceso se repite hasta que este sea aceptable.

Método de Monte Carlo-Metrópolis

El método de Monte Carlo-Metrópolis, también conocido como algoritmo de Metrópolis-Hastings, es un método de muestreo que consiste en la utilización de algoritmos basados en cadenas de Markov. Se obtienen muestras aleatorias a partir de probabilidades en situaciones en las que el muestreo directo resulte complicado debido al alto número de dimensiones. Las cadenas de Markov consisten en simulaciones en las que las nuevas posiciones solo dependen de las posiciones inmediatamente anteriores. En el caso que nos ocupa, este método se utiliza para generar las posiciones de las moléculas de hidrógeno que el material va a albergar, para así calcular sus capacidades de almacenamiento.

Simulaciones GCMC

Las simulaciones GCMC (Grand Canonical Monte Carlo) son un caso particular del método de Monte Carlo-Metrópolis. En un conjunto macrocanónico, aunque el número y la posición de las moléculas de hidrógeno varíen, los valores de volumen, presión, temperatura y potencial químico se mantienen constantes.

Para comenzar las simulaciones, es necesario saber, en nuestro caso, la posición de los átomos que constituyen la schwarzita con la que se va a realizar la simulación, que se mantendrán constantes a lo largo de esta. A continuación, situamos cada una de las N moléculas de hidrógeno en posiciones aleatorias, y vamos modificando su número en cada iteración. La

cantidad de moléculas presentes aumenta, disminuye, o se mantiene cambiando sus posiciones atendiendo a la probabilidad de transición de cada uno de los procesos, que se mantiene fija a lo largo de la simulación. Para que se cumpla el criterio de reversibilidad, la probabilidad de añadir una molécula ha de ser igual a la de que se elimine. Nos encontramos entonces con tres formas de variar la configuración del sistema en cada iteración. Las probabilidades de cada una de ellas las fijamos previamente como sigue:

- Cambio de posición de una o varias moléculas: $P=0,2$.
- Añadir una molécula al sistema: $P=0,4$.
- Eliminar una molécula al sistema: $P=0,4$.

También se introduce un límite en el número de moléculas posibles, de modo que si se alcanza, en la siguiente iteración solo será posible la eliminación de una molécula o la modificación de las posiciones. Este valor se calcula previamente a partir de la ecuación de estado aproximada.

El sistema convergerá hacia el equilibrio en la iteración j , y el valor de la propiedad A a determinar se obtendrá a partir del promedio $\langle A \rangle$, de los valores de A calculados desde j hasta i_{max} .

Antes de iniciar la simulación calculamos la energía potencial de la configuración inicial de las moléculas de hidrógeno, $V(0)$. El número de moléculas iniciales $N(0)$, se calcula a partir de la ecuación de estado del gas ideal:

$$N(0) = \frac{PV}{k_b T} \quad (4.1)$$

En cada iteración, la nueva configuración de moléculas se mantendrá si la energía es menor que la original. En caso contrario, se evalúa si se mantiene o no gracias a la función de partición del conjunto canónico:

$$Z = \exp\left(-\frac{E}{k_b T}\right) \quad (4.2)$$

por lo que la probabilidad de que se produzca la transición desde el microestado inicial al microestado con energía $E_0 = V(0)$ al microestado con energía E_1 viene dada por:

$$P = \frac{\exp\left(-\frac{E_1}{k_b T}\right)}{\exp\left(-\frac{E_0}{k_b T}\right)} = \exp\left(-\frac{E_1 - E_0}{k_b T}\right). \quad (4.3)$$

Los resultados sobre los que se basa este trabajo son los obtenidos en las simulaciones GCMC realizadas por María López, cuyo trabajo [10] explica más a fondo el método de Monte Carlo-Metrópolis aplicado al conjunto Gran Canónico y las simulaciones GCMC de schwarzitas, y por los tutores de este trabajo [11, 12, 13, 14].

5 Las schwarzitas: Estructura, propiedades y capacidades de almacenamiento

Como ya hemos mencionado, una schwarzita consiste una estructura de carbono que reproduce una superficie triplemente periódica formando de esta manera materiales porosos periódicos de retículos tri-dimensionales.

Estudios de la estructura y las propiedades electrónicas de algunas estructuras de schwarzita (fcc-C82-2, fcc-C36-2, y fcc-C40-2), concluyeron que la estabilidad que estas presentan es comparable a la de la molécula C_{60} , además de presentar un comportamiento que, dependiendo de su geometría puede ser metálico o aislante [8]. También, estudios realizados por Woellner et al. [15] compararon la compresibilidad de cuatro estructuras (P688, P8bal, G688, G8bal), llegando a la conclusión de que es posible comprimir las schwarzitas hasta la mitad de su tamaño antes de que colapsen. Estas a su vez, ofrecen una importante oposición a la compresión, lo que las hace buenas candidatas para aplicaciones de absorción de energía mecánica.

Además de la belleza que presentan las superficies de estas estructuras, las predicciones sobre sus propiedades magnéticas, ópticas y electrónicas las hacen muy útiles en una gran diversidad de aplicaciones, como el uso para superconductores, electrodos de baterías y para el almacenamiento de gases.

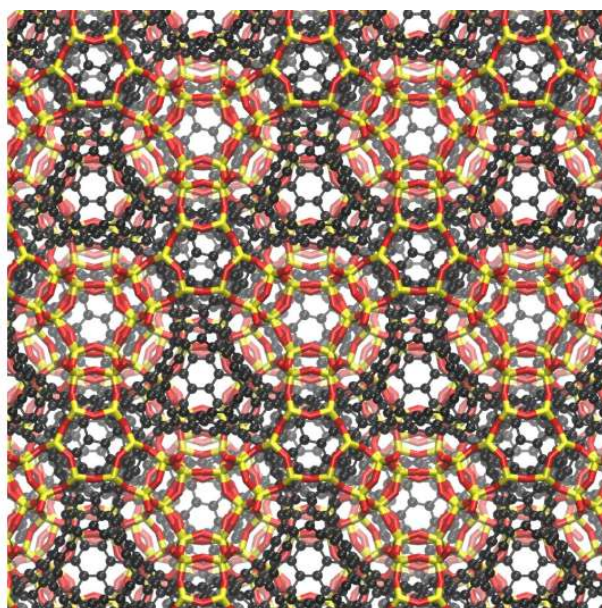


Figura 2: Zeolita (átomos rojos y amarillos) con átomos de carbono en sus poros [16].

Aunque no se han logrado sintetizar todavía, si se ha logrado aislar alteraciones de materiales que muestran propiedades locales similares a las de las schwarzitas [17][18]. Una de las formas estudiadas para su síntesis [16] consiste en el recubrimiento del interior de zeolitas con carbono sp^2 . Estas eran conocidas solamente de forma teórica hasta que se descubrió que estructuras de carbono templado en zeolitas, con formas cristalinas de dióxido de silicio, podían hacer las veces de molde para su síntesis [16]. Más adelante se ha logrado mejorar la técnica, de forma que se introduce en interior de la zeolita, vapor de moléculas que contienen carbono. Este carbono recubre las paredes de los poros de la zeolita ensamblándose así en unas

superficies bidimensionales similares al grafeno, que por su naturaleza presentan una curvatura negativa. Esas superficies se forman como consecuencia de un intento por minimizar su área. Finalmente se disuelve la zeolita obteniéndose así la estructura deseada. En la Figura 2 se muestra como queda la distribución de átomos al introducir el vapor en la zeolita, y la formación la estructura de la schwarzita en su interior, y en la Figura 3 se ve el resultado tras haberse disuelto la zeolita.

El estudio teórico de las ZTCs (Zeolite-Template Carbon) está limitado debido a su estructura no cristalina. Braun et al [16] desarrollaron un método de Monte Carlo (MC) que imita el proceso de síntesis mediante la inserción de carbonos hibridados sp^2 junto con los carbonos insaturados en la superficie de la zeolita y realizaron movimientos MC permitiendo que los carbonos añadidos encontraran sus posiciones óptimas. El proceso termina cuando todos los carbonos sp^2 están saturados y no hay más sitios de unión en la superficie. Este método se justificó por comparación con las ZTCs que habían sido estudiadas previamente mediante difracción de rayos X por Kim et al. [19] y Parmentier et al.[20] , como la ZTC-FAU y la ZTC-EMT. La caracterización topológica de los ZTCs proporciona una visión de cómo la elección de la plantilla permite la sintonización de los carbonos microporosos ordenados. Este método predijo con éxito los ZTCs conocidos y los resultados establecieron la relación entre los ZTCs y las schwarzitas, demostrando que las schwarzitas ya no deben ser consideradas como materiales puramente hipotéticos.

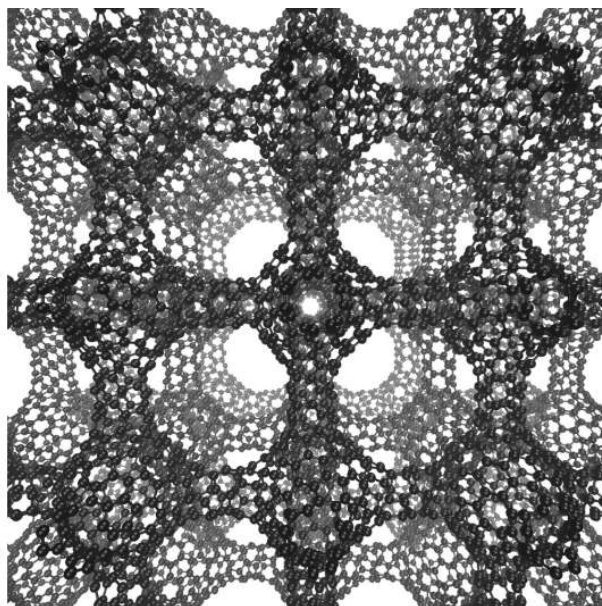


Figura 3: Estructura de Schwarzita formada a partir de una zeolita [16].

Las ZTCs se generan computacionalmente a partir de una zeolita padre que se caracteriza, entre otras propiedades, por el diámetro de la esfera más grande que puede atravesar los canales de la zeolita, que llamamos esfera interna. En la Figura 4 se muestra las distintas ZTCs obtenidas en función del diámetro de la esfera interna y su energía por átomo, donde redondeadas aparecen las schwarzitas que vamos a estudiar en este trabajo.

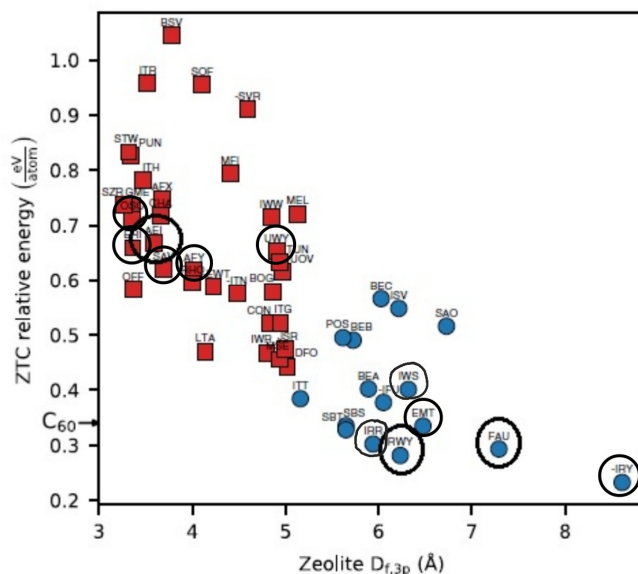


Figura 4: Energía por átomo de los modelos de las ZTC con función del diámetro de la esfera interna de la ZTC. Las schwarzitas estudiadas en este trabajo son indicadas mediante un círculo [16].

5.1 Estructuras.

Se replicó la celda unidad de cada schwarzita [16] en las tres direcciones de modo que se consiguieron celdas de $50 \times 50 \times 50 \text{ \AA}^3$, aproximadamente. La Tabla 2 muestra los módulos de los vectores de la celda resultante y los ángulos que forman, para cada schwarzita, así como la densidad de la misma.

Schwarzita	a	b	c	α	β	γ	ρ
AEI	50.596	49.649	53.954	91.022	88.093	90.439	1.165
AFY	48.449	49.394	45.717	86.982	92.901	121.034	1.414
EMT	52.403	52.780	56.349	88.144	91.391	120.735	0.873
ERI	56.953	50.106	43.730	92.961	89.505	121.184	1.077
FAU_1	53.268	53.725	54.224	60.584	59.764	60.648	0.905
IRR	58.774	59.424	42.782	88.415	90.957	121.619	1.079
IRY	48.084	48.391	62.106	89.376	91.547	119.723	1.098
IWS_1	54.113	53.594	52.799	88.380	90.078	87.762	0.926
OSO	50.738	48.046	51.446	88.621	94.645	121.376	1.737
RWY	54.646	37.122	55.373	89.725	89.948	88.863	1.220
SAV	56.242	55.503	46.611	85.620	86.587	89.505	1.164
SZR	48.961	49.430	51.554	92.528	91.185	94.846	1.690
UWY	51.182	52.429	47.426	91.949	91.306	92.629	0.924

Tabla 2: Parametros (en \AA), ángulos (en grados), densidad (en kg/L) de las celdas de las schwarzitas [16].

Las estructuras de cada schwarzita se dan en el Anexo a este trabajo. Estas estructuras se han representado mediante el software libre Jmol [21].

5.2 Almacenamiento de hidrógeno de las schwarzitas.

Hoy en día se está tratando de encontrar el adsorbente ideal que a temperatura ambiente y con un volumen razonable, permita almacenar suficiente H_2 para la aplicación en cuestión. En este contexto, la elevada relación superficie/volumen y la alta porosidad de las schwarzitas las convierten en candidatos prometedores para el almacenamiento de hidrógeno molecular.

Este trabajo se centra en el estudio de las schwarzitas como materiales nanoporosos para el almacenamiento de hidrógeno y como modelos geométricos de carbones nanoporosos. Las schwarzitas son materiales de gran interés debido a su versatilidad estructural, así como al control del tamaño y funcionalidad de sus poros.

El almacenamiento del hidrógeno en las schwarzitas forma parte de los métodos de almacenamiento en sólidos nanoporosos. Este se basa en la adsorción de moléculas de hidrógeno tras ser inyectados en la schwarzita que interaccionan con los átomos de carbono mediante fuerzas débiles de Van der Waals en la superficie de la estructura y la fuerza de repulsión a corto alcance. Una de las ventajas de esta forma de almacenamiento es poder llegar a obtener densidades superiores de hidrógeno almacenado que las que se alcanzarían mediante el gas comprimido.

Hasta el momento hay pocos estudios sobre las capacidades del almacenamiento de hidrógeno en las schwarzitas, pero debido a la versatilidad que presenta su estructura resultan ser un material con resultados prometedores. A partir de las simulaciones GCMC del trabajo de fin de grado de María López [10], y de las realizadas por los tutores de este trabajo [11, 12, 13, 14], se han obtenido las capacidades gravimétricas y volumétricas de diferentes schwarzitas. Debido a que tanto la capacidad gravimétrica como la volumétrica muestran ser funciones crecientes con el aumento de la presión, nos centramos en estos valores máximos calculados para una presión de 25 MPa y a una temperatura de 298,15 K. Estas capacidades de almacenamiento vienen dadas a partir de dos características principales.

5.2.1 Capacidades volumétrica y gravimétrica

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

$$v_c = \frac{\text{Masa de } H_2 \text{ almacenado [kg } H_2]}{\text{Volumen total [L]}} \quad (5.1)$$

Como ya hemos mencionado, la capacidad volumétrica del material utilizado para almacenar hidrógeno depende principalmente de la relación superficie-volumen del material adsorbente, de forma que si queremos aumentar la capacidad volumétrica, podemos proceder tratando de hacer mayor la relación superficie-volumen aumentando la presión, de forma que por compresión se logre disminuir el volumen. Es por esto que los resultados de las simulaciones realizadas muestran sus valores máximos para las presiones más altas.

Se denomina capacidad gravimétrica al porcentaje de masa de hidrógeno almacenado en la masa total de la estructura de almacenamiento.

$$g_c = \frac{\text{Masa de } H_2 \text{ almacenado [kg } H_2]}{\text{Masa de } H_2 \text{ + masa estructura [kg]}} \cdot 100 \quad (5.2)$$

En la Tabla 3 se muestran las capacidades de almacenamiento de las schwarzitas ordenadas por orden alfabético.

Schwarzita	AEI	AFY	EMT	ERI	FAU	IRR
v_c	0,0125	0,0121	0,0165	0,0126	0,0163	0,0159
g_c	1,06	0,848	1,859	1,16	1,77	1,451

Schwarzita	IRY	IWS	OSO	RWY	SAV	SZR	UWY
v_c	0,0158	0,016	0,0024	0,0157	0,0126	0,003757	0,0161
g_c	1,424	1,695	0,138	1,27	1,071	0,2085	1,711

Tabla 3: Capacidades de almacenamiento de las schwarzitas a T=298.15 K y P=25 MPa.

Existe una relación entre la capacidad volumétrica de la schwarzita y su densidad, de forma que esta aumenta al disminuir la densidad del adsorbente

$$v_c \propto \frac{1}{\rho_{ads}^{3/2}} \tag{5.3}$$

En la gráfica de la Figura 5 se muestra esta relación y se observa la existencia de tres grupos diferentes de schwarzitas.

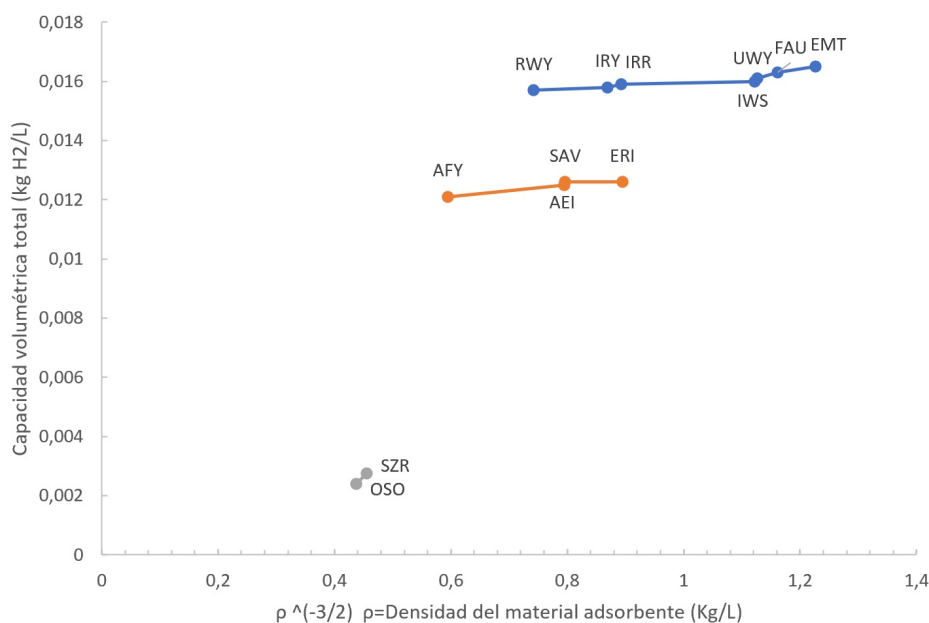


Figura 5: Relación entre capacidad gravimétrica y densidad para T=298.15 K y P=25 MPa.

A su vez, también es posible escribir la capacidad gravimétrica en función de la volumétrica y de la densidad de la schwarzita, obteniendo la relación:

$$g_c = \frac{M(H_2)}{M(H_2) + M(ads)} \cdot 100 = \frac{100 \cdot V\rho_{H_2}}{V\rho_{H_2} + V\rho_{ads}} = \frac{100v_c}{v_c + \rho_{ads}} \sim \frac{100v_c}{\rho_{ads}} \tag{5.4}$$

La Figura 6 muestra la capacidad gravimétrica real de las schwarzitas frente a la capacidad gravimétrica aproximada de las mismas, reflejando que la relación entre la capacidad gravimétrica y volumétrica, dada por la ecuación 5.4 es válida para los tres grupos de schwarzitas encontrados.

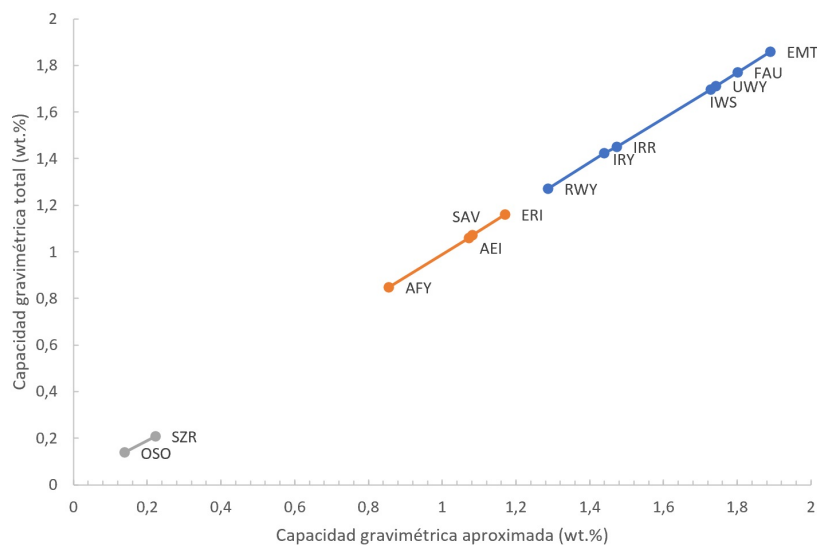


Figura 6: Relación entre capacidad gravimétrica y volumétrica para T=298.15 K y P=25 MPa.

5.2.2 Efecto de la densidad en las capacidades de almacenamiento

Representando la capacidad gravimétrica frente a la densidad de la schwarzita, mostrada en la gráfica de la Figura 7, parece que en un principio la densidad de las estructuras afecta a la capacidad de almacenamiento, siendo esta última mayor cuanto menor es su densidad. Sin embargo, esto no explica cómo schwarzitas con la misma densidad, como son la IRR, la IRY y la ERI, presentan una diferencia tan notable en sus capacidades gravimétricas. También la schwarzita RWY, presentando una densidad mayor que la ERI, la AEI y la SAV, tiene una capacidad gravimétrica mayor que estas últimas. Esta figura también refleja que existe algún otro factor, diferente de la densidad de la schwarzita, que también influye en la capacidad gravimétrica.

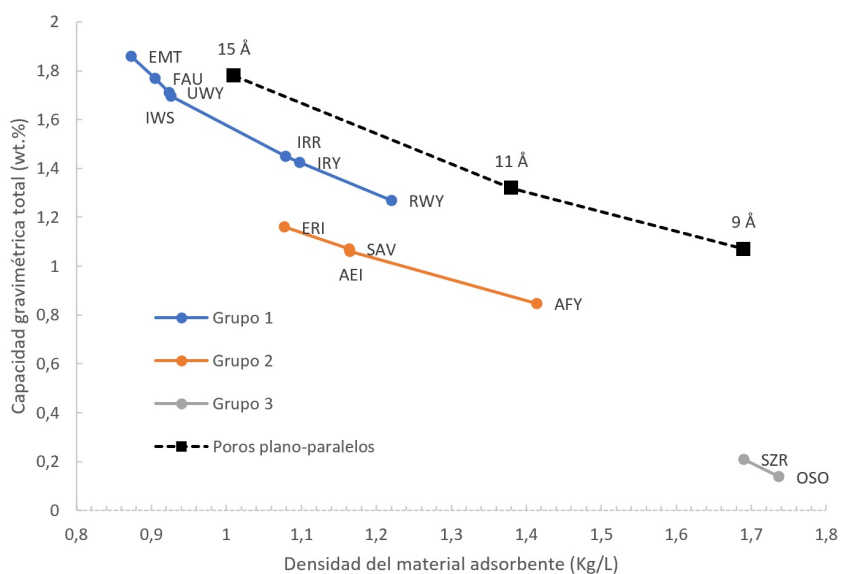


Figura 7: Capacidad gravimétrica para T=298.15 K y P=25 MPa frente a la densidad.

5.2.3 Comparación de las capacidades de almacenamiento con los poros plano-paralelos.

Entre los materiales sólidos nanoporosos, los carbonos nanoporosos constituyen un amplio grupo de materiales. Experimentos [22] indican que los carbonos nanoporosos están hechos principalmente de poros plano-paralelos: dos capas de grafeno separadas por una distancia de pocos nanómetros. Simulaciones GCMC y análisis de las capacidades gravimétricas de nanoporos de carbono simulados como poros plano-paralelos han sido realizados. La Figura 8 muestra un poro plano-paralelo con moléculas de hidrógeno en su interior.

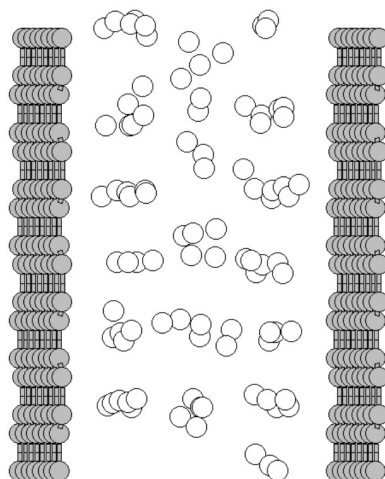


Figura 8: Poro plano-paralelo con moléculas de hidrógeno en su interior.

Las schwarzitas están compuestas por poros de diferentes tamaños. En la Figura 7 se han incluido las capacidades de los poros plano-paralelos junto con las de las schwarzitas. En la Tabla 1 del Anexo se recogen las capacidades de almacenamiento de las schwarzitas, y de los poros plano-paralelos. Al comparar las capacidades gravimétricas de las schwarzitas FAU_1, RWY y AEI se observa que estas son similares a las capacidades gravimétricas de poros plano-paralelos de 15 Å, 11 Å y 9 Å, respectivamente (Figura 7). Por tanto, la porosidad o radios de los poros de las schwarzitas pueden influir en las capacidades de almacenamiento de las mismas. Comprobar esto y explicar la existencia de los tres grupos de schwarzitas es el principal objetivo de este trabajo.

Con aras de lograr una explicación más precisa de los resultados obtenidos, tratamos en el presente trabajo de calcular el tamaño actual que presentan los poros de las schwarzitas junto a su porosidad, para así analizar su relación con las capacidades de almacenamiento.

En el siguiente capítulo se muestra el algoritmo utilizado para calcular la porosidad y el tamaño de los poros. Este algoritmo ha sido programado y se puede encontrar en el Anexo a este trabajo.

6 Los algoritmos para determinar el tamaño de los poros

6.1 Breve resumen de los algoritmos para determinar el tamaño y/o forma de los poros

A la hora de diferenciar y calcular el tamaño de los poros de un material disponemos de dos algoritmos: el algoritmo *Maximum Ball*, y el algoritmo de *Watershed* [23].

6.2 El algoritmo *Maximum Ball*

El algoritmo *Maximum Ball* [24] consiste en insertar en las cavidades del material en cuestión (schwarzitas en nuestro caso), esferas maximales, es decir, las esferas centradas en cada vóxel de mayor radio posible que justo rozan las paredes de la cavidad. Una vez se tienen dichas esferas, las que se encuentran dentro de otras se eliminan, y las que se solapan parcialmente se identifican de manera que la de menor tamaño se considera la hija de la más grande. A partir de estas esferas el espacio poroso queda definido completamente. Las esferas de mayor tamaño definen los poros mientras que las de menor tamaño que se encuentran entre ellas definen las gargantas que los unen.

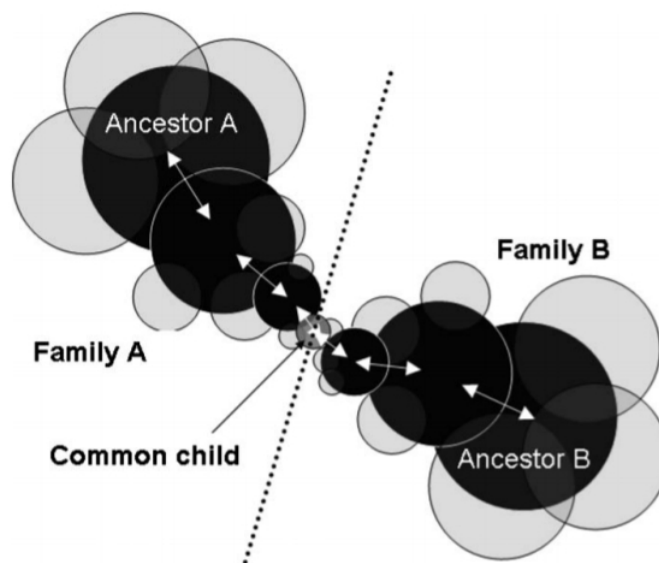


Figura 9: Esquema de dos familias, los ancestros y el hijo en común [24].

6.3 El algoritmo *Watershed*

El algoritmo de *Watershed* [25] se divide en varios pasos. Primero, aplicando la distancia *Manhattan* (la distancia entre dos puntos es la suma de las diferencias absolutas de sus coordenadas), seguida de un filtro que evita la detección de formas alargadas, se crea un objeto con forma de nube en el interior de la zona porosa, el cual representa las distancias a los límites de dicha zona. Una vez calculadas las distancias, se procede con la parte de segmentación en la que se introduce un fluido desde los puntos más profundos y se inunda el volumen hasta que se llega a los límites de las cuencas como se muestra en la Figura 10. Esto consiste en, comenzando desde las zonas de mayor profundidad (distancia) que corresponden a los centros de

los poros, ir adjudicando los vóxeles colindantes al mismo poro a medida que nos movemos a las zonas de menor profundidad. Por último, el algoritmo detecta los vóxeles donde se tocan líquidos de dos poros diferentes, es decir, donde vóxeles colindantes corresponden a poros diferentes y los identifica como vóxeles de la garganta que los une.

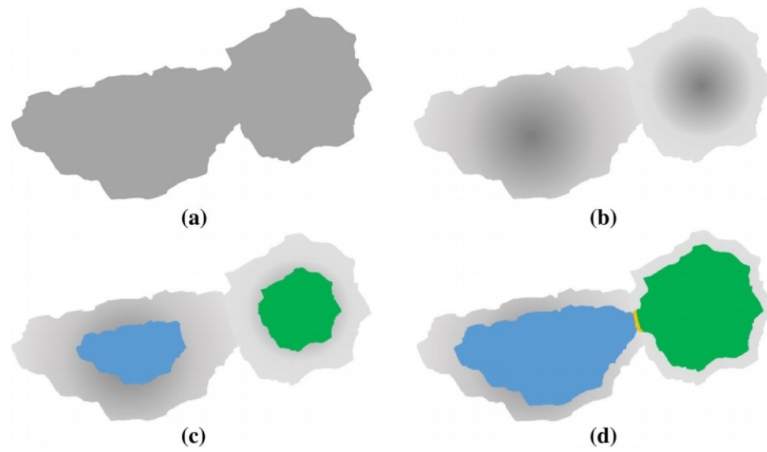


Figura 10: Procesado del algoritmo *Watershed*. a) geometría de los dos poros conectados; b) esquema de las distancias; c) líquidos expandiéndose en cada poro; d) Primer contacto entre los líquidos de los poros adyacentes [23].

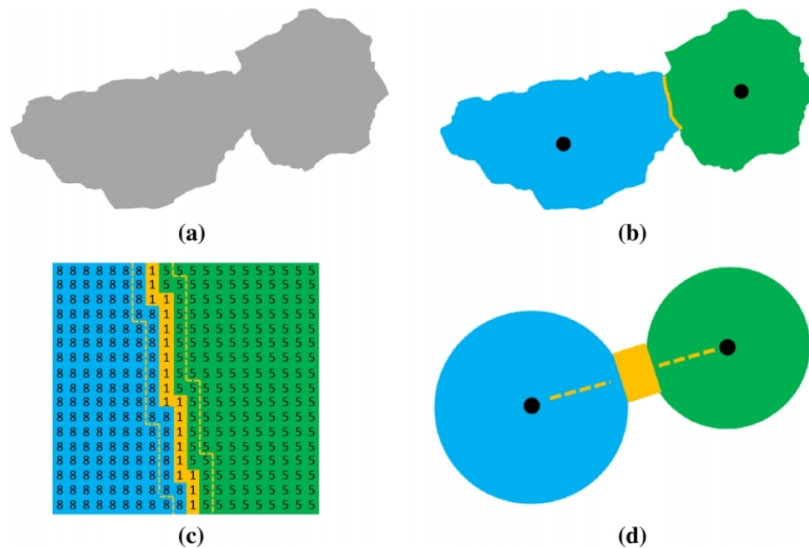


Figura 11: Post procesado del algoritmo. a) geometría de los poros conectados; b) poros detectados e identificados con la garganta que los une; c) aumento de la zona que separa dos poros; d) resultado idealizado de los poros [23].

Una vez definidos los vóxeles que corresponden a cada poro y a las gargantas que los unen, se calcula el volumen de los poros y la superficie de las gargantas, de manera que el poro queda idealizado como una esfera con el mismo volumen y la garganta es un tubo cuya sección tiene un área igual a la calculada. Los poros idealizados se sitúan en el centro

de los verdaderos (es decir en los puntos de mayor distancia), y la longitud de las gargantas se obtiene restando los radios de poros adyacentes de la distancia entre sus centros como se muestra en la Figura 11.

Dado que en este trabajo vamos a hacer uso del algoritmo *Watershed* para realizar los cálculos necesarios en las schwarzitas, explicamos su funcionamiento más a fondo.

Primero, dadas las posiciones que ocupan los átomos del material de estudio, se genera un volumen binario en el que un vóxel se representa como negro si forma parte de la estructura del material y blanco si es espacio vacío. A continuación, para calcular la distancia asociada a cada vóxel, se procede de la siguiente manera: Definimos D_b como la distancia entre el vóxel de coordenadas (x_i, y_i, z_i) y un vóxel negro arbitrario de coordenadas (x_b, y_b, z_b) .

$$D_b = |x_b - x_i| + |y_b - y_i| + |z_b - z_i| \quad (6.1)$$

Esta distancia corresponde a la métrica asociada a la distancia *Manhattan*, en vez de a la métrica Euclídea, la cual sería:

$$D_b = \sqrt{(x_b - x_i)^2 + (y_b - y_i)^2 + (z_b - z_i)^2} . \quad (6.2)$$

Se utiliza la métrica *Manhattan* en vez de la Euclídea debido a que los resultados muestran una mejor distinción de los poros y las gargantas. Esta distancia 6.1, entre un vóxel blanco específico y uno negro arbitrario se ha de minimizar, obteniendo una representación del espacio en la que los vóxeles de mayor distancia se muestran como las zonas más profundas desde las que inyectar el fluido mencionado previamente. Para hacerse una idea del resultado, se muestra una representación en la Figura 12, la cual muestra las distancias calculadas para dos poros de un sistema de 2D. En ella se aprecian las zonas más profundas, que corresponden al centro de los poros en cuestión, así como la cresta que los separa que corresponde a los vóxeles que pertenecen a la garganta.

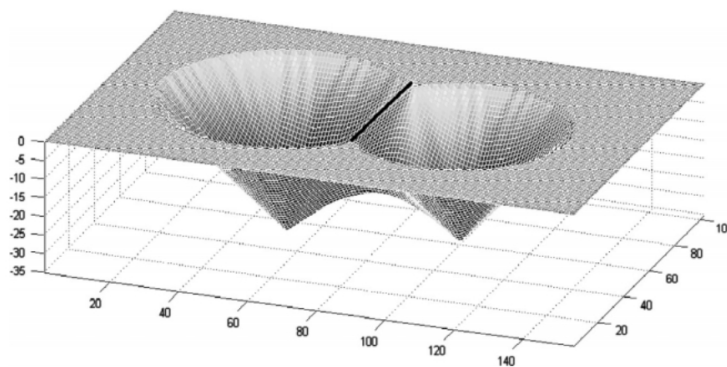


Figura 12: Cuencas y cresta que las separa [25].

Para finalizar, se realiza la segmentación de *Watershed*, en la que se delimitan cada uno de los poros y las gargantas que los unen. Para obtener mejores resultados en la detección de poros se aplican varios filtros a lo largo del proceso, como funciones de apertura, y el filtro mediano, que explicamos en la implementación del algoritmo.

6.4 Implementación del algoritmo *Watershed*

La implementación del algoritmo en este trabajo se ha hecho de la siguiente manera. Primero, tras leer la estructura de los átomos de carbono desde un fichero externo, dividimos el volumen que ocupa la schwarzita en vóxeles del tamaño deseado designados por los índices (i, j, k) y asignamos a cada uno de ellos un valor binario de 1, si está vacío y 0 si contiene un átomo de carbono. El tamaño de los vóxeles que hemos utilizado ha sido de $0,7\text{\AA}$ por dos razones. La primera es porque para un tamaño menor la memoria del ordenador no era suficiente para realizar los cálculos, y la segunda porque la distancia entre dos núcleos de carbono es de unos $1,4\text{\AA}$. De esta forma hemos tomado como criterio que un vóxel forma parte de un poro si este se encuentra a una distancia de dos o más vóxeles de alguno que contenga un átomo de carbono.

A continuación, antes de aplicar el algoritmo *Watershed*, aplicamos un filtro de apertura [26] para obtener una mejor diferenciación entre los poros. El proceso está compuesto de uno de erosión y otro de dilatación, lo que ayuda a mantener las estructuras principales y que así estén mejor delimitadas.

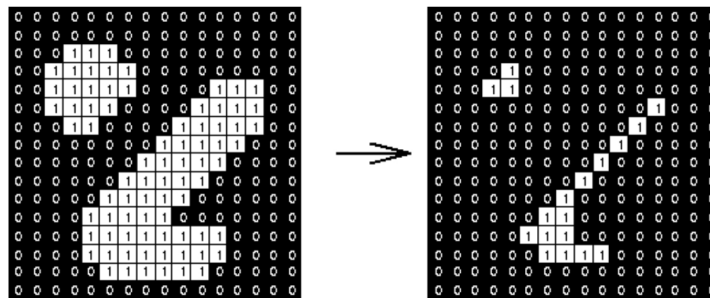


Figura 13: Ejemplo erosión con un filtro 3x3.[27]

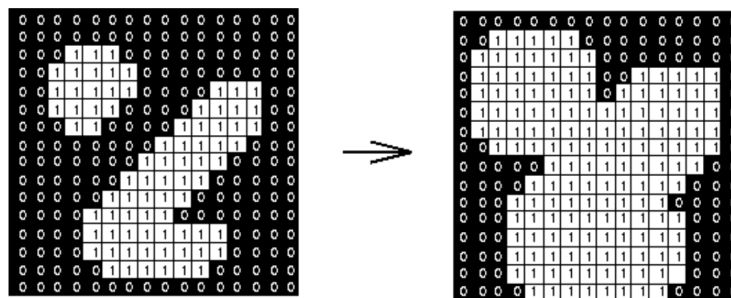


Figura 14: Ejemplo dilatación con un filtro 3x3.[28]

Para la erosión aplicamos un filtro, donde logramos separar las zonas principales de las estructuras que las conectan [27]. La dilatación es en esencia el proceso contrario al de erosión, en el que se vuelve a expandir la imagen binaria erosionada [28].

Ambos filtros funcionan esencialmente de la misma manera. Primero, creamos la matriz S , cúbica de 5 vóxeles de lado (excepto para las schwarzitas con poros más pequeños en las que es necesario disminuir su tamaño a 3 vóxeles para obtener unos buenos resultados). Una vez tenemos esta matriz, recorreremos los vóxeles de la matriz que representa la estructura en forma binaria, tal que:

- Para la erosión, superponemos la matriz S sobre la matriz de la estructura, que hemos denominado Bin . Nos situamos de forma que el vóxel central de la matriz S , coincide con el vóxel (i, j, k) de la matriz Bin . Si alguno de los vóxeles sobre los que se superpone S es un 0, el vóxel resultante es un 0, luego $E(i, j, k) = 0$. Si por el contrario todos ellos son 1, entonces $E(i, j, k) = 1$.
- Para la dilatación, se procede se forma opuesta. Si alguno de los vóxeles sobre los que se superpone la matriz S con los de la matriz E es un 1, entonces el vóxel (i, j, k) de la matriz resultante D pasa a ser 1, y solo en caso de que todos sean 0, este resulta en un 0.

En las imágenes de las Figuras 13 y 14 se muestra un ejemplo del resultado de ambos filtros en una matriz de dos dimensiones.

Una vez aplicado el filtro sobre la red binaria que compone el volumen de la schwarzita, procedemos al cálculo de la distancia asociada a cada vóxel.

Para evitar tener que calcular la distancia entre un vóxel vacío y cada vóxel lleno y después tomar el valor mínimo, lo que requeriría de un coste computacional excesivo, hacemos el cálculo de la distancia como sigue:

Tomamos el vóxel vacío $D(i, j, k)$, expandimos una bola (con la métrica *Manhattan*) hasta que esta da con un vóxel lleno, y asignamos al vóxel cuya distancia estamos calculando el radio que ha alcanzado la bola, de forma que $D_b(i, j, k) = r$. Repetimos este proceso para todos los vóxeles vacíos.

Tras calcular las distancias de cada uno de los vóxeles, aplicamos un último filtro, llamado filtro mediana, que "suaviza las distancias" para que a la hora de aplicar el algoritmo no detecte falsas gargantas y evitar una sobre-segmentación. Este filtro toma la mediana de los vóxeles que se encuentran en el volumen de $5 \times 5 \times 5$ (o $3 \times 3 \times 3$ en las schwarzitas de poros pequeños) y le da el valor de dicha mediana al vóxel central. Estos valores se reescriben sobre la matriz D .

A continuación, iniciamos la identificación de los poros comenzando por el número 2, ya que el 1 quedará reservado para los vóxeles que delimitan las superficies de separación entre ellos:

Tomamos la distancia máxima que se ha calculado, $d = D_{max}$, y recorreremos los vóxeles de manera que:

- Si el vóxel presenta distancia $D(i, j, k) = d$ y no ha sido asignado a ningún poro ($P(i, j, k) = 0$), este se adjudica a un poro nuevo, y se etiquetan como vóxeles del mismo poro los que se encuentran distancia $D(i, j, k)$ de él.
- Si el vóxel por el contrario ya pertenece a un poro, es decir $P(i, j, k) \neq 0$, los vóxeles que se hayan a distancia $D(i, k, j)$ de él se asignan al poro $P(i, j, k)$.

Se repite el proceso para $d = D_{max} - 1$, y así, sucesivamente, hasta llegar a $d = 1$.

Una vez tenemos ya definidos los vóxeles que pertenecen a cada poro, se detectan las superficies que separan dos poros contiguos. Tomamos un vóxel, y si el poro al que pertenece es distinto al del vóxel contiguo, se adjudica $P(i, j, k) = 1$ como se muestra en la imagen c) de la Figura 11.

Por último, contamos el número de vóxeles que pertenecen a cada poro y los multiplicamos por su tamaño para calcular los volúmenes. También calculamos los radios correspondientes a la esfera idealizada de cada volumen.

7 Presentación y análisis de los resultados de la aplicación del algoritmo *Watershed* a las schwarzitas

Se han realizado dos versiones del algoritmo. La primera se ha utilizado para el cálculo de la porosidad, donde los vóxeles utilizados tienen la misma forma que las celdas principales, de forma que se calcula mejor el volumen que ocupa la estructura y el vacío. En la segunda, se han utilizado vóxeles cúbicos para calcular mejor las distancias ya que se está utilizando la distancia *Manhattan*.

A continuación, exponemos los resultados obtenidos para cada schwarzita, donde comentamos las formas, y radios de los poros que muestran en su estructura así como la porosidad que se ha obtenido. En las figuras se representan los ejes X,Y,Z en colores rojo, verde y azul respectivamente, y se incluyen varias perspectivas para apreciar bien la estructura,

7.1 Grupo 1

7.1.1 Schwarzita EMT

Comenzando con la schwarzita EMT, la que presenta la capacidad gravimétrica más alta de las que se han calculado, se ha obtenido una media para los radios de los poros de 6,368 Å y una porosidad de 75,289 %.

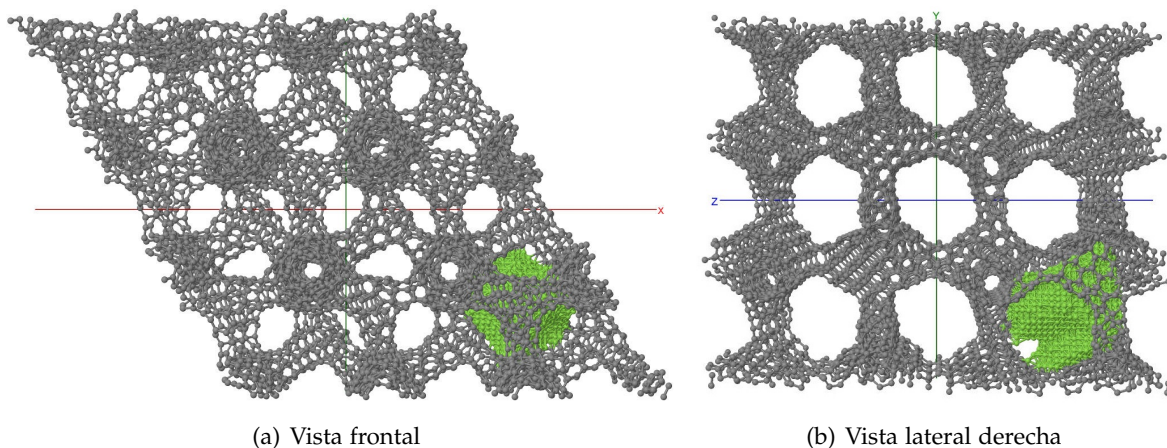


Figura 15: Poro de la schwarzita EMT

En las imágenes de la Figura 15 se puede observar uno de ellos, donde se aprecia una forma ligeramente esférica y que parece estar bien comunicado con los poros colindantes en las direcciones del eje x. También incluimos un histograma donde se presentan los tamaños de los poros.

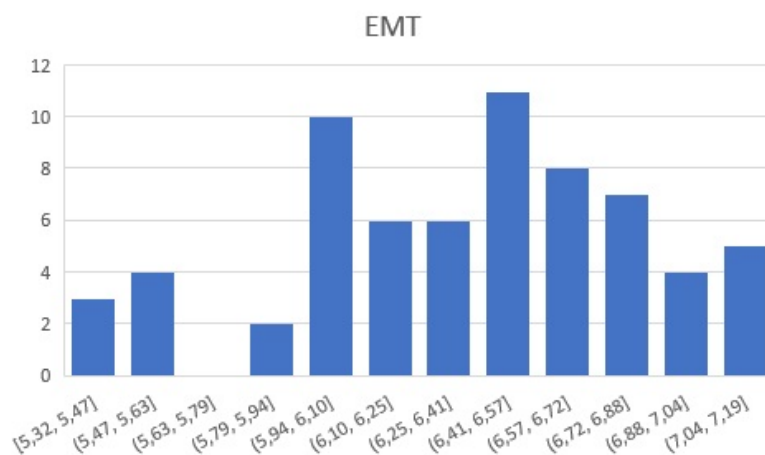


Figura 16: Histograma los radios de los poros (Å) de la schwarzita EMT.

7.1.2 Schwarzita FAU

La schwarzita FAU muestra unos poros con un radio medio de 6,305 Å y presenta una porosidad de 75,311 %. En la Figura 17 se enseña uno de ellos en el interior de la schwarzita. Esta schwarzita es la que muestra los poros con forma más esférica, achatados por las zonas en las que conecta con otros poros. Observamos como al igual que la schwarzita anterior, la comunicación con los poros colindantes parece bastante buena en las direcciones a, b y c que generan la estructura. Esta a su vez resulta ser de las pocas schwarzitas que hemos estudiado que presenta la misma estructura desde los tres ejes principales.

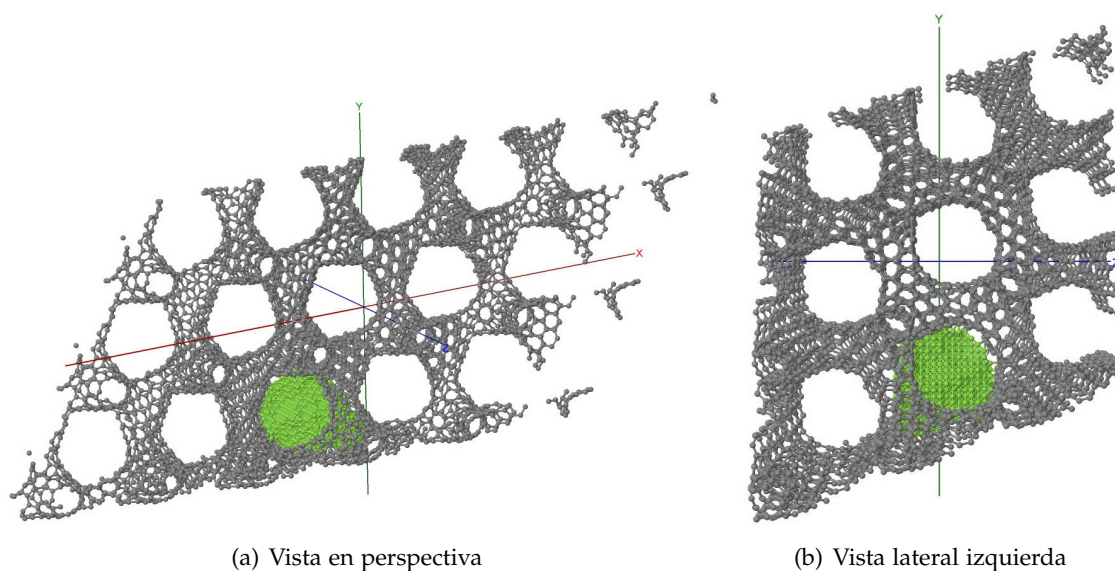


Figura 17: Poro de la schwarzita FAU

Ya que esta schwarzita también es de las que más hidrógeno almacena, mostramos un histograma que muestra los tamaños de los poros, donde observamos que, exceptuando unos que no se han calculado tan bien, el resto se sitúa muy próximo a la media.

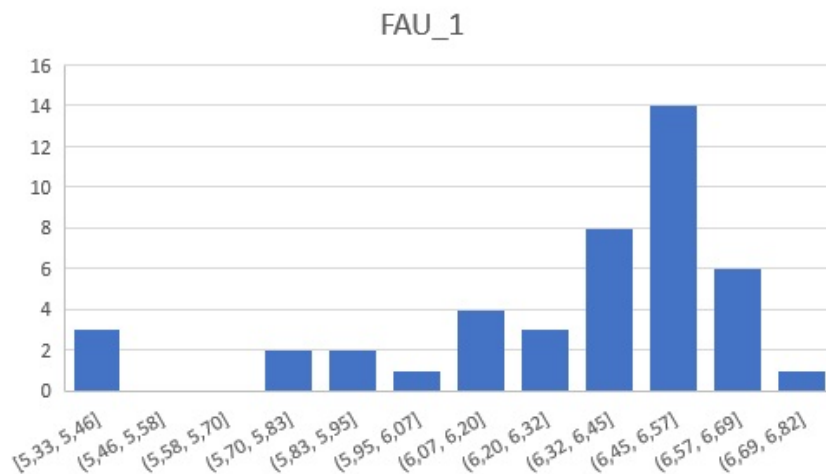


Figura 18: Histograma los radios de los poros (Å) de la schwarzita FAU.

7.1.3 Schwarzita UWY

La schwarzita UWY muestra unos poros con un radio medio de 6,758 Å, los más grandes que se han encontrado. También se ha calculado una porosidad de 74,790 %. En la Figura 19 se puede observar que los poros muestran una clara forma cúbica. También se aprecia una buena conexión entre los poros en las direcciones de los ejes z e y, mientras que en la dirección x esta parece estar dificultada por estructuras de carbono. También cabe comentar que esta schwarzita, aunque presenta una alta porosidad y tamaño de los poros, no parece mostrar una alta superficie sobre la que adherirse los átomos de hidrógeno, cualidad que puede disminuir su capacidad de almacenamiento.

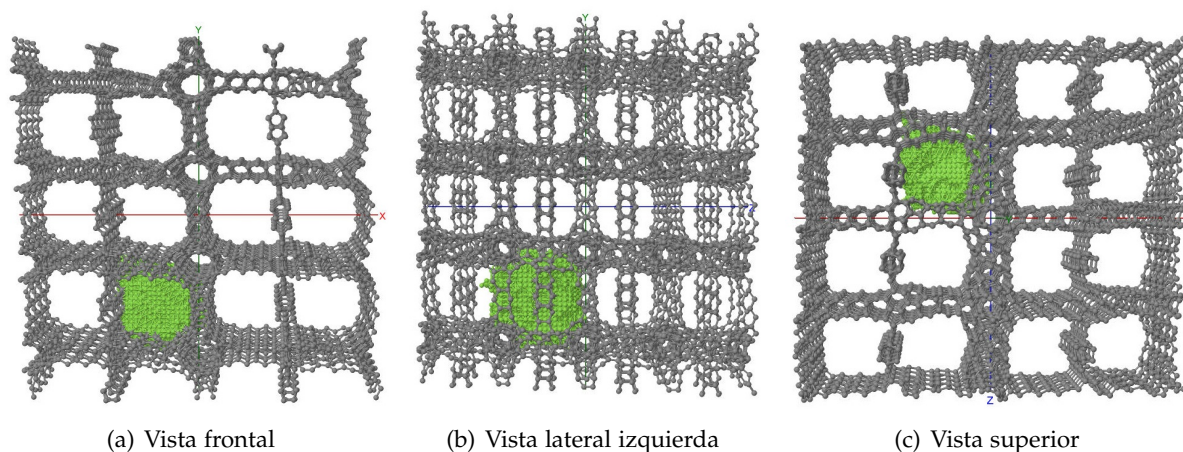


Figura 19: Poro de la schwarzita UWY

7.1.4 Schwarzita IWS

La schwarzita IWS muestra una porosidad de 74,424 % y una media en los radios de sus poros de 6,521 Å. En las imágenes de la Figura 20 se puede observar que los poros presentan una forma bastante esférica, aunque la conexión con los poros colindantes no parece ser tan óptima

como la de las schwarzitas EMT y FAU, como se aprecia por las secciones de las diferentes vistas. La vista superior que se muestra en la Figura 20(c) se ha tomado en la dirección del eje principal de manera que se aprecie mejor la posición del poro y la estructura del material.

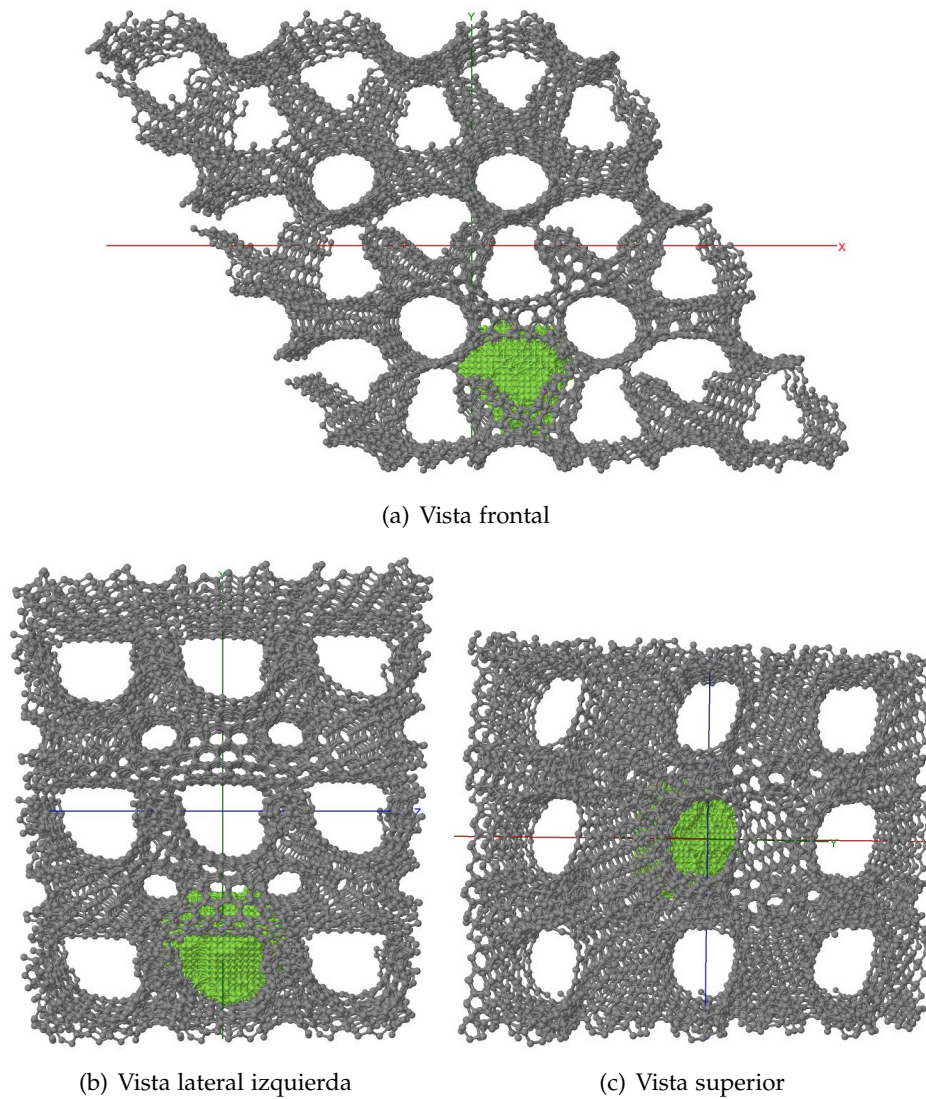


Figura 20: Poro de la schwarzita IWS

7.1.5 Schwarzita IRR

Para la schwarzita IRR se ha obtenido una porosidad de 74,424 % y una media en los radios de sus poros de 6,292 Å. En las imágenes de la Figura 21 se puede observar que los poros presentan una forma ligeramente cúbica.

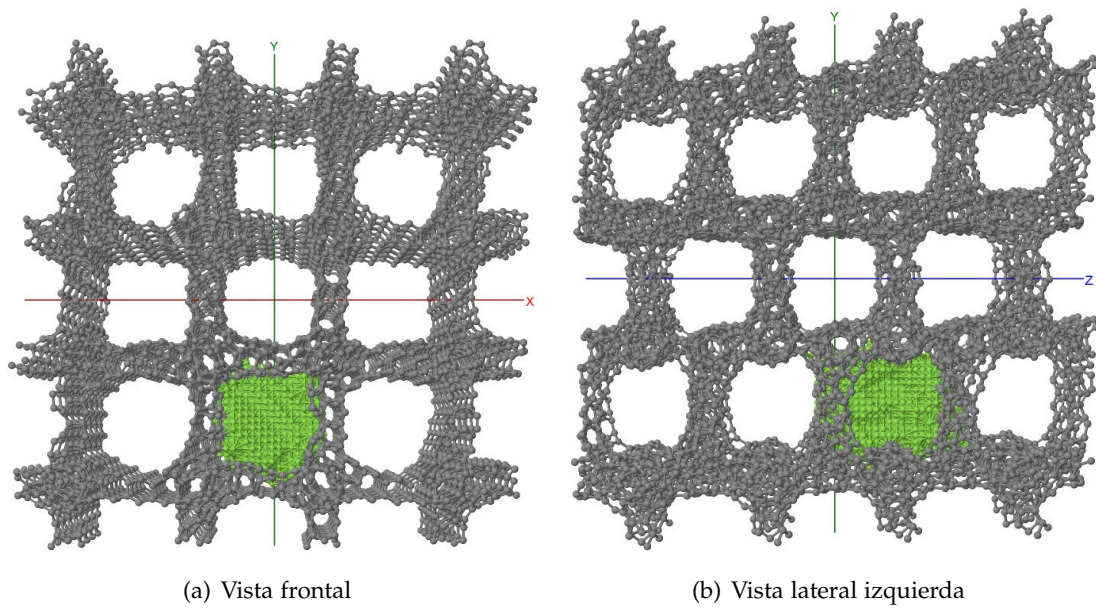
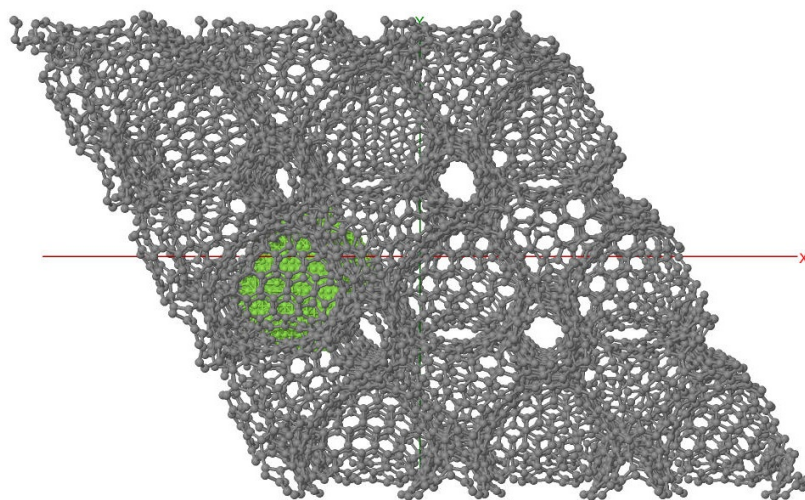


Figura 21: Poro de la schwarzita IRR

7.1.6 Schwarzita IRY

Para la schwarzita IRY se obtiene un poro con un radio medio de $5,878 \text{ \AA}$ y una porosidad de $72,027\%$. En la Figura 22 se representa uno de los poros en el interior de la schwarzita, en la que se aprecia como este parece mostrar una conexión relativamente buena con los poros colindantes en dos de las direcciones principales, pero no en la que coincide con el eje x . Al igual que con la schwarzita IWS, la vista superior se ha tomado en la dirección del eje principal de manera que se aprecie mejor el poro y la estructura del material.



(a) Vista frontal

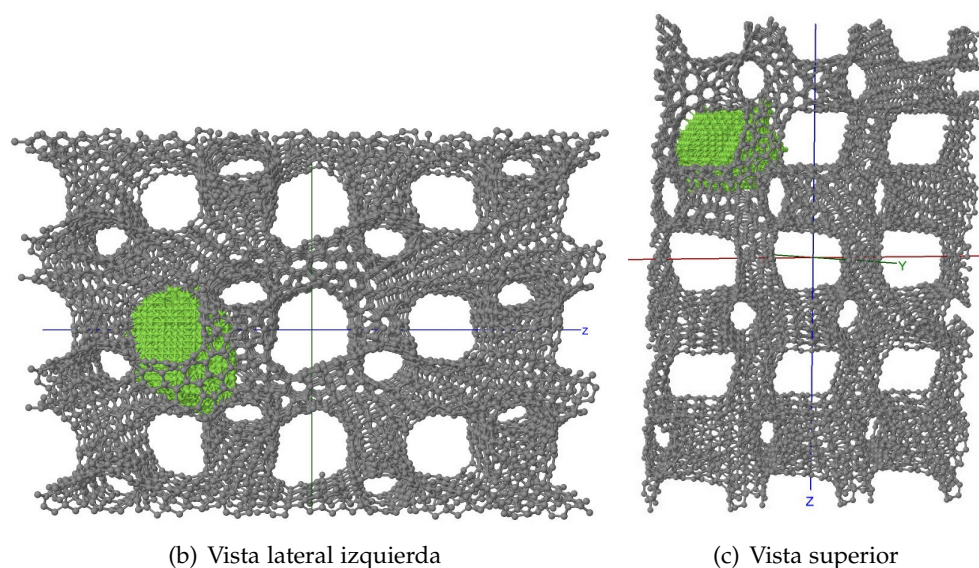


Figura 22: Poro de la schwarzita IRY

7.1.7 Schwarzita RWY

Para finalizar con la primera familia de schwarzitas, la RWY tiene una porosidad de 65,1311 %, sin embargo presenta un caso curioso, en el que se aprecia dos tipos claros de poros. El primero, consiste en un poro perfectamente esférico que se encuentra en el interior de las estructuras esféricas de carbono de las que se compone la schwarzita lo cual se aprecia perfectamente en la Figura 23.

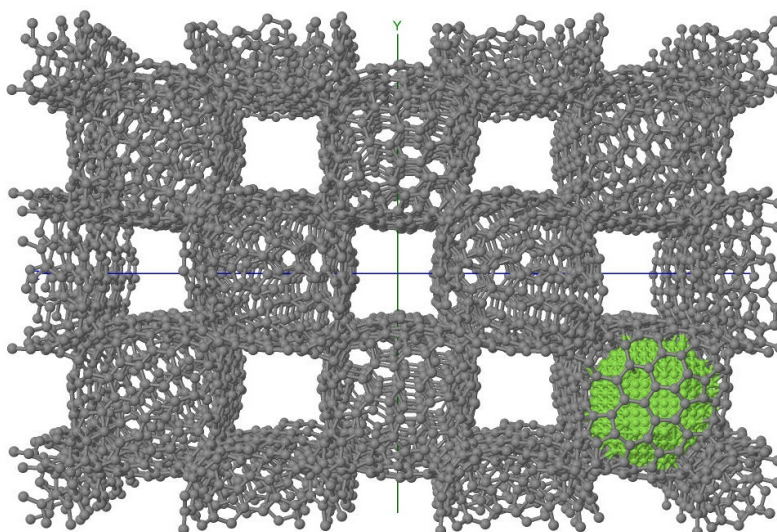


Figura 23: Poro de la schwarzita RWY

El otro tipo de poro, que se muestra en la Figura 24 ha sido más complicado de analizar, debido a que su forma no es esférica, si no que presenta más bien la forma de una cruz ensanchada por los bordes, por lo que el algoritmo ha tendido a separar las secciones de dicha cruz. Es por esto que el cálculo del tamaño de los poros de esta schwarzita no se a

realizado mediante la media de todos ellos, si no de varios de los que se han podido localizar que mostraban la forma deseada. Dado que son este último tipo de poros los que parecen estar más conectados entre sí, son los que hemos tomado como representantes del tamaño de los poros de la schwarzita, que ha resultado ser de 5,41 Å.

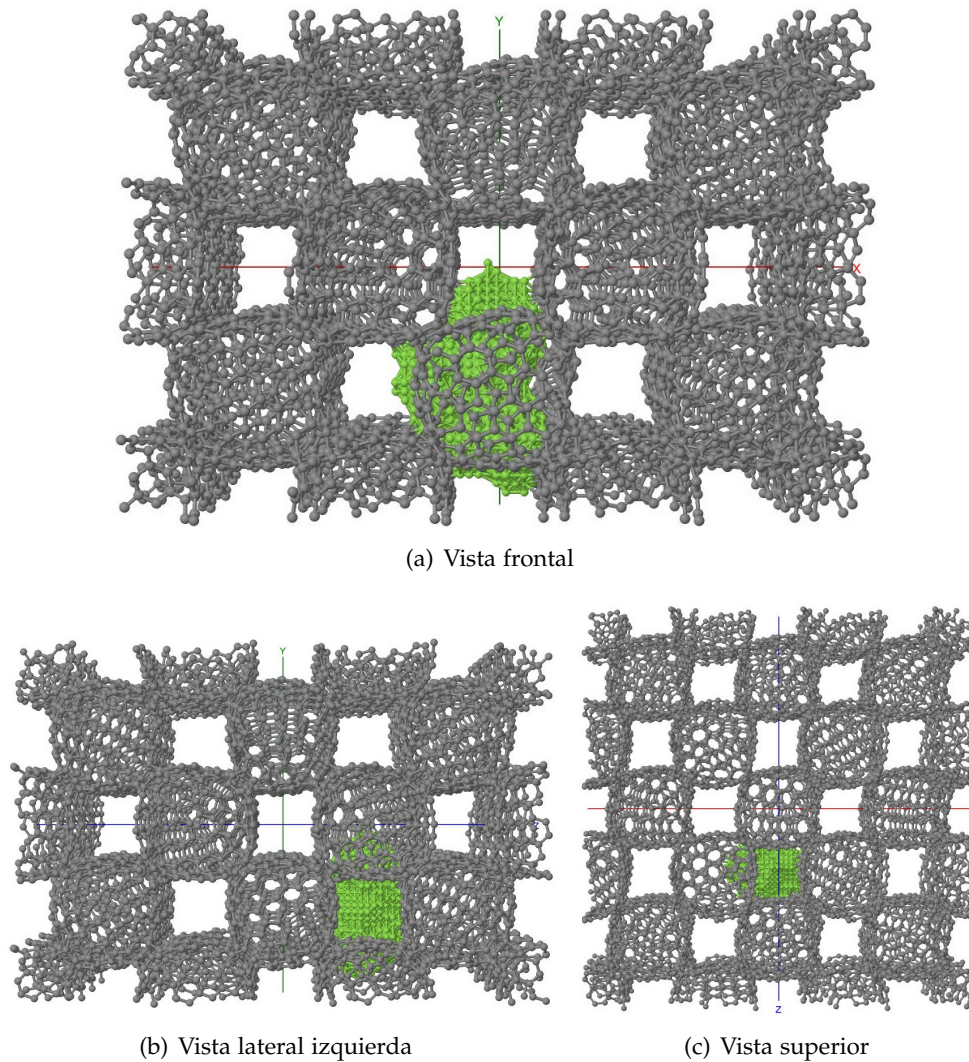


Figura 24: Poro de la schwarzita RWY

7.2 Grupo 2

7.2.1 Schwarzita ERI

La primera schwarzita del segundo grupo, la ERI, presenta un poro con un radio medio de 5,241 Å y una porosidad de 72,945%. En la Figura 25, se puede ver como los poros de esta schwarzita muestran una forma que se asemeja más a la de romboide. También se aprecia como debido a la estructura de la schwarzita, la conectividad entre poros resulta ser buena en la dirección del eje z, mientras que en las demás direcciones esta se dificulta.

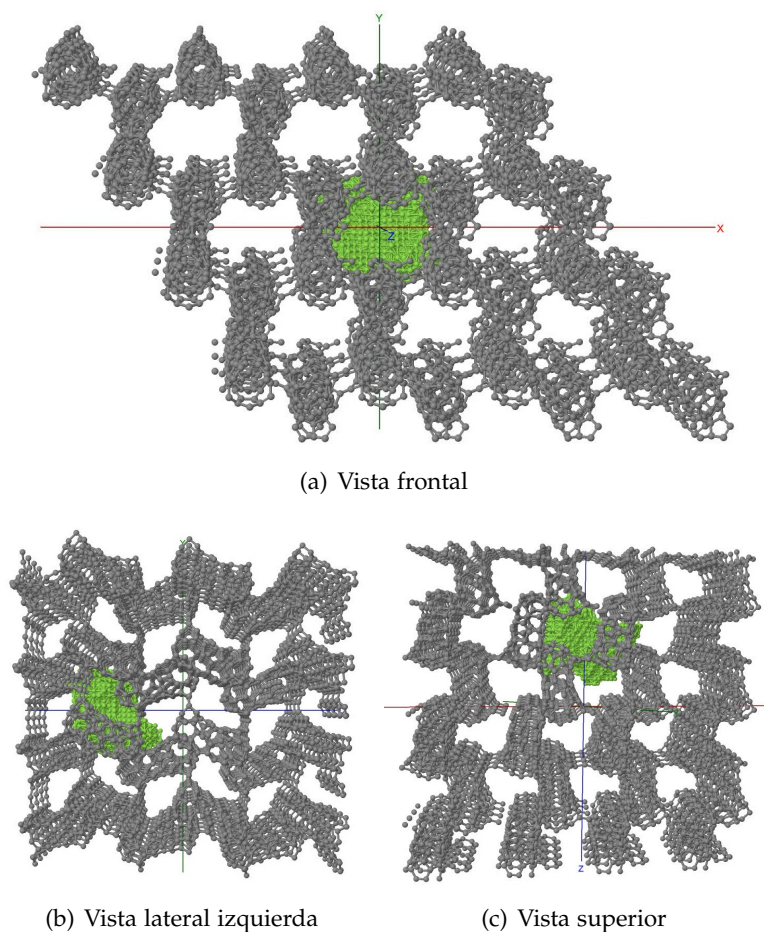


Figura 25: Poro de la schwarzita ERI

Incluimos, un histograma que muestra la distribución de los radios de los poros calculados, donde se aprecia que una gran cantidad se encuentra alrededor de la media que se ha calculado, y unos pocos se encuentran alejados de este valor, que surgen de poros que el algoritmo ha subdividido o poros que se ha fusionado.

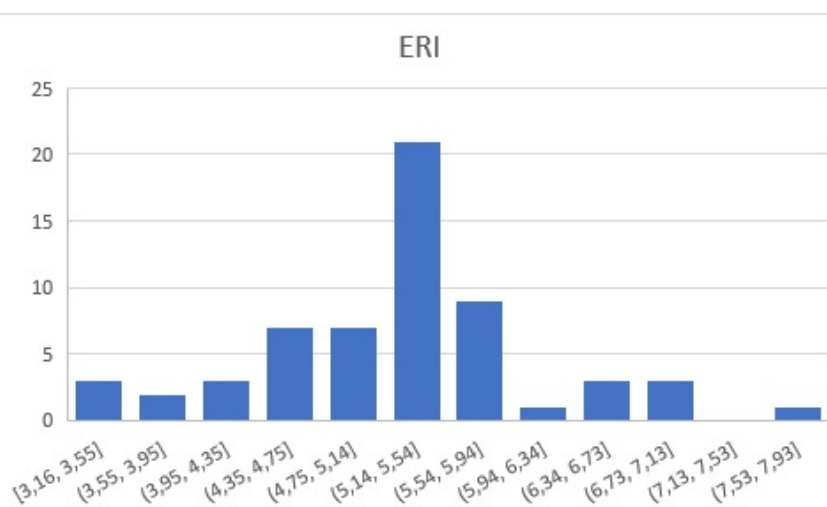


Figura 26: Histograma los radios de los poros (Å) de la schwarzita ERI.

7.2.2 Schwarzita SAV

Para la schwarzita SAV se obtiene unos poros con un radio medio de $4,764 \text{ \AA}$, y una porosidad de $68,813 \%$. Esta también presenta una conectividad relativamente buena entre los poros en las tres direcciones principales.

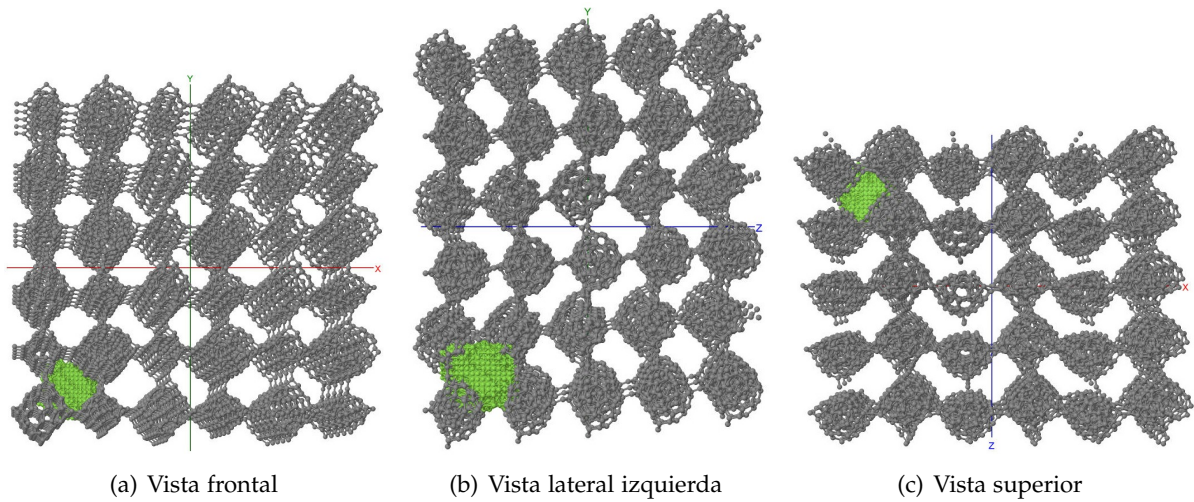


Figura 27: Poro de la schwarzita SAV

7.2.3 Schwarzita AEI

Para la schwarzita AEI se obtiene radio medio de $4,567 \text{ \AA}$, similares a los de la schwarzita SAV y una porosidad de $69,981 \%$, también próxima a la de la SAV. En la Figura 28 se representa en el interior de la schwarzita uno de los poros donde se aprecia su forma ligeramente cúbica.

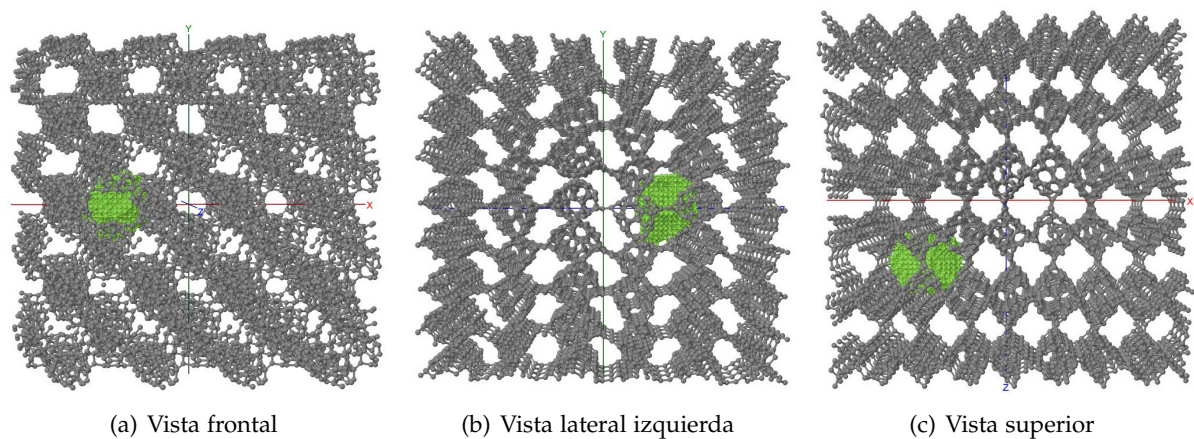


Figura 28: Poro de la schwarzita AEI

7.2.4 Schwarzita AFY

La schwarzita AFY muestra unos poros con un radio medio de $4,496 \text{ \AA}$ y una porosidad del $60,573 \%$. En las imágenes de la Figura 29 se muestra uno de ellos en el interior de la schwar-

zita, donde se aprecia una forma bastante esférica. También se observa como, al igual que en schwarzitas como la EMT o la IWS, la conectividad ente poros en dos de sus ejes principales es buena (aunque no tanto como estas). Al igual que en otras schwarzitas que presentan una celda con forma romboidal, la vista superior se ha representado de forma que coincida con el vector generador y así se aprecie mejor la posición del poro.

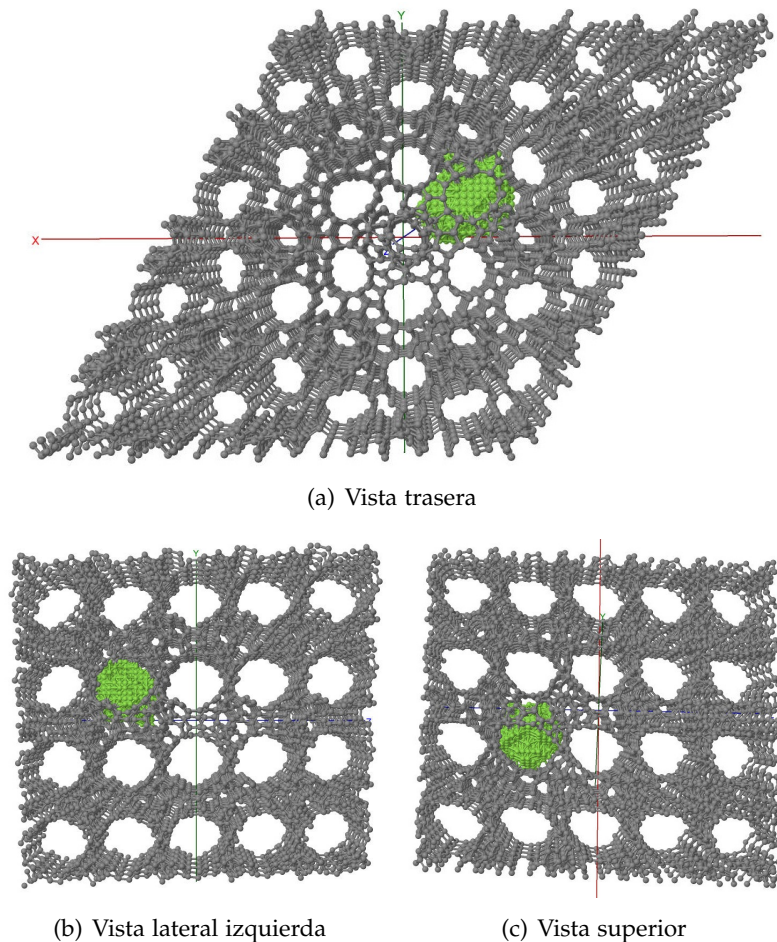


Figura 29: Poro de la schwarzita AFY

7.3 Grupo 3

Para finalizar, el tercer grupo de schwarzitas presenta una gran cantidad de poros que además tienen un radio bastante pequeño. Esto ha hecho que el análisis de los resultados de estas schwarzitas haya resultado más complicado debido a la gran cantidad de poros calculados y su variedad de tamaños, por lo que al contrario que en las demás estructuras, costaba apreciarse una forma clara de poro que se repitiera, ya que había una gran cantidad de poros detectados que contaban de unas pocas decenas de vóxeles, los cuales se han descartado para el análisis y se ha tratado de dar un tamaño aproximado tras la búsqueda de poros que resultasen más relevantes.

7.3.1 Schwarzita SZR

La schwarzita SZR presenta unos poros con un radio medio de 2,8583 Å y una porosidad de 51,652%. En la Figura 30 se muestra uno de ellos, el cual muestran una forma bastante esférica, aunque debido a lo que hemos comentado sobre las schwarzitas del tercer grupo y como comentaremos más adelante, es posible que estos sean algo más grandes en realidad.

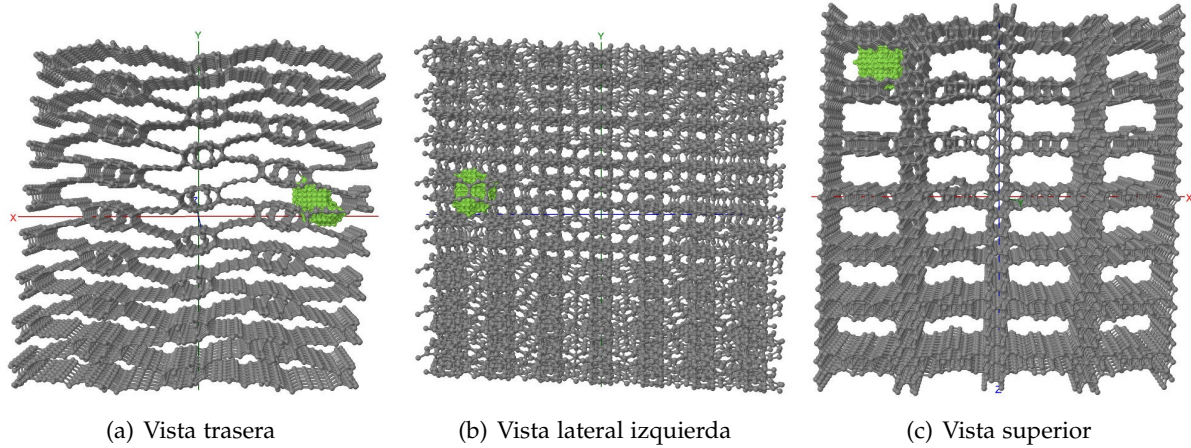


Figura 30: Poro de la schwarzita SZR

Incluimos también como muestra de la diferencia tanto de dispersión como de cantidad de poros detectados, el histograma de los radios para los poros de la schwarzita.

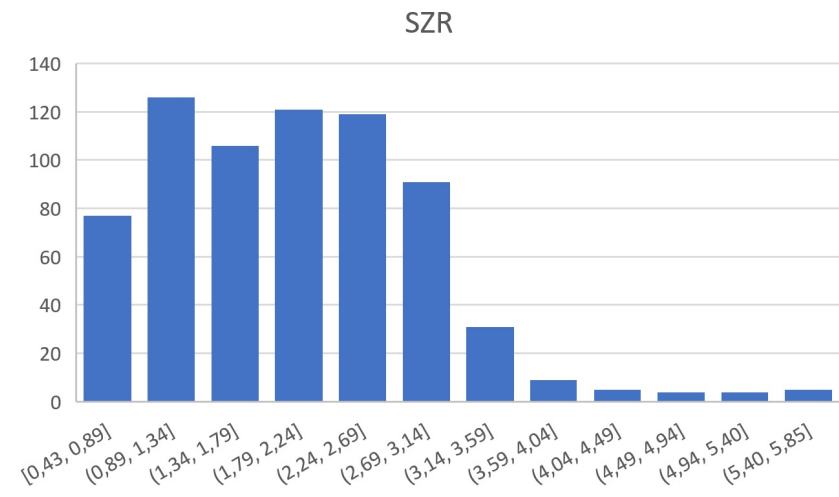
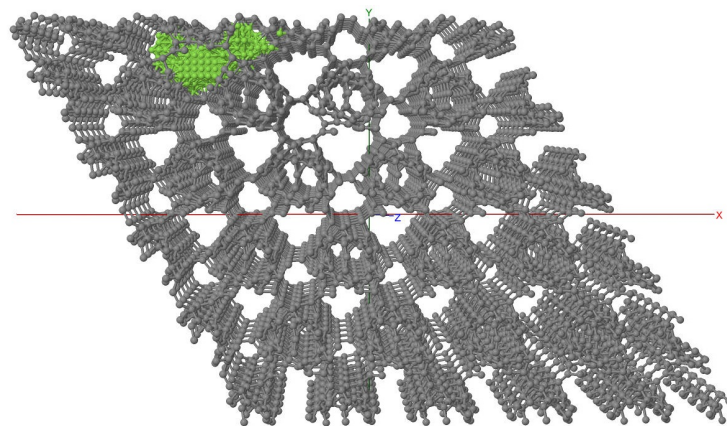


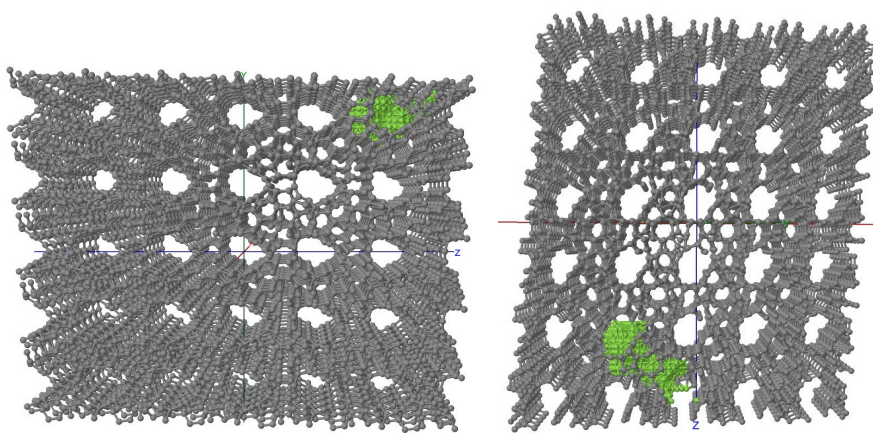
Figura 31: Histograma los radios de los poros (Å) de la schwarzita SZR.

7.3.2 Schwarzita OSO

La schwarzita OSO es la que muestra los poros más pequeños y menos esféricos de las schwarzitas estudiadas, lo que, junto a su baja porosidad de 46,727% concuerda con su baja capacidad de almacenamiento. se ha obtenido un tamaño de diámetro de los poros alrededor de 3,047 Å.



(a) Vista frontal



(b) Vista lateral izquierda

(c) Vista superior

Figura 32: Poro de la schwarzita OSO

8 Correlaciones entre el tamaño y forma de los poros y las capacidades de almacenamiento de hidrógeno de las schwarzitas

Tras el análisis de las capacidades de almacenamiento, que se habían presentado en las Secciones 5.2 y 5.2.2, había surgido la cuestión de cómo, schwarzitas que presentan densidades similares, tienen capacidades gravimétricas diferentes. Esto ha motivado el estudio de características como la porosidad o el tamaño de los poros de las schwarzitas, ya que estas parecen influir sobre las capacidades de almacenamiento. Tras la aplicación de algoritmos con aras de calcular la porosidad y el radio medio de los poros de cada schwarzita, se han resumido los resultados en la siguiente tabla:

Schwarzite	ρ	v_c	g_c	Porosidad	Radio medio de los poros
EMT	0.873	0.0165	1.859	75,289	6,368
FAU_1	0.905	0.0163	1.770	75,311	6,305
UWY	0.924	0.0161	1.711	74,790	6,758
IWS	0.926	0.0160	1.695	74,424	6,521
IRR	1.079	0.0159	1.451	75,450	6,292
IRY	1.098	0.0158	1.424	72,027	5,878
RWY	1.220	0.0157	1.270	65,131	5,410
ERI	1.077	0.0126	1.160	72,940	5,241
SAV	1.164	0.0126	1.071	68,813	4,764
AEI	1.165	0.0125	1.060	69,981	4,567
AFY	1.414	0.0121	0.848	60,573	4,496
SZR	1.690	0.0028	0.209	51,652	2,858
OSO	1.737	0.0024	0.138	46,727	3,047

Tabla 4: Densdad, ρ (en kg/L), volumetrica, v_c (en kgH_2/L), y gravimetrica, g_c (in wt. %), capacidades de almacenamiento de hidrógeno, porosidad (en %) y diámetros de los poros (in angstrom) de las schwarzitas.

Porosidad

Por un lado, si estudiamos la relación de la capacidad gravimétrica frente a la porosidad de cada schwarzita, nos encontramos que el comportamiento que se representa en la Figura 33. En ella observamos como, al igual que en la Figura 7, también aparecen los tres grupos de schwarzitas. Analizando cada uno de ellos, la porosidad parece explicar el comportamiento dentro de los grupos, ya que a medida que esta aumenta, la capacidad gravimétrica también es mayor, exceptuando schwarzitas como la IRR, que posee la porosidad más alta calculada, sin embargo no está entre las que más almacena. También se ve como las schwarzitas SAV y la AEI, no siguen esta regla, pero dada la similitud tanto de la densidad como de la capacidad gravimétrica y de su estructura, la diferencia en porosidad es muy pequeña. Sin embargo, sigue sin explicarse los saltos en capacidad gravimétrica entre schwarzitas de distintos grupos, como se puede observar comparando las schwarzitas RWY y la IRY, frente a la ERI, que, aunque las dos primeras tienen menor porosidad que la última, almacenan más hidrógeno. Tampoco se explica el salto en capacidad gravimétrica entre la schwarzita RWY y las SAV, ERI y AEI, ya que aunque la RWY tiene menor porosidad, presenta una mayor capacidad gravimétrica. Es por esto que pasamos al estudio del tamaño de los poros.

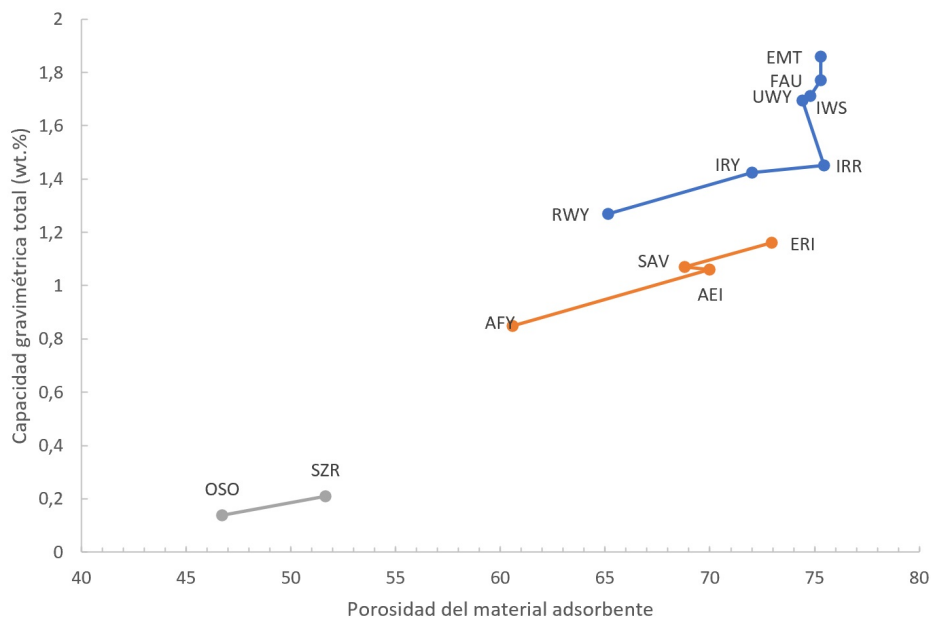


Figura 33: Capacidad gravimétrica para T=298.15 K y P=25 MPa frente a la porosidad.

Radio

La Figura 34 representa la relación entre la capacidad gravimétrica y el radio medio de los poros.

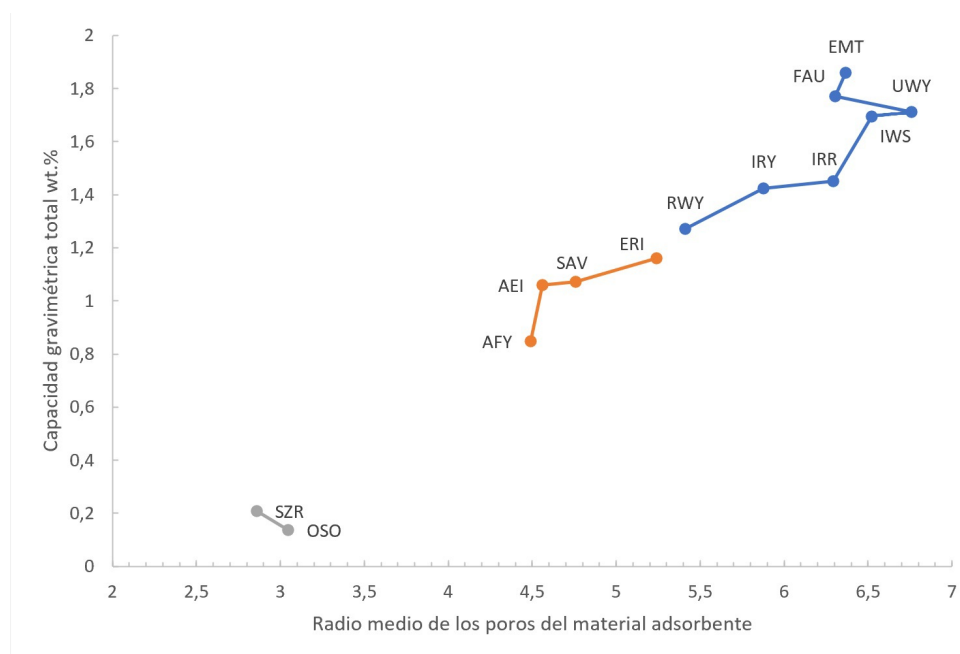


Figura 34: Capacidad gravimétrica para T=298.15 K y P=25 MPa frente al radio medio.

Aquí ya podemos dar una explicación al comportamiento de los saltos entre schwarzitas de distintos grupos, pues se aprecia una clara diferenciación entre los tamaños de los poros. De esta forma, se explica cómo schwarzitas como la RWY, que aun teniendo mayor densidad,

y menor porosidad que varias schwarzitas del segundo grupo, son capaces de almacenar más cantidad de hidrógeno. Esto puede ser debido a que la RWY (al igual que el resto de la schwarzitas del primer grupo) posee unos poros con un radio medio superior a los de las schwarzitas del segundo grupo. También vemos cómo la ERI, que aun teniendo la misma densidad que la IRR y la IRY almacenaba menos, efectivamente contiene poros con radios de un tamaño inferior.

Cabe observar pues, que aunque en general, a mayor tamaño de radios, mayor capacidad de almacenamiento, las dos schwarzitas que más almacenan, la EMT y la FAU, no son las que presentan unos radios mayores. Tras un análisis de los tamaños, formas, y de cómo parecen estar conectados entre ellos, cabe la posibilidad de que los poros de estas dos schwarzitas sean en realidad una unión de dos de ellos que tienen una alta conectividad entre ellos, de forma que quedaría una gráfica como la que se muestra en la Figura 35. Esto también puede darse para los poros de la schwarzita SZR, de forma que queda una clara tendencia con el tamaño de los poros, aunque como hemos mencionado previamente, los análisis de los poros de las schwarzitas del tercer grupo han resultado más complicados debido a la gran cantidad de poros detectados y su amplia dispersión en los valores. De esta forma se tiene que no solo el tamaño de los poros es importante, si no también el tamaño de las gargantas que los unen.

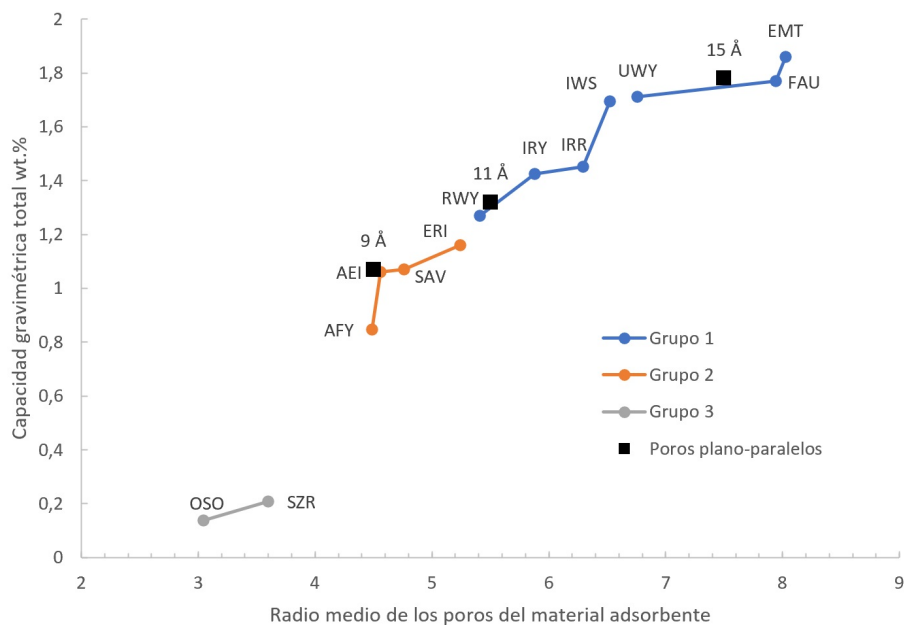


Figura 35: Capacidad gravimétrica de las schwarzitas frente al radio medio a T=298.15 K y P=25 MPa. En color negro se representan las capacidades gravimétricas de los poros plano-paralelos de 15 Å, 11 Å y 9 Å.

La razón por la que se ofrece dicha explicación se debe a la forma en la que se han definido los poros, y su forma de cálculo a la hora de implementar el código, ya que además estos se han tomado todos buscando un tamaño esférico, pero tomándose con otras formas, como por ejemplo una más ovalada para la FAU, se obtienen valores superiores para el radio, ya que lo que en este caso se entiende como un poro, resulta ser la unión de dos poros colindantes como los que hemos expuesto en la Figura 17. Este se muestra en la Figura 36.

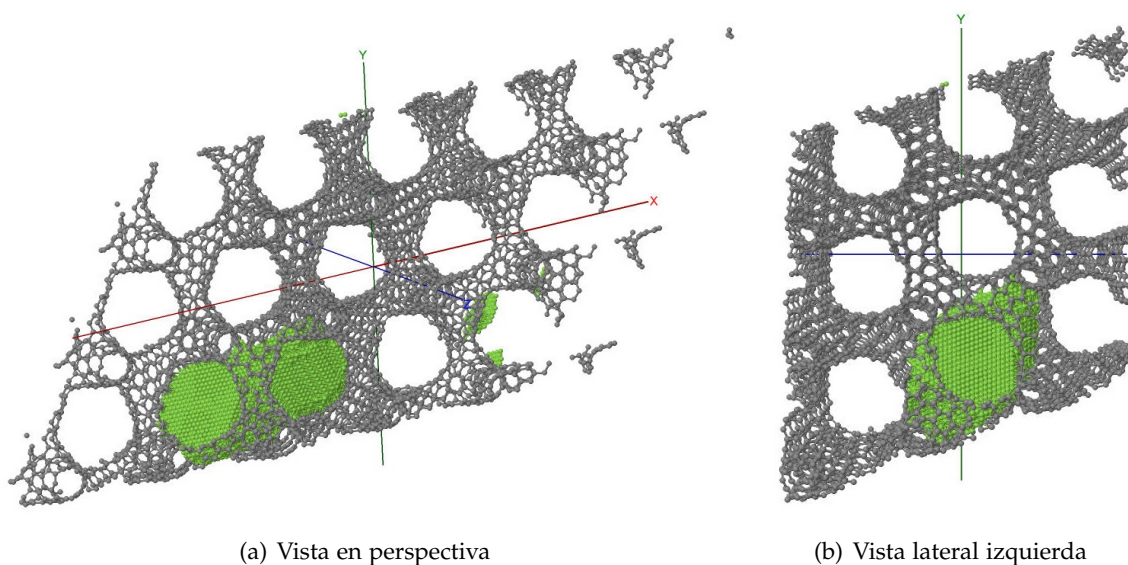


Figura 36: Poro de la schwarzita FAU, con forma ovalada

En la gráfica de la Figura 35 también se han incluido los valores correspondientes a los poros plano-paralelos. En ella se puede observar cómo, estos muestran unos valores que coinciden con los de las schwarzitas al considerar la distancia entre planos, como el diámetro de los poros que estas estructuras presentan.

Por último, con el fin de que se aprecien las diferencias en las distribuciones de los tamaños de los poros de los distintos grupos, la Figura 37 muestra los diagramas de cajas y bigotes de las distribuciones de los radios de los poros de las schwarzitas con mayores capacidades gravimétricas en cada uno de los tres grupos encontrados: EMT, ERI y SZR. En el diagrama de cajas y bigotes el 50% de los radios de poros de las schwarzitas está dentro de la caja, donde la línea que hay en su interior representa la mediana; es decir, el 50% de los poros tiene radios mayores que ese valor, y el 50% restante presenta radios menores.

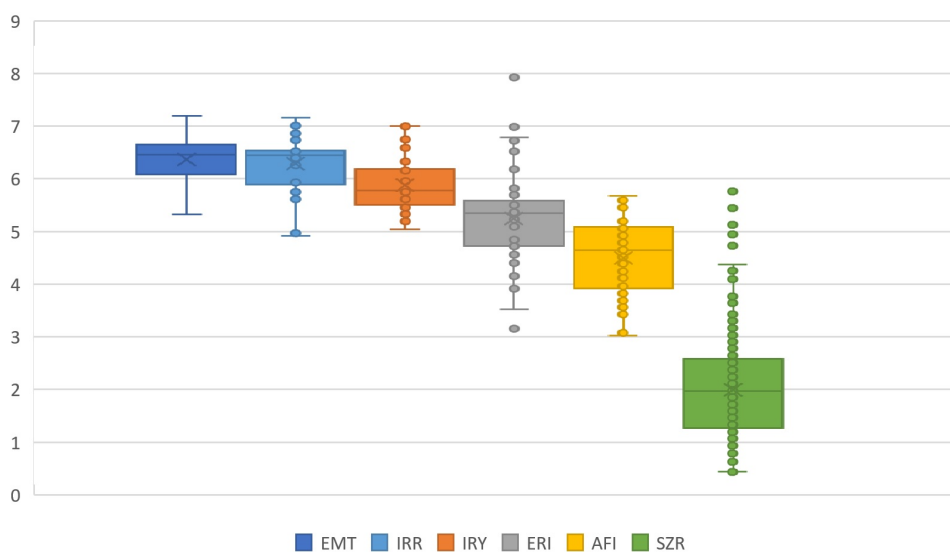


Figura 37: Distribución de los radios de los poros en los tres grupos.

En la Figura 37 se aprecia claramente que las distribuciones de los radios de los poros en cada grupo, tienen lugar en radios que disminuyen desde el grupo 1 al grupo 3. Además, las cajas de las schwarzitas EMT, ERI y SZR no solapan. También se representan los diagramas de cajas y bigotes de las schwarzitas IRR e IRY, del primer grupo con menos almacenamiento que la EMT, y se aprecia el cambio progresivo de las tres distribuciones de poros, dentro del primer grupo. Lo mismo sucede en el segundo grupo, comparando las distribuciones de la ERI y AFI, también dada en el Figura 37.

Conclusiones

Tras un análisis de las capacidades de almacenamiento, tanto la gravimétrica como la volumétrica, frente a la densidad de cada estructura, se ha observado cómo de forma general, a mayor densidad, menores son las capacidades de almacenamiento de hidrógeno. Sin embargo, se han encontrado schwarzitas que teniendo densidades similares, mostraban capacidades de almacenamiento diferente dependiendo del grupo al que pertenecían. También se ha observado que las capacidades gravimétricas de las schwarzitas son comparables a las capacidades gravimétricas de poros plano-paralelos, cuya distancia es aproximadamente el doble del radio medio de las schwarzitas. Esto motivó el estudio de otras características de las estructuras como su porosidad y el tamaño de los radios que estas poseían. Con este fin, en este trabajo se ha desarrollado un programa que nos ha permitido calcular la porosidad y el tamaño de los poros de las schwarzitas. Tras analizar las porosidades de cada schwarzita se ha atisbado también una diferenciación entre los mismo grupos que habían aparecido previamente, y aunque esta parecía explicar el comportamiento de las capacidades, seguía habiendo ciertas schwarzitas las cuales la porosidad no explicaba las diferencias en capacidad para el almacenamiento de hidrógeno. Por último, se ha hecho un análisis del radio medio de los poros, donde ya se ha podido encontrar una explicación a las diferencias de capacidad gravimétrica para schwarzitas con densidades y porosidades similares. Se ha logrado así ver una clara relación entre el tamaño de los poros y la capacidad gravimétrica, donde a mayor radio, mayor capacidad, aunque los primeros resultados obtenidos sugieren la búsqueda de radios de formas no necesariamente esféricas para obtener mejores relaciones, además de tener en cuenta lo buena que sea la conexión entre poros colindantes, pues estos se pueden considerar como un solo poro de mayor tamaño. Las ventajas que ofrecen las schwarzitas frente a los carbonos activados es que su estructura es conocida, mientras que la del carbón activado no se conoce tan bien y se supone que es una distribución de poros plano-paralelos. Es por esto que resulta recomendable la síntesis y estudio de las capacidades de almacenamiento en schwarzitas, pues estas son mejores candidatos a la hora de obtener relaciones entre la estructura y las capacidades de almacenamiento que los carbonos activados.

Referencias

- [1] Iván Cabria Álvaro. “Una economía basada en el hidrógeno”. Documento no publicado. Departamento de Física Teórica, Atómica y Óptica, Universidad de Valladolid.
- [2] Office of Energy Efficiency & Renewable Energy, Fuel Cell Technologies Office, DOE. *Technical Targets for Onboard Hydrogen Storage for Light-Duty Vehicles*. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doetechnical-targets-onboard-hydrogen-storage-light-duty-vehicles>.. Último acceso, 27 de junio de 2022. 2018.
- [3] Elsa López Pérez. “Simulaciones de Monte Carlo-Metrópolis del almacenamiento de hidrógeno en PIMs (Polymers of Intrinsic Microporosity). Trabajo de Fin de Grado, Grado en Físicas, Universidad de Valladolid.” En: (2021).
- [4] Yuda Yürüm, Alpay Taralp y T Nejat Veziroglu. “Storage of hydrogen in nanostructured carbon materials”. En: *International journal of hydrogen energy* 34.9 (2009), págs. 3784-3798.
- [5] Caterina Soldano, Ather Mahmood y Erik Dujardin. “Production, properties and potential of graphene”. En: *Carbon* 48.8 (2010), págs. 2127-2150.
- [6] Roald Hoffmann, Artyom A Kabanov, Andrey A Golov y Davide M Proserpio. “Homo citans and carbon allotropes: For an ethics of citation”. En: *Angewandte Chemie International Edition* 55.37 (2016), págs. 10962-10976.
- [7] William Meeks III y Joaquín Pérez. “The classical theory of minimal surfaces”. En: *Bulletin of the American Mathematical Society* 48.3 (2011), págs. 325-407.
- [8] Giorgio Benedek, Marco Bernasconi, Eugenio Cinquanta, Luca D’Alessio y Marzio De Corato. “The topological background of schwarzite physics”. En: *The Mathematics and Topology of Fullerenes*. Springer, 2011, págs. 217-247.
- [9] Daniel Peña Sánchez de Rivera. “Deducción de distribuciones: el método de Monte Carlo”. En: *Fundamentos de Estadística*. Alianza Editorial, Madrid. pp (2001), págs. 220-300.
- [10] María López Fuentes. “El vehículo de hidrógeno. Simulaciones de Monte Carlo-Metrópolis del almacenamiento de hidrógeno en schwarzitas. Trabajo de Fin de Grado, Grado en Físicas, Universidad de Valladolid.” En: (2020).
- [11] María López, M. Begoña Torres e Iván Cabria. *Grand Canonical Monte Carlo Simulations of the Hydrogen Storage on Schwarzites*. Congreso: ANM2021, 18th International Conference on Advanced Nanomaterials Ponencia invitada/Keynote presentada por Iván Cabria Aveiro, Portugal- Participación Virtual 22-24 julio 2021.
- [12] María López, M. Begoña Torres e Iván Cabria. *Grand Canonical Monte Carlo Simulations of the Hydrogen Storage on Schwarzites*. Congreso: RH2EC2021, 1st Renewable Hydrogen Energy Conference Ponencia oral, presentada por Iván Cabria Croacia - Participación Virtual 27-29 septiembre 2021.
- [13] María López, M. Begoña Torres e Iván Cabria. *Grand Canonical Monte Carlo Simulations of the Hydrogen Storage on Schwarzites*. Trabajo publicado en el congreso: RH2EC2021, 1st Renewable Hydrogen Energy Conference.
- [14] Iván Cabria y M. Begoña Torres. Comunicación privada. Resultados sin publicar. Junio de 2022.
- [15] Cristiano F Woellner, Tiago Botari, Eric Perim y Douglas S Galvão. “Mechanical properties of schwarzites-a fully atomistic reactive molecular dynamics investigation”. En: *MRS Advances* 3.8-9 (2018), págs. 451-456.

- [16] Efrem Braun, Yongjin Lee, Seyed Mohamad Moosavi, Senja Barthel, Rocio Mercado, Igor A Baburin, Davide M Proserpio y Berend Smit. "Generating carbon schwarzites via zeolite-templating". En: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 115.35 (2018), E8116-E8124.
- [17] LN Bourgeois y LA Bursill. "High-resolution transmission electron microscopic study of nanoporous carbon consisting of curved single graphitic sheets". En: *Philosophical Magazine A* 76.4 (1997), págs. 753-768.
- [18] E Barborini, P Piseri, P Milani, G Benedek, C Ducati y J Robertson. "Negatively curved spongy carbon". En: *Applied physics letters* 81.18 (2002), págs. 3359-3361.
- [19] Kyoungsoo Kim, Taekyoung Lee, Yonghyun Kwon, Yongbeom Seo, Jongchan Song, Jung Ki Park, Hyunsoo Lee, Jeong Young Park, Hyotcherl Ihee, Sung June Cho y col. "Lanthanum-catalysed synthesis of microporous 3D graphene-like carbons in a zeolite template". En: *Nature* 535.7610 (2016), págs. 131-135.
- [20] Julien Parmentier, Fabrice OM Gaslain, Ovidiu Ersen, Teresa A Centeno y Leonid A Solovyov. "Structure and sorption properties of a zeolite-templated carbon with the EMT structure type". En: *Langmuir* 30.1 (2014), págs. 297-307.
- [21] Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. <http://www.jmol.org/>. Version 14.31.2 (2020-05-27 14:50). Último acceso, 27 de junio de 2022.
- [22] Mi-Seon Park, Si-Eun Lee, Min Il Kim y Young-Seak Lee. "CO₂ adsorption characteristics of slit-pore shaped activated carbon prepared from cokes with high crystallinity". En: *Carbon letters* 16.1 (2015), págs. 45-50.
- [23] Todor G Baychev, Andrey P Jivkov, Arash Rabbani, Ali Q Raeini, Qingrong Xiong, Tristan Lowe y Philip J Withers. "Reliability of algorithms interpreting topological and geometric properties of porous media for pore network modelling". En: *Transport in Porous Media* 128.1 (2019), págs. 271-301.
- [24] Hu Dong y Martin J Blunt. "Pore-network extraction from micro-computerized-tomography images". En: *Physical review E* 80.3 (2009), págs. 036307.
- [25] Arash Rabbani, Saeid Jamshidi y Saeed Salehi. "An automated simple algorithm for realistic pore network extraction from micro-tomography images". En: *Journal of Petroleum Science and Engineering* 123 (2014), págs. 164-171.
- [26] <https://homepages.inf.ed.ac.uk/rbf/HIPR2/open.htm>. Último acceso, 27 de junio de 2022.
- [27] <https://homepages.inf.ed.ac.uk/rbf/HIPR2/erode.htm>. Último acceso, 27 de junio de 2022.
- [28] <https://homepages.inf.ed.ac.uk/rbf/HIPR2/dilate.htm>. Último acceso, 27 de junio de 2022.