



Facultad de Ciencias

Trabajo de Fin de Grado

Julio 2021

Grado en Física

**Simulaciones de Monte Carlo-Metropolis
del almacenamiento de hidrógeno en COFs
(Covalent Organic Frameworks)**

Autor: Jose Antonio Valverde Cañas

Tutor: Iván Cabria

Abstract

Reducing the emission of greenhouse gases is one of the issues that most concerns society in this century. In this situation, the hydrogen vehicle stands as a proposal that can become an option for the present and the future.

One of the main problems that the hydrogen vehicle presents is the storage of this gas. One of the ways that is offering the most promising results is storage in nanoporous materials by physisorption. Specifically, the use of COFs as a material is one of the most attractive options, due to its great porosity qualities, which contribute to the storage of hydrogen.

In this work, COF-102 material is studied. Its storage capacity through Monte Carlo simulations was calculated, at a temperature of 77 K and at low and medium pressures. The results obtained were compared with experimental and simulated data obtained in other simulations.

Resumen

La reducción de la emisión de los gases de efecto invernadero es uno de los temas que más preocupa a la sociedad en este siglo. Ante esta situación, el vehículo de hidrógeno se erige como una propuesta que puede convertirse en una opción de presente y futuro.

Uno de los principales problemas que presenta el vehículo de hidrógeno es el almacenamiento de este gas. Una de las formas que está ofreciendo resultados más prometedores es el almacenamiento en materiales nanoporosos mediante fisisorción. En concreto, el uso de los COFs como material es una de las opciones más atractivas, gracias a sus grandes cualidades de porosidad, lo que contribuye al almacenamiento del hidrógeno.

En este trabajo, se estudia el material COF-102, calculando mediante simulaciones de Monte Carlo la capacidad de almacenamiento de este, a la temperatura de 77 K y a bajas y medias presiones. Los resultados obtenidos se compararon con datos experimentales y simulados obtenidos en otras simulaciones.

Índice general

1. Introducción	7
2. Transporte basado en el hidrógeno	9
2.1. Obtención.	9
2.2. Almacenamiento.	10
2.3. Celda de hidrógeno.	13
2.4. Vehículo de hidrógeno	13
3. Covalent Organic Frameworks	15
3.1. Criterios de diseño y producción.	15
3.2. COF-102.	17
3.2.1. Mediciones experimentales.	18
3.2.2. Simulaciones.	18
4. Simulaciones de Montecarlo-Metrópolis.	21
4.1. Métodos de Monte Carlo y Monte Carlo Metropolis.	21
4.2. El conjunto grancanónico y potencial de Lennard-Jones.	22
4.3. Ecuación de estado y potencial químico.	24
4.4. Implementación del GCMC.	25
5. Resultados de las simulaciones en el COF-102	29
5.1. Capacidades calculadas.	29
5.2. Comparaciones.	31
6. Conclusiones	35

Capítulo 1

Introducción

Hoy en día, el problema de la emisión de los gases de efecto invernadero es un tema de actualidad, y algo por lo que los gobiernos de prácticamente la totalidad del mundo están cada vez más preocupados. Por ello, están surgiendo más y más medidas a paliar los efectos de este tipo de contaminación. En esta línea, la limitación del uso de los vehículos que obtienen su energía es uno de los recursos que están aplicando los países para frenar este problema.

Por ello, el vehículo basado en el hidrógeno surge como una alternativa real a los vehículos ordinarios. El vehículo de hidrógeno, como su propio nombre indica, utiliza como combustible el hidrógeno. Este sistema libera como único residuo vapor de agua, por lo que lo convierte en un medio de transporte con 0 emisiones nocivas para el medio ambiente.

No obstante, el problema principal de este tipo de vehículos es el almacenamiento del propio hidrógeno en el vehículo. Es claro que la autonomía de un vehículo es un factor clave para que esta forma de transporte sea realmente una alternativa factible. Una de las formas de almacenar el hidrógeno es en materiales sólidos porosos a través de la fisisorción del hidrógeno en estos. Hay muchos tipos de materiales porosos que pueden jugar este papel. Entre ellos, un grupo de los más prometedores es el de los COFs (Covalent Organic Frameworks - Estructuras orgánicas covalentes). Son materiales porosos cristalinos con baja densidad, formados por estructuras que presentan enlaces covalentes fuertes.

En concreto, un material perteneciente a este grupo es el COF-102. En este Trabajo de Fin de Grado, se estudia el almacenamiento del hidrógeno en este material. Para ello, se hizo uso de las simulaciones de Monte Carlo. En

particular, se utilizó el algoritmo Grand Canonical Monte Carlo para realizar simulaciones del almacenamiento del hidrógeno en este material tanto a presiones bajas (de 0,01 – 0,1 MPa) como a presiones moderadas (de 0,1 – 10 MPa), y a la temperatura de 77 K. Los resultados obtenidos se compararon con las capacidades de almacenamiento obtenidas en resultados experimentales y en otras simulaciones, con el fin de contrastar los resultados obtenidos.

Los resultados obtenidos presentaron un acuerdo razonable con los datos experimentales, por lo que esto indica que este método parece interesante para seguir calculando nuevas capacidades a diferentes configuraciones de presión y temperatura.

Capítulo 2

Transporte basado en el hidrógeno

En primer lugar cabe preguntarse por qué la elección del hidrógeno como combustible para el transporte. Lo cierto es que el hidrógeno es una fuente de energía con gran potencial, ya que es una energía limpia y polivalente. Limpia porque su uso produce un impacto medioambiental mucho menor que el de otras fuentes de energía, como los combustibles fósiles, y polivalente, puesto que puede ser usado como complemento o ayuda, de forma que se reduzca la dependencia de otras fuentes.

En esta sección se analizará el uso del hidrógeno como fuente de energía para un medio de transporte, desarrollando su forma de almacenamiento y uso en la industria.

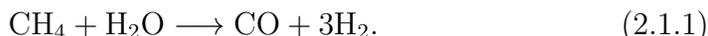
2.1. Obtención.

Como bien es sabido, el hidrógeno es el primer elemento de la tabla periódica. Su símbolo es H y se encuentra en la naturaleza como la molécula diatómica H_2 . Es el elemento más abundante del universo [1], aunque en la Tierra no es muy abundante en su forma de gas diatómico, por lo que es necesario producirlo para poder almacenarlo y explotarlo.

A día de hoy, hay 4 formas principales de producir hidrógeno en la industria: a partir de gas natural, petróleo, carbón y electrólisis, que comprenden el 48% , 30% , 18% y 4% de la producción mundial, respectivamente [4]. Las

3 primeras abarcan la producción a partir de combustibles fósiles y dominan la producción mundial.

El principal método de obtención de hidrógeno es el llamado “reformado con vapor de agua”. En este proceso se utiliza gas natural como materia prima, que está compuesto principalmente por metano (CH_4). Para producir el hidrógeno, se expone una mezcla a presión elevada de vapor de agua y gas natural a un catalizador de níquel. La reacción del proceso es la siguiente [5]:



Es un proceso fuertemente endotérmico, es decir, consume energía térmica de forma elevada.

Como se observa en la reacción química, este proceso libera monóxido de carbono, por lo que es un proceso contaminante.

Por otro lado, existe el proceso denominado como “electrólisis”, en el que se produce hidrógeno a través de la electricidad. En este proceso, se descompone el agua líquida en oxígeno e hidrógeno en forma de gas, por medio de una corriente continua. La reacción es la siguiente [6]:



La ventaja de este método es que, si la electricidad utilizada proviene de fuentes de energías renovables, el impacto medioambiental se reduce considerablemente. Esto es lo que se conoce como el hidrógeno verde [7].

2.2. Almacenamiento.

El hidrógeno se puede almacenar de tres formas: en estado líquido, gaseoso y en materiales sólidos. El último caso es el que nos ocupa en este TFG. No obstante, se dará una breve descripción de los métodos para las tres variantes.

En un primer lugar, como el hidrógeno se encuentra en estado gaseoso de forma natural, es razonable almacenarlo en este estado de la materia. La forma más común es almacenarlo en tanques de hidrógeno comprimido, que oscilan entre presiones de 345 y 690 atmósferas, tal y como se explica en [8]. Este sistema tiene el inconveniente de que se necesitan altas presiones para transportar una pequeña cantidad de hidrógeno, puesto que este es un gas con una densidad muy baja.

En segundo lugar, el hidrógeno puede almacenarse en forma líquida. Esto no es fácil, puesto que el hidrógeno, a presión atmosférica, se encuentra en estado líquido cuando su temperatura es inferior a $20,28\text{ K}$ [9]. EL hidrógeno líquido se puede considerar como una forma concentrada de almacenamiento de hidrógeno. No obstante, su mantenimiento es costoso, debido a que debe permanecer en temperaturas muy bajas, por lo que se necesitan contenedores especiales que pueden elevar el coste.

Por último, el hidrógeno puede almacenarse en sólidos, mediante el proceso llamado “adsorción”. La adsorción es la adhesión de las moléculas del gas a una superficie. Esto produce una capa llamada adsorbato sobre la superficie del adsorbente. La diferencia con la absorción es que, mientras la primera se produce en la superficie, la segunda se produce en todo el volumen del material.

La adsorción puede dividirse en dos tipos, dependiendo de su naturaleza: quimisorción y fisorción, tal y como se explica en [10].

En el caso de la quimisorción, la estructura del adsorbato forma enlaces químicos fuertes con los átomos del material. Los enlaces pueden ser covalentes (con intercambio de electrones) o iónicos (involucrando una transferencia de carga electrónica). Las energías de enlace típicas son del orden de $1\text{-}10\text{ eV}$. Esta interacción fuerte puede provocar la disociación y formación de nuevas especies de adsorbato.

Por otro lado, el caso de la fisorción se refiere al fenómeno en el que la interacción adsorbato superficie es mucho más débil. Esta interacción es debida a las fuerzas de Van der Waals. Las fuerzas de Van der Waals son el resultado de la interacción entre moléculas que no es debida a enlaces covalentes o iónicos. Se deben a interacciones eléctricas inducidas entre átomos o moléculas cercanos a medida que sus nubes de electrones cargadas negativamente fluctúan instantáneamente en el tiempo [11]. Estas fluctuaciones permiten que se produzcan atracciones entre los núcleos cargados positivamente y los electrones de los átomos cercanos. Las energías de enlace típicas son del orden de $10\text{-}100\text{ meV}$, mucho menores a las típicas de la quimisorción. Como la interacción es débil, las moléculas fisorbidas no perturban la estructura del material adsorbente, y estas tampoco cambian.

Este último caso, el de la fisorción, es el que nos interesa. En concreto, de la fisorción del hidrógeno en materiales. Al no producirse cambios en las moléculas fisorbidas, la extracción del hidrógeno resultará más sencilla,

la llamada “desorción” o reversión de la fisisorción. No obstante, no hemos hablado de los materiales en los que “introducir” el hidrógeno. La opción que presenta mejores resultados es el uso de los llamados materiales nanoporosos, llamados así porque poseen huecos con dimensiones menores a 100 nm [12]. Este tipo de materiales permiten una adsorción rápida y reversible, así como garantizan la no disociación de la molécula de hidrógeno, por lo que son la mejor opción en cuanto a almacenaje de hidrógeno en sólidos. Más aun, es un campo de investigación en activo, puesto que estos materiales permiten almacenar cantidades de hidrógeno significativas [13].

Hay varios tipos de materiales nanoporosos. Uno de ellos es el grupo de los COFs (Covalent Organic Frameworks - Estructuras orgánicas covalentes). En este Trabajo de Fin de Grado se estudia en profundidad el COF-102, un material perteneciente a este grupo. Todo lo relativo a los COFs, así como al COF-102 en particular será desarrollado en el Capítulo 3.

Por otro lado, ¿cómo se mide la cantidad de hidrógeno almacenado en un material? En primer lugar, es necesario distinguir entre la cantidad adsorbida absoluta y la cantidad adsorbida en exceso. La cantidad absoluta se refiere a la cantidad de gas que hay en la superficie total del adsorbente debido a la interacción adsorbato-adsorbente y debido a la propia presión del sistema. La cantidad en exceso se refiere exclusivamente a la cantidad de gas del material debido a la interacción adsorbato-adsorbente.

Teniendo en cuenta esto, hay dos formas de medir la capacidad de almacenamiento de un sistema: la capacidad gravimétrica y la capacidad volumétrica. La capacidad gravimétrica (Gravimetric uptake en inglés) se refiere a la relación de la masa de hidrógeno adsorbida (ya sea de forma absoluta o en exceso) con la masa total del sistema, y se mide en tanto por ciento en peso (%wt). La fórmula es la siguiente:

$$\text{Cap. gravimétrica} = \frac{\text{Masa de } H_2}{\text{Masa de } H_2 + \text{Masa adsorbente}} \times 100. \quad (2.2.1)$$

De igual forma, la capacidad volumétrica representa la relación entre la masa de hidrógeno adsorbida y el volumen total del sistema, y se mide en unidades de masa entre volumen. La fórmula es la siguiente:

$$\text{Cap. volumétrica} = \frac{\text{Masa de } H_2}{\text{Volumen adsorbente}}. \quad (2.2.2)$$

Ambas cantidades fueron medidas en las simulaciones realizadas, lo que se muestra en el Capítulo 5.

2.3. Celda de hidrógeno.

El siguiente paso es preguntarse como aprovechar la energía química del hidrógeno, es decir, como obtener energía eléctrica a partir de este. Esto se consigue gracias a la celda o pila de hidrógeno. Una celda de hidrógeno tiene un funcionamiento similar al de una batería, con la salvedad de que mientras una batería representa un sistema cerrado, es decir, la cantidad de combustible es limitada, una celda de hidrógeno es un sistema abierto, esto es, el combustible (hidrógeno) es suministrado continuamente al sistema junto con oxígeno para mantener la reacción química.

Una pila de hidrógeno, por lo general, consta de tres partes: el ánodo, el electrolito y el cátodo, similar a una batería convencional. El proceso comienza cuando el flujo de hidrógeno entra en contacto con el ánodo. El ánodo posee un catalizador que oxida el hidrógeno, dividiéndolo en iones positivos y electrones. El electrolito es tal que los iones positivos pasan a través de él, mientras que los electrones no pueden, y deben alcanzar el cátodo a través de un cable que conecta ánodo y cátodo, creando una corriente continua que puede alimentar un motor, por ejemplo. Cuando los iones y electrones alcanzan el cátodo, un catalizador y un oxidante (que será oxígeno) los vuelven a unir en un proceso de reducción. Este proceso produce energía en forma de calor y vapor de agua. Esto significa que el residuo de la reacción es agua, por lo que no emite gases contaminantes de ningún tipo.

Lo anteriormente explicado comprende el sistema de una única celda de hidrógeno. Para obtener la energía eléctrica deseada, es necesario combinar varias celdas, ya sea en serie o paralelo, para cumplir con las exigencias de voltaje o corriente necesarios. Una combinación de este tipo es denominada una pila de celdas de combustible (“Fuel Cell Stack” en inglés).

2.4. Vehículo de hidrógeno

Una vez presentado lo anterior, podemos hablar del vehículo de hidrógeno. Un vehículo de hidrógeno es aquel que utiliza una pila de hidrógeno como método para obtener energía. Como ya hemos mencionado, el uso de la pila de hidrógeno produce como único desecho vapor de agua, lo que permite considerar este sistema como una alternativa no contaminante al uso de combustibles fósiles, que emiten gases contaminantes a la atmósfera.

No obstante, aunque ya existen hoy en día modelos reales de automóviles basados en la pila de hidrógeno, estos aun presentan ciertos inconvenientes que provocan que todavía no sea una opción realmente viable como medio de transporte. En primer lugar, el inconveniente principal es la falta de estaciones de recarga. Una estación de recarga de hidrógeno debe otorgar hidrógeno almacenado entre 350 y 700 bares [17], lo que lo hace una tecnología cara. En España, el Gobierno ha trazado la llamada “Hoja de Ruta del Hidrógeno: una apuesta por el hidrógeno renovable” [16]. Este plan de actuación busca reducir la emisión de gases contaminantes, y para ello tiene como objetivo que en 2030 se disponga de, al menos, 150 autobuses, 5000 vehículos ligeros y pesados y dos líneas de trenes propulsadas con hidrógeno. Además, se pretenden instalar al menos 100 estaciones de hidrógeno en España. A fecha de julio de 2021, solamente existen 6 estaciones de recarga en España.

Por otro lado, el otro gran inconveniente es el alto precio de los ya existentes vehículos de hidrógeno en el mercado, lo que hace que no sea una opción atractiva para el consumidor. Como ejemplo más representativo del mercado tenemos el Toyota Mirai. Lanzado inicialmente en 2014, es la apuesta de la marca que más se está esforzando en desarrollar coches alimentados por hidrógeno. La nueva versión, lanzada al mercado este 2021, tiene 650 km de autonomía (con un depósito de 5,6 kg de hidrógeno) y un precio de unos 65,000 euros. Puede verse en la Figura 2.1.



Figura 2.1: Nuevo Toyota Mirai 2021 repostando [18].

Se espera que en los próximos años este campo se desarrolle aun más, debido al objetivo global de reducir las emisiones contaminantes, para las que alternativas como el vehículo de hidrógeno son una opción a tener en cuenta.

Capítulo 3

Covalent Organic Frameworks

En la Sección 2.2, hemos hablado de como es posible almacenar el hidrógeno mediante el proceso de la fisisorción en materiales nanoporosos. La elección de un material u otro es un campo activo de investigación hoy en día. Algunos de estos materiales son los MOFs (Metal Organic frameworks - Estructuras metálicas covalentes), PIMs (Polymers of Intrinsic Microporosity - Polímeros de microporosidad intrínseca) y COFs (Covalent Organic Frameworks - Estructuras orgánicas covalentes). Este último grupo es el que se analiza en este Trabajo, con la elección particular de uno de ellos, el COF-102, sobre el que se han ejecutado simulaciones de almacenamiento de hidrógeno.

Entrando en la materia que nos interesa, los COFs son materiales porosos cristalinos que poseen grupos orgánicos puros conectados mediante fuertes enlaces covalentes, tal y como se explica en [19]. Se construyen a partir de una variedad de unidades de construcción orgánicas rígidas con diferentes configuraciones estructurales, definiendo estructuras cristalinas en dos o tres dimensiones periódicas y porosas. Estas unidades de construcción orgánicas suelen estar compuestas de carbono, oxígeno, boro, nitrógeno e hidrógeno. Los COFs presentan estabilidades térmicas excepcionales (con temperaturas de hasta 600 °C), son estables en el agua y poseen baja densidad [22], propiedades que los hacen una opción muy interesante para almacenar hidrógeno.

3.1. Criterios de diseño y producción.

Los COFs, como material poroso, deben cumplir ciertos principios o criterios, de modo que sean aptos o útiles en la industria, cuestión desarrollada en [19].

En primer lugar, hay que centrarse en el aspecto de la porosidad, característica principal de este tipo de materiales. Para conseguir una gran porosidad, la estrategia más utilizada para sintetizar los COFs se basa en el uso de unidades rígidas de construcción para crear las estructuras porosas, como ya hemos mencionado antes. Estas unidades pueden tener tamaños y formas diversos. El tamaño molecular de las unidades determinará el tamaño de los poros del COF, mientras que su forma determinará la topología del material. Ciertas unidades de construcción utilizadas en la síntesis de COFs pueden verse en la Figura 3.1.

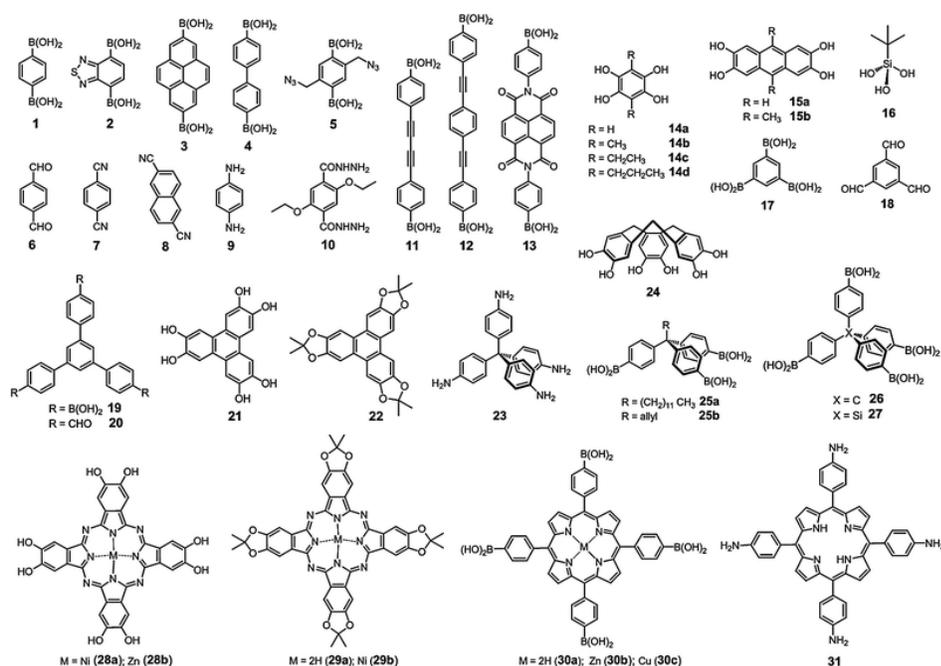


Figura 3.1: Unidades de construcción utilizadas en la creación de diversos COFs [19].

El tamaño de los poros varía de 7 a 23 Å y presentan una variedad de formas que permanecen perfectamente estables durante la evacuación del solvente [23]. Esto garantiza que los COFs sean materiales excepcionales para almacenamiento de gases, como el hidrógeno.

Ahora bien, la porosidad no es la única característica que define a un COF. Es necesaria una regularidad estructural o cristalinidad. En [24], se explica que la formación de enlaces fuertes covalentes tiende a producir materiales

que presentan desorden. Por tanto, el control de la regularidad estructural se convierte en un factor clave en la síntesis de los COFs. De nuevo, la elección de las unidades de construcción juega un papel fundamental, así como las reacciones químicas involucradas.

En cuanto a la síntesis de los COFs, hay varios métodos posibles. El método más utilizado es la síntesis solvotermal. La mayoría de los COFs son sintetizados mediante este método. El proceso consiste en el uso de un solvente y un precursor (sustancia necesaria para producir otra en una reacción química) que se calientan en un recipiente cerrado, provocando la reacción. En el caso de los COFs, se necesitan de 2 a 9 días y temperaturas de 80 a 120 °C dentro de un recipiente sellado [19].

3.2. COF-102.

Para finalizar este capítulo, se analiza en particular el COF-102, material de estudio en este Trabajo de Fin de Grado. Su estructura se muestra en las Figuras 3.2 y 3.3.

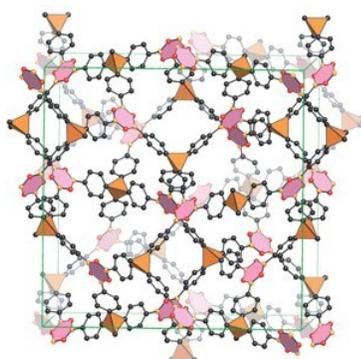


Figura 3.2: Estructura cristalina del COF-102. Los átomos de carbono, boro y oxígenos están representados como gris, naranja y rojo, respectivamente. Los átomos de hidrógeno están omitidos por claridad [20].

En este Trabajo, nos hemos apoyado en resultados tanto experimentales como en simulaciones de las capacidades gravimétricas y volumétricas del COF-102 a diferentes presiones temperaturas.

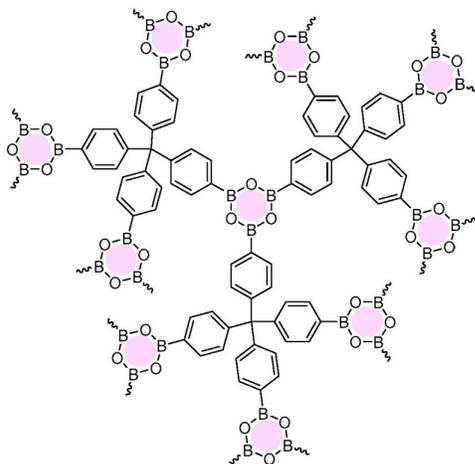


Figura 3.3: Otra representación de la estructura del COF-102, mostrando los enlaces entre átomos [21].

3.2.1. Mediciones experimentales.

En [26], se realizaron mediciones experimentales reales sobre el COF-102, a diferentes presiones y a una temperatura de 77 K. Las mediciones de este artículo pueden verse en la Figura 3.4. Puede observarse que se midió tanto la capacidad gravimétrica (eje izquierdo vertical) como la volumétrica (eje derecho vertical). Están presentes tanto los valores absolutos como los valores en exceso. Nota: para transformar un valor dado en mg/g a % wt, la fórmula es:

$$\% wt = 100 \times \frac{0,001 m}{M + 0,001 m} = \frac{0,1 m}{M + 0,001 m},$$

donde m es la masa en mg y M la masa en g. Como $0,001 m$ suele ser mucho menor que M , se puede aproximar la fórmula por $\% wt = 0,1 m/M$, es decir, dividiendo entre 10 el valor en mg/g.

3.2.2. Simulaciones.

En [27], se explica que se realizaron simulaciones de Montecarlo para calcular las propiedades del COF-102 y varios tipos de COFs más. Las simulaciones se realizaron a 77 K, y se calcularon las capacidades gravimétricas y volumétricas en exceso en función de la presión del sistema. Todo esto se puede ver en las Figuras 3.5 y 3.6.

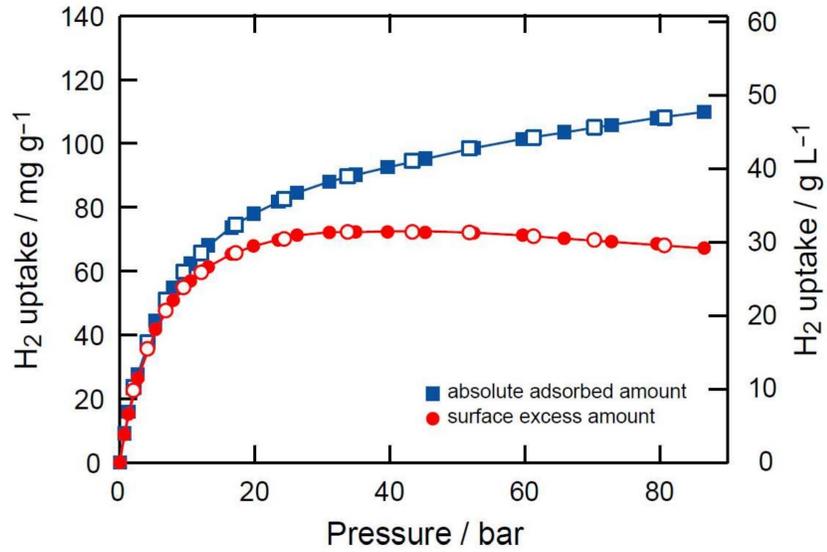


Figura 3.4: Medición de las capacidades gravimétrica y volumétrica en el COF-102 en función de la presión, a 77 K [26].

Estos datos serán utilizados posteriormente para comparar los resultados obtenidos por nuestras simulaciones.

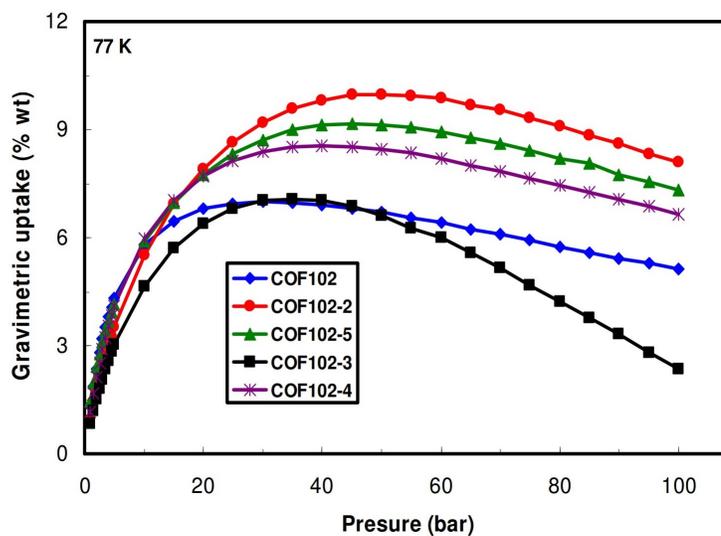


Figura 3.5: Simulación de la capacidad gravimétrica en exceso en el COF-102 y otros materiales en función de la presión, a 77 K [27].

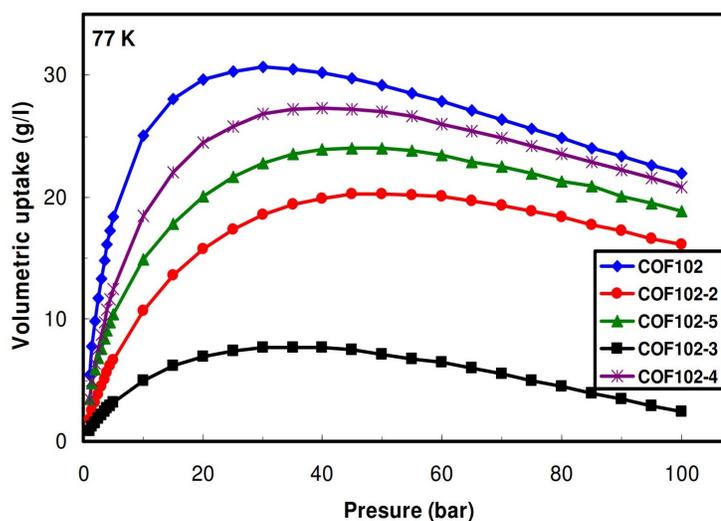


Figura 3.6: Simulación de la capacidad volumétrica en exceso en el COF-102 y otros materiales en función de la presión, a 77 K [27].

Capítulo 4

Simulaciones de Montecarlo-Metrópolis.

En este Capítulo se explican los métodos utilizados para las simulaciones de las características del COF-102 a diferentes presiones y temperaturas.

4.1. Métodos de Monte Carlo y Monte Carlo Metropolis.

Los métodos de Monte Carlo son una amplia clase de algoritmos computacionales que se basan en la repetición elevada de generación de muestras aleatorias para obtener resultados numéricos. La idea es utilizar la aleatoriedad para resolver problemas que son en un principio deterministas. Al repetir los muestreos o experimentos un gran número de veces, es posible aplicar la ley de los Grandes Números y otros artilugios de la inferencia estadística.

Algunos usos del método de Monte Carlo son el muestreo, para obtener información sobre una variable en concreto tomando muchas muestras de ella; la estimación de ciertas cantidades relacionadas con el modelo numérico, la optimización de funciones objetivo complicadas, cálculo de integrales, etc. [28]. Dependiendo del problema a tratar, se utilizará una variante del método de Monte Carlo u otra. En nuestro caso, hemos utilizado el método de Monte Carlo Metrópolis, explicado en la siguiente Sección.

Ahora bien, se define una cadena de Markov como un proceso estocástico (sucesión de variables aleatorias que evolucionan en el tiempo) en el que la

probabilidad de que ocurra un suceso únicamente depende del estado inmediatamente anterior. En nuestro caso, nuestra cadena de Markov estará basada en el número y posición de moléculas de hidrógeno dentro del adsorbente. El estado del sistema en un momento determinado solo depende del estado anterior.

El método de Monte Carlo Metrópolis o algoritmo Metropolis-Hastings es un método de Monte Carlo sobre una cadena de Markov. Este método es utilizado para obtener una sucesión de muestras aleatorias que obedecen una distribución de probabilidad cuya obtención de muestras directas es complicada, y es el utilizado en las simulaciones de almacenamiento de hidrógeno. Dependiendo del problema o situación, será adaptado de una forma u otra. En nuestro caso, dará lugar al algoritmo Monte Carlo Gran Canónico (GCMC por sus siglas en inglés). Este algoritmo es el que se ha usado para llevar a cabo las simulaciones de las capacidades de almacenamiento del hidrógeno del COF-102.

4.2. El conjunto grancanónico y potencial de Lennard-Jones.

En el campo de la Física Estadística, el conjunto grancanónico se refiere al formalismo que se refiere a los sistemas que mantienen constantes el volumen, la temperatura y el potencial químico. En este caso, el sistema puede intercambiar tanto partículas como energía con el exterior.

El conjunto grancanónico asigna una probabilidad a cada estado r que es:

$$p = \frac{e^{-\frac{E_r - \mu N}{kT}}}{Z}, \quad (4.2.1)$$

donde E_r es la energía del estado, μ el potencial químico, N es el número de moléculas, k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura y Z es la función de partición grancanónica, dada por:

$$Z = \sum_{r,N} e^{-\frac{E_r - \mu N}{kT}}. \quad (4.2.2)$$

Consideraremos que nuestro sistema obedece esta formulación. El número de moléculas no es fijo, por lo que podremos añadir, mover o quitar moléculas de hidrógeno en cada paso.

4.2. EL CONJUNTO GRANCANÓNICO Y POTENCIAL DE LENNARD-JONES.23

Por otro lado, es necesario modelar la interacción tanto entre las propias moléculas de hidrógeno, como entre las moléculas de hidrógeno y los átomos del COF-102. Para ello, se ha utilizado el potencial de Lennard-Jones. Es utilizado para modelar interacciones atractivas y repulsivas. Es de la forma:

$$V(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (4.2.3)$$

donde r es la distancia entre partículas, ε es la profundidad de la barrera de potencial (su valor mínimo) y σ es la distancia con la cual el potencial es 0. El término positivo representa una fuerza repulsiva, y el negativo una fuerza atractiva. Por tanto, este potencial representa que dos partículas se repelerán fuertemente a cortas distancias y se atraerán a distancias más grandes. El potencial de Lennard-Jones tiene un mínimo en $r_m = 2^{1/6}\sigma$, con $V(r_m) = -\varepsilon$. Una representación del potencial puede verse en la Figura 4.1. Los valores ε

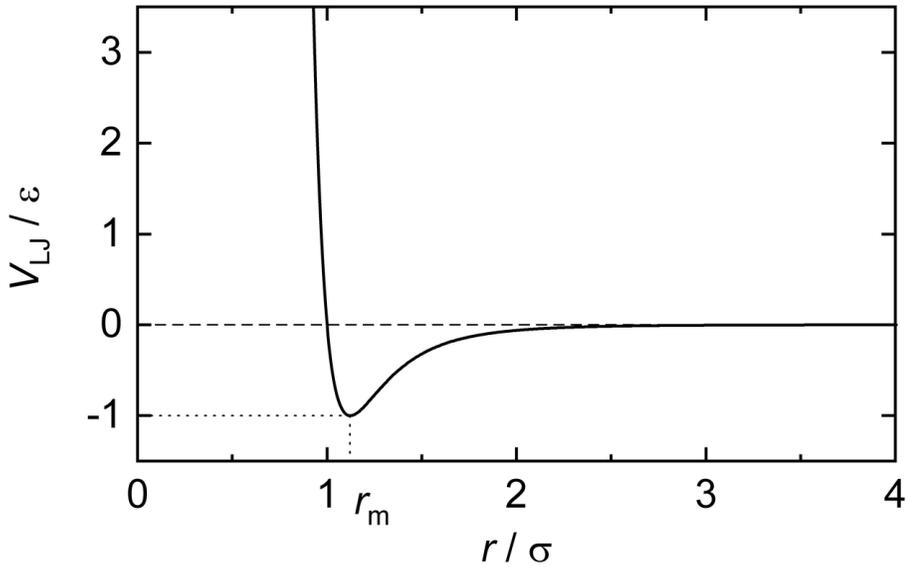


Figura 4.1: Representación del potencial de Lennard-Jones [33].

y σ pueden ser escogidos de forma que representen el sistema a estudiar.

En nuestro caso, los valores de dichos parámetros son los del Cuadro 4.2. Para los parámetros de Lennard-Jones de las interacciones H-H₂, B-H₂ y O-H₂, se utilizaron las reglas de combinación de Good-Hope-Berthelot [34].

Átomo o molécula	σ (Å)	ε (eV)	Referencia
H	2,846	0,000659	[30]
B	43,453	0,004116	[31]
C-H ₂	3,190	0,002628	[32]
O	3,033	0,004150	[30]
H ₂	2,970	0,002870	[32]

Cuadro 4.1: Parámetros de Lennard-Jones de los átomos y moléculas utilizados en las simulaciones.

4.3. Ecuación de estado y potencial químico.

Continuando con el modelo de las simulaciones, ahora es necesario calcular el potencial químico en las simulaciones. Para ello, el sistema se modela mediante la ecuación de Soave-Redlich-Kwong (SRK) [35], que es:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a\alpha}{V_m(V_m + b)}, \quad (4.3.1)$$

donde

$$a = 0,42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c},$$

$$\alpha = \left(1 + (0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2) \left(1 - \sqrt{T_r}\right)\right)^2,$$

$$b = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c},$$

y V_m es el volumen molar del gas, $T_r = \frac{T}{T_c}$, T_c es la temperatura en el punto crítico, P_c es la presión en el punto crítico y ω es el factor acéntrico [37].

Los valores a , α y b son valores empíricos. En nuestro caso, los parámetros utilizados provienen de [36], con una temperatura crítica de 33,2 K, una presión crítica de 1,28 MPa y un factor acéntrico de $-0,216$.

EL potencial químico es la energía que puede ser absorbida o emitida por un sistema debido a un cambio en el número de partículas. En un gas real, viene dado por:

$$\mu = kT \ln \left(\frac{\lambda^3 \varphi P}{k_B T} \right), \quad (4.3.2)$$

donde $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}$ es la longitud de onda térmica de De Broglie, con h la constante de Planck y k la constante de Boltzmann, P es la presión calculada anteriormente, $\varphi = \frac{f}{P}$ es el coeficiente de fugacidad y f la fugacidad del gas. Es posible derivar de la Ecuación SRK (4.3.1) la siguiente expresión ([35]):

$$\ln \frac{f}{P} = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \ln \left(\frac{Z + B}{Z} \right), \quad (4.3.3)$$

donde $Z = \frac{PV_m}{RT}$ es el factor de compresibilidad y

$$A = 0,42747 \alpha \frac{P/P_c}{(T/T_c)^2},$$

$$B = 0,08664 \alpha \frac{P/P_c}{T/T_c}.$$

Todo esto nos permite calcular el valor del potencial químico μ .

Por último, en las simulaciones se introdujeron las correcciones de Feynman-Hibbs ([38]), que dependen de la temperatura y dan cuenta de los efectos cuánticos a bajas temperaturas.

4.4. Implementación del GCMC.

Ahora estamos en condiciones de explicar la implementación del algoritmo GCMC. Se trabaja en el marco del conjunto grancanónico, con volumen, temperatura y potencial químico fijados. El algoritmo simula un sistema compuesto por un gas de hidrógeno diatómico cumpliendo estas condiciones, en contacto con el material, en este caso COF-102.

En primer lugar, se introduce en el programa la posición y tipo de átomos, así como la estructura de la celda que representa el material. La posición de los átomos del material se mantendrá fija durante todo el programa. En cuanto al gas de hidrógeno, se generan N_0 moléculas en coordenadas aleatorias dentro de la celda. Todo esto compone el estado inicial del sistema

Como hemos explicado en la Sección 4.2, podemos añadir o quitar moléculas de hidrógeno, además de moverlas. En cada iteración, el programa puede realizar estas tres opciones, partiendo de la configuración actual (recordemos que el proceso es una cadena de Markov). Para decidir qué opción escogemos,

se definen las probabilidades p_m , p_+ y p_- , que representan las probabilidades de mover cierto número de moléculas, de añadir y de quitar una molécula, respectivamente. Se debe cumplir $p_m + p_+ + p_- = 1$, y es conveniente que se cumpla que $p_+ = p_-$, para que el sistema mantenga más o menos el mismo número de moléculas a lo largo del tiempo y el sistema no esté demasiado lleno o vacío.

Además, se define un valor N_{max} , que fija el número máximo de moléculas que admitirá el sistema. Si el número de moléculas alcanza el máximo, el programa optará por mover moléculas o quitar una.

Las probabilidades p_m , p_+ y p_- se utilizan para definir el llamado criterio de Metropolis de este algoritmo.

Una vez explicado esto, suponiendo que nos encontramos en la iteración k , el número de moléculas es N_{k-1} y la energía potencial de la configuración es V_{k-1} . Se genera un número aleatorio $r_1^{(k)}$ entre 0 y 1. Este número determina si se mueven moléculas o por el contrario cambia el número de estas. Tenemos dos casos:

- $r_1^{(k)} \leq p_m$: en este caso, se procederá a mover moléculas del sistema. Recuérdese que p_m es el valor que determina la probabilidad de mover moléculas. Cuanto más elevado es, más probable es que se cumpla la desigualdad $r_1^{(k)} \leq p_m$ y por tanto más probable es que se decida mover moléculas.

Ahora se generan n números aleatorios entre 1 y N_{k-1} , que serán las moléculas a mover. Para cada molécula seleccionada, si $(x_{k-1}, y_{k-1}, z_{k-1})$ es su posición actual, las coordenadas de prueba serán

$$\begin{aligned} x_k^{prueba} &:= x_{k-1} + rd_{m\acute{a}x} \sin(\pi\theta) \cos(2\pi\phi), \\ y_k^{prueba} &:= y_{k-1} + rd_{m\acute{a}x} \sin(\pi\theta) \sin(2\pi\phi), \\ z_k^{prueba} &:= z_{k-1} + rd_{m\acute{a}x} \cos(\pi\theta), \end{aligned}$$

con r , θ y ϕ números aleatorios entre 0 y 1, y $d_{m\acute{a}x}$ es la distancia máxima que puede recorrer una molécula desde su posición actual.

Después, se calcula la energía potencial de la configuración de prueba, V_k^{prueba} . La variación de energía potencial será $\Delta V_k := V_k^{prueba} - V_{k-1}$. El criterio a utilizar ahora es el siguiente:

- Si $\Delta V_k < 0$, la energía del sistema ha disminuido, y entonces consideramos válida la nueva configuración del sistema. Para cada

molécula seleccionada, sus nuevas coordenadas serán las de prueba, es decir, $(x_k, y_k, z_k) := (x_k^{prueba}, y_k^{prueba}, z_k^{prueba})$. De igual forma, $V_k := V_k^{prueba}$.

- Si $\Delta V_k > 0$, la energía del sistema ha aumentado. Se genera un número aleatorio $r_2^{(k)}$ entre 0 y 1. Calculamos la probabilidad $p = e^{\left(\frac{-\Delta V_k}{kT}\right)}$. Ahora, si $r_2^{(k)} \leq p$, aceptamos la configuración de prueba y definimos las nuevas coordenadas y la nueva energía potencial de igual forma que en el punto anterior. Sin embargo, si $r_2^{(k)} > p$, rechazamos la configuración de prueba, lo que implica que las moléculas no se mueven y la energía potencial no cambia.
- $r_1^{(k)} > p_m$: en este caso, se añade o quita una molécula. Se genera un número aleatorio $r_2^{(k)}$ entre 0 y 1. Se presentan ahora dos situaciones:
 - $r_2^{(k)} \leq 0,5$: en este caso, se pretende quitar una molécula. Se genera un número aleatorio $r_3^{(k)}$ entre 1 y N_{k-1} , y se elimina temporalmente la molécula identificada con ese valor. Se calcula la energía potencial de prueba con esta nueva configuración, V_k^{prueba} . Ahora, se calcula la probabilidad

$$p = \text{mín} \left\{ 1, f e^{-(\mu + V_k^{prueba} - V_{k-1})/kT} \right\}, \quad (4.4.1)$$

con $f = \frac{N_{k-1}\lambda^3}{V}$ y $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}$ es la longitud de onda térmica de De Broglie.

Generamos otro número aleatorio $r_3^{(k)}$. Si $r_3^{(k)} < p$, se acepta esta configuración de prueba. Esto implica que $V_k := V_k^{prueba}$ y $N_k := N_{k-1} - 1$.

-
- $r_2^{(k)} > 0,5$: se pretende añadir una molécula. El proceso es muy similar. Lo único que cambia es la definición de f , que en este caso será $f = \frac{V}{\lambda^3(N_{k-1}+1)}$. El resto del proceso es exactamente el mismo.

Una vez hecho esto, se puede calcular la capacidad gravimétrica y volumétrica en cada iteración. Los valores finales de estas capacidades serán las medias aritméticas de los valores calculados en las iteraciones. Al principio, el sistema cambiará mucho. Cuando se produce un número suficiente de iteraciones

28 *CAPÍTULO 4. SIMULACIONES DE MONTECARLO-METRÓPOLIS.*

se puede considerar que el sistema está en equilibrio. La media aritmética se empezará a calcular una vez se alcanza el equilibrio. Por ello, primero se ejecutan las llamadas iteraciones de equilibrio, para después ejecutar las iteraciones de producción y calcular las capacidades deseadas.

Capítulo 5

Resultados de las simulaciones en el COF-102

Se ejecutaron diversas simulaciones GCMC, variando la presión del material. La temperatura elegida fue de 77 K, para comparar los resultados obtenidos con [26] y [27]. Se llevaron a cabo simulaciones en rangos de bajas presiones (0,01 – 0,10 MPa) y presiones moderadas (0,1 – 10 MPa). Se ejecutaron 10 millones de iteraciones en cada caso, siendo las primeras 5 millones iteraciones de equilibrio, mientras que las restantes eran iteraciones de producción, dedicadas a calcular las capacidades gravimétrica y volumétrica.

Se utilizó una celda cúbica de simulación, de tamaño $27,1771 \times 27,1771 \times 27,1771 \text{ \AA}^3$ y por lo tanto ángulos de 90° , cuya representación puede verse en la Figura 5.1. Las posiciones y tipos de los átomos, así como los parámetros de red del COF-102 fueron obtenidos del Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC).

Cuando operamos a presiones bajas, el número de moléculas de hidrógeno en la celda es muy bajo

5.1. Capacidades calculadas.

La capacidad gravimétrica en exceso en función de la presión está representada en la Figura 5.2. Lo representamos en exceso con el fin de comparar con los dos artículos ya mencionados.

La capacidad volumétrica absoluta está representada en la Figura 5.3. En

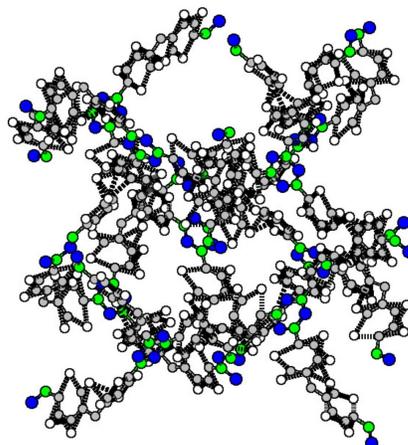


Figura 5.1: Celda de simulación del COF-102. Los puntos grises, blancos, verdes y azules representan átomos de carbono, hidrógeno, boro y oxígeno, respectivamente.

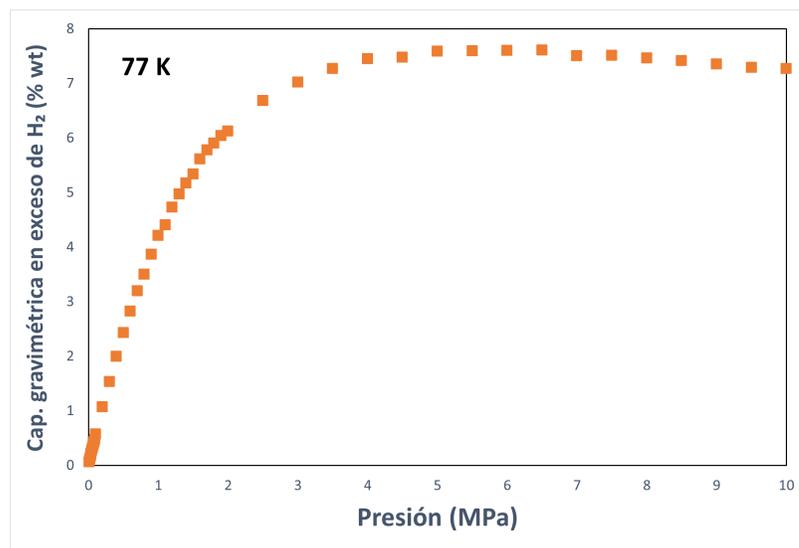


Figura 5.2: Capacidad gravimétrica en exceso en función de la presión, calculada mediante el algoritmo GCMC.

este caso, representamos los valores absolutos, con el fin de compararlos con los valores experimentales de [26].

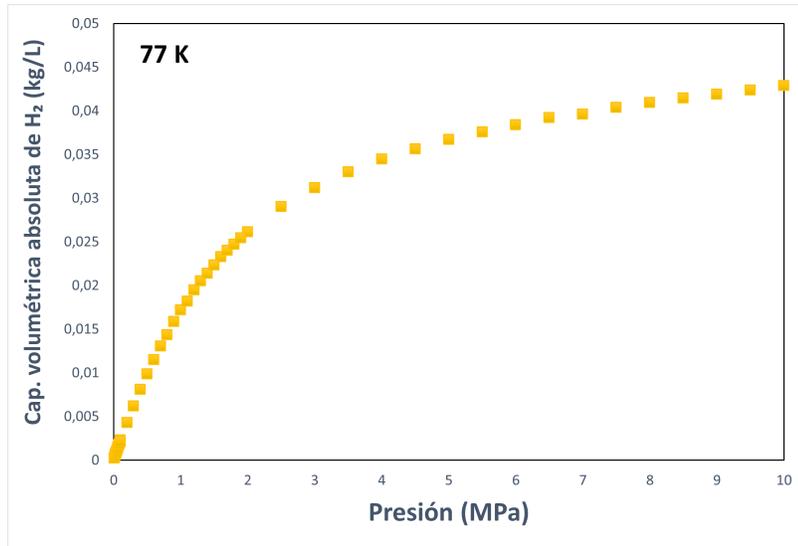


Figura 5.3: Capacidad volumétrica absoluta en función de la presión, calculada mediante el algoritmo GCMC.

5.2. Comparaciones.

En primer lugar, comparamos las capacidades gravimétricas calculadas con los valores experimentales y simulados de [26] y [27], respectivamente. Todo ello está en las Figuras 5.4 y 5.5. Se observa que la diferencia entre los valores experimentales y los simulados es positiva desde la presión nula hasta unos 3 MPa, donde se hace muy pequeña. La diferencia es negativa a partir de ese valor. En cuanto a la comparación entre las dos simulaciones, se observa un comportamiento similar hasta 3 MPa, pero las diferencias se hacen notables a partir de ese valor, ya que las capacidades calculadas por [27] descienden mucho más rápidamente.

Por último, comparamos las capacidades volumétricas calculadas de nuevo con [26]. La comparación se encuentra en la Figura 5.6. Se observa que la diferencia es positiva en todo momento, manteniéndose estable a medida que aumenta la presión.

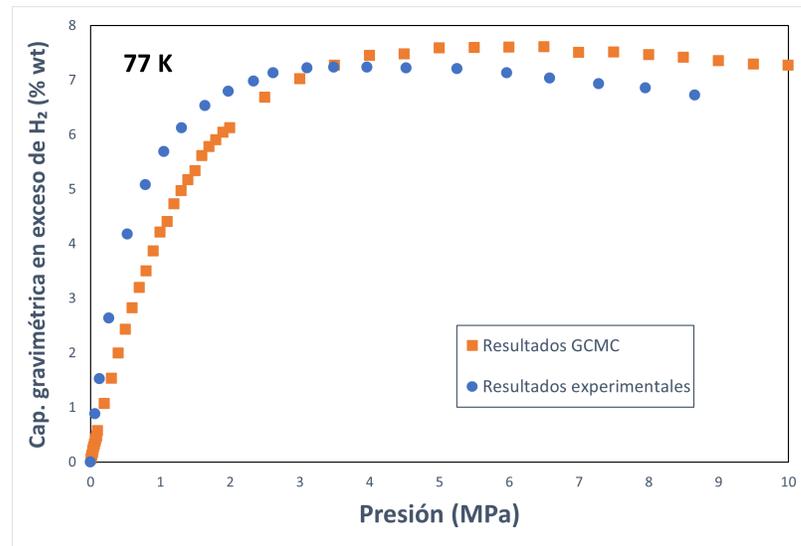


Figura 5.4: Capacidad gravimétrica en exceso en función de la presión, calculada mediante el algoritmo GCMC y en los resultados experimentales de [26].

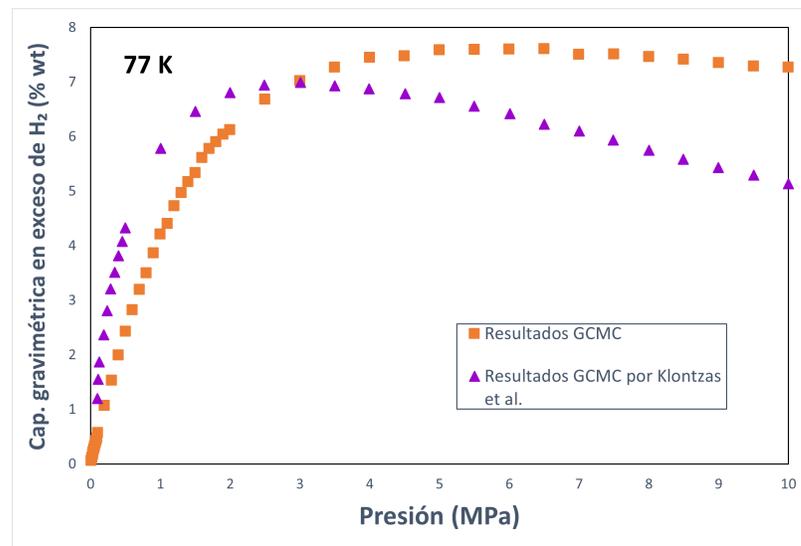


Figura 5.5: Capacidad gravimétrica en exceso en función de la presión, calculada mediante el algoritmo GCMC y mediante las simulaciones de [27].

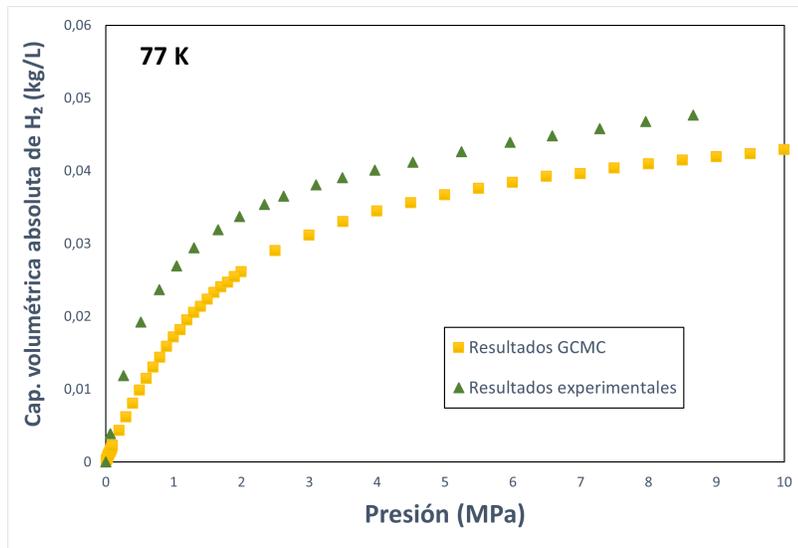


Figura 5.6: Capacidad volumétrica absoluta en función de la presión, calculada mediante el algoritmo GCMC y en los resultados experimentales de [26].

Capítulo 6

Conclusiones

Se observa en las Figuras 5.4 y 5.6 que los resultados obtenidos con el GCMC muestran resultados que concuerdan adecuadamente con los resultados de las mediciones experimentales de [26], sobre todo a presiones más altas, lo que hace pensar que es razonable utilizar este método para predecir capacidades a nuevas temperaturas y presiones, y así continuar con la investigación en este material y otros del mismo grupo de los COFs.

En línea con lo anterior, es necesaria más investigación en este tipo de materiales, y herramientas como las simulaciones con GCMC se antojan imprescindibles para obtener predicciones y así encontrar los materiales idóneos que puedan utilizarse en la industria. El COF-102, al poseer grandes propiedades por tratarse de un COF, es un potencial candidato debido a que puede esperarse que las simulaciones se acerquen a la realidad, facilitando su investigación.

Para concluir, este tipo de materiales nanoporosos abren un atractivo campo de investigación, debido a la aplicación directa que tienen en la industria, debido al vehículo de hidrógeno. Es por ello necesario seguir estudiando e investigando sobre este tipo de materiales.

Bibliografía

- [1] B. Padi (2014). “What is the chemical composition of stars?”, *NASA*, https://imagine.gsfc.nasa.gov/ask_astro/stars.html#961112a.
- [2] https://ec.europa.eu/transport/themes/urban/vehicles/road/hydrogen_en
- [3] <https://www.cnh2.es/el-hidrogeno/>
- [4] R. J. Press, K. S. V. Santhanam, M. J. Miri, A. V. Bailey, G. A. Takacs (2009). “Introduction to hydrogen Technology”, *John Wiley & Sons*, 249.
- [5] K. Liu, C. Song, S. Velu (2009). “Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies”, *American Institute of Chemical Engineers*.
- [6] S. Zumdahl, S. A. Zumdahl (2013). “Chemistry”(9^a edición), *Cengage Learning*, 730.
- [7] <https://www.iberdrola.com/sostenibilidad/hidrogeno-verde>
- [8] D.J.Durbin, C.Malardier-Jugroot (2013). “Review of hydrogen storage techniques for on board vehicle applications”, *International Journal of Hydrogen Energy*, textbf38.
- [9] F.D. Rossini (1970), “A Report on the International Practical Temperature Scale of 1968”, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **2**, 559-570.
- [10] K.Oura, V. G. Lifshits, A. A. Saranin, A.V. Zotov, M. Katayama (2003), “Surface Science, An Introduction”, *Springer*, 195-196.

- [11] R. H. Garrett, C. M. Grisham (2016), “Biochemistry” (6^a edición), *Universidad de Virginia*, 12-13.
- [12] P. Holister, C. R. Vas, T. Harper (2003), “Nanoporous materials”, *Científica, Technology White Papers n^o 5*, 6-7.
- [13] N. Bimbo, V. P. Ting, A. Hruzewicz-Kołodziejczyk, T. Mays, (2011), “Analysis of hydrogen storage in nanoporous materials for low carbon energy applications”, *Faraday Discussions*.
- [14] <https://www.energygroove.net/fuel-cells/>
- [15] <https://www.motor.es/que-es/hidrogeno>
- [16] Gobierno de España (2020), “Hoja de Ruta del Hidrógeno: Una apuesta por el hidrógeno renovable”.
- [17] U. Eberle, B. Müller, R. von Helmolt (2012), “Fuel cell electric vehicles and hydrogen infrastructure: Status 2012”, *Energy & Environmental Science*, **5** (10), 8790-8798.
- [18] <https://www.toyota.es/world-of-toyota/articles-news-events/new-toyota-mirai>
- [19] S. Ding, W. Wang (2013), “Covalent organic frameworks (COFs): from design to applications”, *Chemical Society Reviews*, **42** (2), 548–568.
- [20] H. M. El-Kaderi et al. (2007), “Designed Synthesis of 3D Covalent Organic Frameworks”, *Science*, **316**, 268.
- [21] L. Zhu, Y-B. Zhang (2017), “Crystallization of Covalent Organic Frameworks for Gas Storage Applications”, *Molecules*, **22** (7), 1149.
- [22] A. P. Côté, A. I. Benin, N. W., Ockwig, M. O’Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi (2005), “Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks”, *Science*, **310**, 1166-1170.
- [23] L. Feng, K. Wang, X. Lv, T. Yan, J. Li, H. Zhou (2020), “Modular Total Synthesis in Reticular Chemistry”, *Journal of the American Chemical Society*, **142** (6), 3069–3076.

- [24] J.-X. Jiang, A. I. Cooper (2010), “Microporous Organic Polymers: Design, Synthesis, and Function”, *Topics in Current Chemistry*, **293**, 1-33.
- [25] B. Gersten (2005), “Solvothermal Synthesis of Nanoparticles”, *Chemfiles*, **5**, 11-12.
- [26] H. Furukawa, O. M. Yaghi (2009), “Storage of Hydrogen, Methane, and Carbon Dioxide in Highly Porous Covalent Organic Frameworks for Clean Energy Applications”, *Journal of the American Chemical Society*, **131** (25), 8875-8883.
- [27] E. Klontzas, E. Tylianakis, G. E. Froudakis (2010), “Designing 3D COFs with Enhanced Hydrogen Storage Capacity”, **10** (2), 452-454.
- [28] D. P. Kroese, T. Brereton, T. Taimre, Z. I. Botev (2014), “Why the Monte Carlo method is so important today”, *WIREs Comput Stat*, **6**, 386-392.
- [29] F. Reif (1965), “Fundamentals of Statistical and Thermal Physics”, *McGraw-Hill*.
- [30] S. L. Mayo, B. Olafson, D., W. A. Goddard III (1990), “DREIDING: A generic force field”, *J. Phys. Chem.*, **94**, 8897-8909.
- [31] D. Baowan, J. M. Hill (2007), “Nested boron nitride and carbon-boron nitride nanocones”, *Micro Nano Lett.*, **2**, 46-49.
- [32] M. Rzepka, P. Lamp, M. A. de la Casa-Lillo (1998), “Physisorption of hydrogen on microporous carbon nanotubes”, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 10894-10898.
- [33] https://en.wikipedia.org/wiki/Lennard-Jones_potential#/media/File:Graph_of_Lenanrd-Jones_potential.png
- [34] R. J. Good, C. J. Hope (1970), “New combining rule for intermolecular distances in intermolecular potential functions”, *J. Chem. Phys.*, **53**, 540-543.
- [35] G. Soave (1972), “Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state”, *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 1197-1203.

- [36] L. Zhou, Y. Zhou (2001), “Determination of compressibility factor and fugacity coefficient of hydrogen in studies of adsorptive storage”, *Int. J. Hydrog. Energy*, **26**, 597-601.
- [37] M. Adewumi (2013), “Acentric Factor and Corresponding States”, *Pennsylvania State University*.
- [38] R. P. Feynman, A. Hibbs (1965), “Quantum Mechanics and Path Integrals”, *McGraw-Hill*.

Índice de figuras

2.1. Nuevo Toyota Mirai 2021 repostando [18].	14
3.1. Unidades de construcción utilizadas en la creación de diversos COFs [19].	16
3.2. Estructura cristalina del COF-102. Los átomos de carbono, boro y oxígenos están representados como gris, naranja y rojo, respectivamente. Los átomos de hidrógeno están omitidos por claridad [20].	17
3.3. Otra representación de la estructura del COF-102, mostrando los enlaces entre átomos [21].	18
3.4. Medición de las capacidades gravimétrica y volumétrica en el COF-102 en función de la presión, a 77 K [26].	19
3.5. Simulación de la capacidad gravimétrica en exceso en el COF-102 y otros materiales en función de la presión, a 77 K [27].	20
3.6. Simulación de la capacidad volumétrica en exceso en el COF-102 y otros materiales en función de la presión, a 77 K [27].	20
4.1. Representación del potencial de Lennard-Jones [33].	23
5.1. Celda de simulación del COF-102. Los puntos grises, blancos, verdes y azules representan átomos de carbono, hidrógeno, boro y oxígeno, respectivamente.	30
5.2. Capacidad gravimétrica en exceso en función de la presión, calculada mediante el algoritmo GCMC.	30
5.3. Capacidad volumétrica absoluta en función de la presión, calculada mediante el algoritmo GCMC.	31

5.4.	Capacidad gravimétrica en exceso en función de la presión, calculada mediante el algoritmo GCMC y en los resultados experimentales de [26].	32
5.5.	Capacidad gravimétrica en exceso en función de la presión, calculada mediante el algoritmo GCMC y mediante las simulaciones de [27].	32
5.6.	Capacidad volumétrica absoluta en función de la presión, calculada mediante el algoritmo GCMC y en los resultados experimentales de [26].	33