



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES
INSTITUTO DE INGENIERÍA

ANÁLISIS TEÓRICO DE ESTRUCTURAS NANOPOROSAS
DE CARBÓN PARA APLICACIONES EN
ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

Ingeniero en Energías Renovables

PRESENTA:

David Israel Ramírez Colín

DIRECTOR:

Dr. Miguel Robles Pérez

Temixco, Morelos, 2018





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Resumen

En este trabajo se realizó un análisis teórico sobre las propiedades del carbón nanoporoso, que puede ser generado en los procesos de pirólisis de materia orgánica. Ésta se constituye principalmente por polímeros de celulosa, hemicelulosa y lignina. Al someterla a alta temperatura en ausencia de oxígeno, son las moléculas de lignina aquellas que aportan la mayor cantidad de carbonos a las estructuras resultantes, de ahí que su estructura final debe estar fuertemente determinada por los arreglos iniciales de esta molécula.

El objetivo principal de este trabajo es generar conocimiento teórico para predecir estructuras posibles producidas por moléculas de lignina e intentar desarrollar herramientas para relacionarlo con materiales de carbón obtenidos experimentalmente mediante pirólisis solar para impulsar su diseño y aplicación en supercapacitores.

El análisis propuesto parte de una base de datos con resultados de simulaciones atomísticas de carbón en estado nanoporoso, obtenidos mediante dinámica molecular con potenciales de interacción tipo Tersoff, a diferentes densidades, temperaturas y rampas de enfriamiento. En especial, se analizó un subconjunto de 50 estructuras nanoporosas obtenidas a partir de arreglos de moléculas sencillas de lignina, sometidas al proceso de calentamiento-enfriamiento a dos diferentes densidades que corresponden a los límites inferior y superior de las concentraciones posibles de carbón. Se propuso realizar análisis estructurales, a partir del cálculo de la función de distribución radial, el factor de estructura y estadística de anillos en las estructuras porosas. Para hacerlo se utilizaron los programas ISAACS y Zeo++. Además, se programaron scripts en el software Mathematica para sistematizar los cálculos.

Se caracterizó el volumen libre de todos los arreglos y se encontraron variaciones que tienden a valores mayores cuando la temperatura máxima que alcanzó la simulación y la rampa de enfriamiento se incrementaron. Con respecto al área superficial, para la densidad mayor se obtuvieron resultados que oscilaron alrededor de $1500 \text{ m}^2/\text{g}$. Para la densidad más baja los resultados tuvieron una tendencia a disminuir conforme la rampa de enfriamiento era más rápida. Una observación derivada del estudio de las simulaciones es que para obtener grandes áreas superficiales la temperatura de pirólisis debe oscilar entre 300 y 1040 K, ésto para evitar incrementos en el grado de grafitización.

Se realizó una comparación con datos experimentales sobre el volumen libre y se encontró una similitud notoria con respecto a los resultados de las simulaciones de

densidad 0.88 g/cm^3 . Se relacionaron pares de datos (volumen, área) y se estimó un factor aditivo que permitió aproximar los resultados de superficies experimentales a los teóricos.

A partir de la función de correlación de pares y el factor de estructura se llegó a la conclusión de que las 50 estructuras corresponden a la forma alotrópica del carbón grafito amorfo. Lo anterior, se basó en observaciones y comparaciones con valores encontrados en la literatura sobre la distancia entre los átomos vecinos más cercanos, ángulos formados y los máximos del factor de estructura.

Con respecto a la estadística de anillos, para la lignina de mayor densidad, se encontraron anillos de 6, 7, 8, 10 y 11 átomos; en el otro caso, el rango de tamaño de anillos de n nodos fue desde 6 hasta 30. El tamaño predominante para ambas densidades fue de 6 nodos; se observó una tendencia a disminuir dicha proporción de anillos conforme la temperatura máxima alcanzada y la rampa de enfriamiento tenían valores mayores. Se encontró que la formación de anillos con un tamaño mayor a 6, ocurre con mayor frecuencia cuando la densidad es menor. Estas alteraciones podrían ser aprovechados para la fijación de otros compuestos en la red de carbón, de forma que sería posible incrementar la capacidad de almacenamiento de energía en supercapacitores.

A mi familia y amigos.

Agradecimientos

Este trabajo es producto del esfuerzo realizado en conjunto con las personas que me han apoyado en diversos aspectos durante el tiempo que fui estudiante de la Licenciatura de Ingeniería en Energías Renovables.

Agradezco a mi familia, especialmente a mis padres Cristina y David que me han apoyado inmensurablemente.

Estoy agradecido con mis amigos de la 3G de la LIER, de las otras generaciones y también del posgrado, con mis amigos ajenos al IER y con todos los que me brindaron su apoyo y amistad.

También agradezco a todos mis profesores y trabajadores del IER que me brindaron su ayuda en muchas ocasiones.

Agradezco a la Dra. Karina Cuentas, al Dr. Jesús Muñiz, al Dr. René Salcedo y a la Dra. Heidi Villafán, que dedicaron parte de su valioso tiempo a la revisión de mi tesis.

En especial agradezco el vasto apoyo del Dr. Miguel Robles Pérez que me ha compartido parte del conocimiento que posee y además me guió durante todo el proceso de elaboración de este trabajo.

Igualmente agradezco al Dr. Luis Martín Mejía Mendoza y al Ing. Diego Lobato por haberme permitido usar material de sus trabajos con el cual pude poner en práctica conocimientos y habilidades.

Gracias a la Universidad Nacional Autónoma de México y al Instituto de Energías Renovables por las oportunidades que me han brindado. Sin duda han sido instituciones que me han permitido crecer académica y personalmente.

Finalmente agradezco el apoyo brindado por el Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica del que forma parte el proyecto: Propiedades de electrodos de carbón producidos a partir de biomasa mediante concentración solar (IG100217), del que se derivó la presente tesis.

Índice general

Índice de figuras	XI
Índice de tablas	XIII
1. Introducción	1
1.1. Antecedentes	1
1.2. Objetivos	2
1.3. Estructura de la tesis	2
2. Marco teórico	5
2.1. Energías renovables y almacenamiento de energía	5
2.2. Supercapacitores	7
2.2.1. Tipos y mecanismos de almacenamiento	9
2.2.2. Electrodo de carbón poroso	10
2.3. Lignina	11
2.3.1. Composición química	12
2.3.2. Pirólisis y activación de carbón	14
2.4. Dinámica molecular	15
2.4.0.1. Potenciales y algoritmo de integración	17
2.4.0.2. Potencial de Tersoff	19
2.4.1. Procedimiento general para simulaciones	20
2.5. Códigos libres para simulación de dinámica molecular	21
2.5.1. LAMMPS	21
2.6. Software libre para análisis de simulaciones	22
2.6.1. ISAACS	22
2.6.1.1. Función de distribución radial	22
2.6.1.2. Factor de estructura y difracción de rayos X	24
2.6.1.3. Estadística de anillos	25
2.6.2. Zeo++	26
2.6.2.1. Área superficial y volumen disponibles	27

3. Metodología	29
3.1. Descripción de la simulación	29
3.1.1. Polímero orgánico de lignina	29
3.1.2. Creación de superceldas	30
3.1.3. Condiciones de simulación	32
3.2. Análisis de la simulación	34
3.2.1. Zeo++	34
3.2.1.1. Ejecución sistemática de comandos	35
3.2.2. Comparación de resultados teóricos y experimentales	36
3.2.3. ISAACS	37
3.2.3.1. Función de distribución radial	37
3.2.3.2. Factor de estructura	38
3.2.3.3. Estadística de anillos	38
4. Resultados y discusión	39
4.1. Volumen disponible	39
4.2. Comparación de volúmenes disponibles estimados teórica y experimentalmente	41
4.3. Área superficial disponible	44
4.4. Correlación teórica y experimental del volumen y la superficie disponibles	46
4.5. Factor de estructura	49
4.6. Función de distribución radial	52
4.7. Estadística de anillos	55
5. Conclusiones	59
A. Código para ejecución sistemática de comandos a través de Mathematica	61
B. Estadística de anillos	65
Bibliografía	69

Índice de figuras

2.1. Potencia y energía específicas en tecnologías de almacenamiento de energía [18]	8
2.2. Configuración típica de un supercapacitor [6]	8
2.3. Mecanismos de almacenamiento en supercapacitores y materiales de los electrodos. Imagen modificada [23]	10
2.4. Unidades precursoras y alteración en la formación de lignina. Imagen modificada [61]	12
2.5. Algunos enlaces típicos en estructuras de lignina. Imagen modificada [54]	14
2.6. Interpretación de la función de distribución radial. Imagen modificada [69]	23
2.7. Bosquejo de FDRs para tres estados de agregación. Imagen modificada [70]	24
2.8. Ejemplo de conteo de anillos en un sistema de 10 partículas [36]	26
3.1. Estructura tridimensional de 5, 5'-diacetil-2, 2', 3, 3'-tetrametoxi-1, 1'-bifenil	30
3.2. Arreglo inicial de precursores de lignina con densidad de 0.88 g/cm^3 . .	31
3.3. Arreglo inicial de precursores de lignina con densidad de 0.51 g/cm^3 . .	31
3.4. Simulación de pirólisis de lignina con densidad de 0.88 g/cm^3	33
3.5. Simulación de pirólisis de lignina con densidad de 0.51 g/cm^3	33
3.6. Diagrama de flujo simplificado para ejecución sistemática de cálculos . .	36
4.1. Volumen disponible para $\rho = 0.88$ y 0.51 g/cm^3	40
4.2. Comparación de volumen disponible entre resultados teóricos y experimentales	42
4.3. Áreas Superficiales Disponibles para $\rho = 0.88$ y 0.51 g/cm^3	44
4.4. Región bidimensional de volumen libre y superficie disponible. Resultados teóricos y experimentales	46
4.5. Curva del histograma de volumen disponible, resultados teóricos (en color rojo) y experimentales (en color azul)	47
4.6. Comparación de resultados experimentales (modificados con el factor aditivo) y teóricos obtenidos con el potencial de Tersoff	49
4.7. Factor de estructura para lignina de $\rho = 0.88 \text{ g/cm}^3$	50
4.8. Factor de estructura para lignina de $\rho = 0.51 \text{ g/cm}^3$	50

ÍNDICE DE FIGURAS

4.9. Estructura nanoporosa de carbón con $\rho = 0.51 \text{ g/cm}^3$ simulada a 4000 K con rampa de enfriamiento de $74 \times 10^{12} \text{ K/s}$	52
4.10. Funciones de distribución radial para lignina con $\rho = 0.88 \text{ g/cm}^3$	53
4.11. Primer máximo de las funciones de distribución radial a distintas rampas de enfriamiento de estructuras con $\rho = 0.88 \text{ g/cm}^3$	54
4.12. Función de distribución radial para lignina con $\rho = 0.51 \text{ g/cm}^3$	55
4.13. Estadística de anillos $Rc(n)$ para lignina de $\rho = 0.88 \text{ g/cm}^3$	56
4.14. Estadística de anillos $Rc(n)$ para lignina de $\rho = 0.51 \text{ g/cm}^3$	57
4.15. Anillos de 6 nodos para lignina con $\rho = 0.51$ y 0.88 g/cm^3	58

Índice de tablas

2.1. Porcentaje de monolignoles de lignina en distintas plantas [11]	13
2.2. Conteo de estadística de anillos [36]	26
4.1. Valores máximos y mínimos de volúmenes disponibles y condiciones bajo las que se obtuvieron, para $\rho = 0.88$ y 0.51 g/cm^3	41
4.2. Valores máximos y mínimos de áreas superficiales disponibles y condiciones para $\rho = 0.88$ y 0.51 g/cm^3	45
4.3. Comparación de VD entre resultados de biomasa de agave y simulaciones realizadas con potencial de Tersoff con $\rho = 0.88 \text{ g/cm}^3$	48
4.4. Posición de valores máximos de factores de estructura para $\rho = 0.88$ y 0.51 g/cm^3	51

Introducción

1.1. Antecedentes

El desarrollo económico y social de una nación depende del uso de los recursos que posee. En décadas pasadas y en el presente, se han utilizado desmedidamente combustibles fósiles para generar energía eléctrica o hacer uso de ellos en sectores como el transporte o diversas industrias. La revolución industrial fue el acontecimiento que detonó el aumento de emisiones de Gases de Efecto Invernadero (GEIs) por el uso de maquinaria que aprovechaba, por ejemplo, el calor de combustión. Al analizar las tecnologías que se usan mayormente en la actualidad, se advierte la urgencia de adecuarlos o cambiarlos para evitar consecuencias tales como el deterioro ambiental que afecta en la calidad de vida de las personas y otros seres vivos. Recientemente, la adquisición de combustibles fósiles implica un incremento en el uso de recursos para su extracción.

El cambio hacia tecnologías sustentables para emplear otras fuentes energéticas es uno de los caminos que, de seguirse, resultaría favorecedor para desacelerar la degradación de los ecosistemas naturales. Los recursos renovables tienen la capacidad de regenerarse en un periodo de tiempo corto y/o de ser empleados para generar electricidad por un periodo largo.

Una de los grandes retos que enfrentan algunas tecnologías de Energías Renovables (ER) es la capacidad de adecuarse al perfil promedio de consumo energético, debido a la intermitencia en su funcionamiento. Por ejemplo, la energía solar y eólica requieren de dispositivos de almacenamiento de energía, para asegurar un suministro continuo de electricidad. Un dispositivo de almacenamiento de energía que se utiliza en las energías renovables y cuyo funcionamiento es similar al de un condensador eléctrico es el supercapacitor (SC). Se basa en la utilización de materiales porosos en los electrodos, además de otros componentes, que permiten la adsorción de partículas cargadas eléctricamente. Al poner en contacto los electrodos con un potencial eléctrico externo, iones libres se trasladan a la superficie del material permitiendo así disponer de carga eléctrica; misma que se empleará como un dispositivo que provee una cantidad significativa de energía en

un periodo de tiempo que varía desde algunos segundos hasta pocos minutos. Existen materiales de carbón usados como electrodos cuyas estructuras nanoporosas poseen características distintivas; tales como áreas superficiales grandes, densidades bajas, buena conductividad y alta porosidad. Además, su utilización no implica el uso de recursos cuya disponibilidad sea limitada y no compromete la estabilidad del medio ambiente, puesto que se puede producir con materia orgánica abundante sobre la Tierra. Los métodos que se emplean para convertir materia orgánica en carbón poroso, así como las condiciones de dichos procesos, son factores determinantes en los resultados del almacenamiento de energía de los SCs. El proceso de pirólisis es uno de los más empleados con el que se obtienen resultados favorables. Dicho proceso puede efectuarse empleando recursos energéticos renovables, como en la concentración solar.

El estudio experimental y teórico del carbón poroso es indispensable para tener una mayor comprensión sobre los fenómenos físicos y químicos que ocurren en los arreglos de carbón y en la interacción con otras partículas; se pueden describir sus características a nivel atómico, de manera que mediante la ingeniería y el diseño de materiales se puede mejorar o cambiar su comportamiento macroscópico. Aunado al análisis experimental, los científicos usan métodos que se basan en la aplicación de teorías físicas clásicas y modernas. Estos estudios se llevan a cabo, en gran parte, gracias a las tecnologías computacionales que han permitido la proliferación de investigación teórica.

1.2. Objetivos

Los principales objetivos del presente trabajo se pueden sintetizar en los siguientes puntos:

- Sistematizar el uso de software para estimar el área superficial y volumen disponibles en estructuras amorfas
- Realizar análisis estructural de matrices de carbón incluyendo función de distribución radial, factor de estructura y estadística de anillos
- Comparar los resultados con datos experimentales y otros teóricos para validar el resultado de las simulaciones y/o encontrar una posible relación existente
- Determinar si el modelo simple de los dímeros de lignina analizados en este trabajo concuerdan con datos experimentales
- Detectar condiciones físico-químicas bajo las cuales se obtendrían resultados favorables para incrementar la capacitancia en SCs

1.3. Estructura de la tesis

El texto presente incluye un marco teórico en el que se abordan temas que guiarán al análisis de simulaciones de dinámica molecular. Ésto se encuentra en el capítulo 2. La

primera sección de dicho capítulo es una descripción general del uso de las tecnologías de ER y la necesidad inherente de almacenar energía. Posteriormente se encontrará información acerca de los dispositivos de almacenamiento de energía, especialmente de SCs (tipos y materiales con los que se construyen sus electrodos). También se incluyen las características requeridas para obtener mayores valores de capacitancia empleando estructuras de carbón. La tercera sección del capítulo 2 se trata sobre un polímero orgánico encontrado en plantas vasculares, mismo que es empleado en la fabricación de electrodos. En la sección 2.4 se encuentran las bases de la química computacional y la dinámica molecular, así como su importancia para describir fenómenos que ocurren a nivel atómico y molecular. También se incluye el procedimiento general en simulaciones con dinámica clásica. En las últimas dos secciones del mismo capítulo se presenta la descripción de los códigos empleados para realizar el análisis de lo obtenido en las simulaciones.

El capítulo 3 consta de la descripción detallada sobre la metodología de la simulación y el análisis de los resultados. En la primera sección se describe un polímero precursor de lignina. Por medio de su multiplicación se construye una supercelda, proceso que se describe en la subsección 3.1.2. Seguidamente, se puntualizan las condiciones bajo las cuales se realizó la simulación de la pirólisis de las estructuras de carbón. En la sección 3.2 se puntualiza la elección de parámetros fundamentales y la configuración de los códigos para el estudio de las estructuras. Además se describe un código creado para sistematizar la ejecución de comandos necesarios en el uso del software para realizar el análisis; también se describe un subconjunto de simulaciones con las que se compararon otros resultados teóricos con los analizados en este trabajo, así como las condiciones experimentales bajo las cuales se obtuvieron datos empíricos que se incluyen en dicha comparación. La última subsección en el análisis de resultados consta en la descripción de la configuración requerida en el software ISAACS para realizar cálculos sobre funciones de distribución radial, factor de estructura y estadísticas de anillos.

En el capítulo 4 se encuentran el análisis y la discusión de resultados. En primer lugar se encuentran los datos referentes al volumen y área superficial disponibles. Sobre estas propiedades se profundiza en una comparación realizada con los otros conjuntos de valores teóricos y experimentales. De ahí se parte para realizar una comparación de valores de forma que es posible determinar un factor aditivo, con el cual se establece una relación entre ambos subconjuntos de resultados. Después, en las secciones 4.5, 4.6 y 4.7, se incluyen gráficas descriptivas de donde se busca la interpretación sobre funciones de distribución radial, factores de estructura y estadística de anillos para todas las simulaciones. Con éstas, se determina el tipo de material analizado, la forma estructural y posibles aplicaciones encontradas partiendo de la información obtenida en los cálculos.

Finalmente se encuentran las conclusiones del trabajo y se hace mención de algunas sugerencias sobre trabajos futuros relacionados.

Marco teórico

2.1. Energías renovables y almacenamiento de energía

En el año 2016 en México el consumo per cápita de energía eléctrica se incrementó 3.5 % con respecto a 2015 [55]. En América Latina las emisiones de GEIs debidas a la generación de electricidad son menores en comparación con otras regiones, no obstante éstas se incrementan constantemente [50].

Se ha vuelto evidente la necesidad de producir y consumir energía de manera sustentable haciendo uso de materiales que se dispongan abundantemente en el entorno. Incrementar la eficiencia energética y la implementación de nuevas tecnologías son dos posibles caminos para satisfacer la demanda energética. De esta forma no se compromete la sanidad del medio ambiente ni las reservas de recursos finitos [34]. Además, para asegurar el cumplimiento de los cuatro pilares de la sustentabilidad, los beneficios a nivel social y económico derivados de la generación de electricidad debe servirse de tecnologías modernas, promover la creación de empleo y activar economías locales [33]. Actualmente existen tres maneras de producir energía eléctrica con bajas emisiones de gases causante del efecto invernadero: energía nuclear, utilizando combustibles fósiles empleando secuestro y almacenamiento de carbono y las ER [16]. Dichas tecnologías tienen ciertas dificultades que deben ser atendidas para incluirlas en la matriz energética de forma confiable. Por ejemplo, en algunos sistemas de secuestro de carbono, o con la energía nuclear, aún hace falta desarrollar procesos para tratar apropiadamente los materiales de desecho [34].

Una característica de los sistemas de ER es que, para su funcionamiento, emplean recursos que tienen la capacidad de regenerarse u obtenerse nuevamente en un periodo de tiempo corto, además que su utilización propicia la mitigación de emisiones de gases de efecto invernadero hacia la atmósfera [29]. Otra ventaja de emplear fuentes renovables es que se aprovechan recursos disponibles de las zonas geográficas en que se establezcan. Una implicación, desde la perspectiva de la generación distribuida, es que las pérdidas en la transmisión se reducen debido a que la distancia desde el lugar de conversión al lugar donde consume la energía es considerablemente menor.

2. MARCO TEÓRICO

Sin embargo, se debe tener en cuenta que, debido a las fluctuaciones en la carga y el aumento en la variación de voltajes, los sistemas descentralizados se ven amenazados por la intermitencia en las fuentes de energía, por ejemplo, en el caso de la solar, eólica y marina. Esta situación en parte se deriva del hecho que la red eléctrica se diseñó bajo el concepto de generación controlable en gran escala [13].

La electricidad que se genera empleando turbinas eólicas, paneles fotovoltaicos y otras tecnologías de fuentes renovables, tienen una disponibilidad limitada debido a la fluctuación de recursos en el corto y mediano plazo. Por ejemplo, debido a condiciones temporales poco predecibles y a las diferentes estaciones. Sin embargo, el perfil de consumo energético se analiza previamente a la instauración de un sistema, para asegurar pronósticos confiables que ayuden a solucionar situaciones como la mencionada anteriormente. Por ende, se vislumbra indispensable recurrir a sistemas o dispositivos que permitan realizar un balance entre la producción y el consumo de energía [17]. Este problema se puede solucionar en distintos niveles. Una alternativa con un grado de gran alcance, es en grandes plantas de generación a las que se pueda adecuar componentes que compensen la generación diaria. Esto se lograría por medio de la interconexión de diferentes tipos de centrales (por ejemplo, de energía eólica, solar y mareomotriz, además de fuentes no variables como la geotermia, hidroenergía y biomasa) ubicadas en puntos geográficos estratégicos y conectadas a una red común de transmisión. Lo anterior permitiría solucionar situaciones en las que la demanda no considerada por los pronósticos se pueda satisfacer [46]. A un nivel local, la solución para sistemas de generación distribuida es incluir almacenamiento de energía en el lugar final del consumo. Por ejemplo, los bancos de baterías permiten almacenar la energía proveniente de sistemas fotovoltaicos [39]. Este elemento permite asegurar disponibilidad continua de electricidad basados en varios sistemas de ER permitiendo que su presencia se incremente en la matriz energética [13].

Los objetivos específicos del almacenamiento de energía se han clasificado en tres clases: calidad, suministro continuo de potencia y manejo de energía. El primer caso resuelve situaciones como estabilización del voltaje, así como en la regulación de frecuencia. Entre los dispositivos que atienden lo anterior se encuentran los capacitores, supercapacitores, almacenamiento en sistemas inductivos con superconductores y volantes de inercia. Todos estos dispositivos entregan potencia en cuestión de milisegundos. Auxilian, por ejemplo, en casos cuando hay caídas de voltaje instantáneas y cuando el suministro de potencia se interrumpe momentáneamente. La potencia entregada es generalmente menor a 1 MW. Algunas de las tecnologías para el suministro continuo de potencia son las baterías electroquímicas, baterías de flujo y celdas de combustible. La potencia entregada oscila entre 0.1 y 10 MW. El tiempo de respuesta es de aproximadamente un segundo y presentan tiempos de descarga mayores, alcanzando duraciones de descarga desde minutos hasta varias horas. El manejo de energía engloba dispositivos que permiten suministrar potencia en periodos que van desde algunas horas hasta varios días. Se emplean generalmente como soporte en grandes plantas de generación cuya capacidad supera 10 MW. Entre los sistemas que existen actualmente destacan: bombeo de agua, aire comprimido, grandes bancos de baterías y celdas de combustible

[13].

Con relación a sistemas de estabilización de potencia, los SCs se emplean en centrales de generación de ER. Un ejemplo de aplicación es un banco de SCs junto con un sistema fotovoltaico. El escenario de funcionamiento es aquel en el que existen picos inesperados en la demanda de energía eléctrica, que no puede ser compensados directamente por el arreglo de paneles fotovoltaicos. Este último no puede acoplarse a la potencia de salida dado que solo provee la potencia promedio de la carga.

Una segunda aplicación de bancos de SCs es con plantas de generación de potencia a partir de energía eólica. Éstos son requeridos para disminuir fluctuaciones de potencia y voltaje en sistemas conectados a la red eléctrica [66] Otro escenario propicio es en la instalación de parques eólicos *offshore*. Si se comparan dos casos, el primero cuando se emplean SCs y baterías electrolíticas, y el segundo considerando el uso exclusivo de bancos de baterías como sistema de respaldo, la diferencia es que el peso de la instalación sería significativamente menor. Lo que implica una gran ventaja debido a que el transporte al lugar del emplazamiento resultaría menos costoso. Aunado al hecho de que se requieren menores componentes y estructuras menos complejas en la instalación; por ejemplo, en aquéllas que auxilian para evitar daños debido a vibraciones.

2.2. Supercapacitores

Los SCs son dispositivos que auxilian en el suministro continuo y la calidad de potencia. Poseen una densidad de potencia mayor a la de los capacitores convencionales pero una densidad energética menor a las baterías (figura 2.1). Dichos dispositivos sirven como fuentes de potencia instantánea, por ejemplo, auxiliando en la estabilidad cuando el voltaje entregado por un sistema de energía renovable presenta variaciones que ocurren rápida y significativamente [18].

Con respecto a sus características, tienen buena capacidad para conducir corriente eléctrica, poseen altas eficiencias y funcionan en un amplio rango de temperaturas y voltajes. Su tiempo de vida es largo y se debe a que el mecanismo de almacenamiento es un proceso reversible, es decir, no existen interacciones atómicas o moleculares que alteren los enlaces químicos presentes. Por lo tanto se pueden completar varios cientos de miles de ciclos de carga/descarga. La eficiencia de estos dispositivos oscila entre 90 y 95 % [18]. Su rango de temperatura de operación oscila entre $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Funcionan en cualquier voltaje menor al máximo continuo de operación.

Debido a que el potencial eléctrico en las terminales es fluctuante, se requieren dispositivos de conversión de potencia DC/DC y de esta manera es posible disponer de ellos en cierta aplicación con un nivel de voltaje constante [10].

Su capacidad de almacenar energía se basa en la utilización adecuada de electrodos hechos con materiales cuya densidad de área superficial es muy alta, y de dieléctricos electrolíticos que fungen como un medio para aumentar su capacitancia en varios ordenes de magnitud, comparados con los capacitores convencionales [68].

2. MARCO TEÓRICO

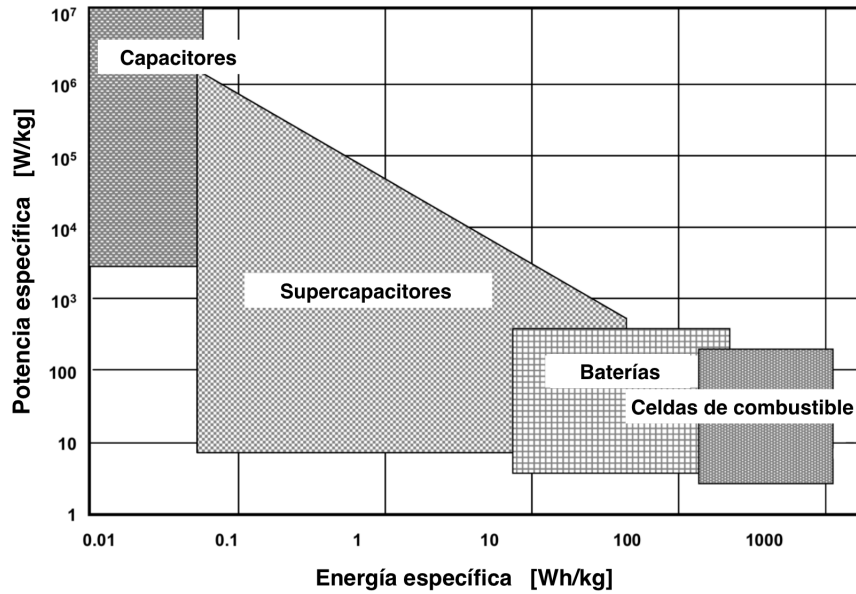


Figura 2.1: Potencia y energía específicas en tecnologías de almacenamiento de energía [18]

En la figura 2.2 se puede observar un esquema que representa la configuración típica de un SC.

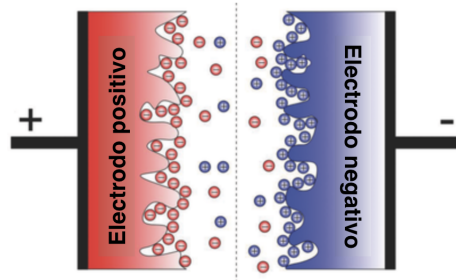


Figura 2.2: Configuración típica de un supercapacitor [6]

El valor de capacitancia propio de un condensador se puede estimar usando la ecuación 2.1

$$C = \epsilon \frac{A}{d} \quad (2.1)$$

Donde ϵ es la permitividad relativa del material dieléctrico empleado, A representa el área de la superficie en los electrodos y d es el espesor efectivo de la doble capa.

2.2.1. Tipos y mecanismos de almacenamiento

Existen tres tipos de SCs, clasificados según la forma en la que se acumula la carga eléctrica: de doble capa eléctrica, pseudocapacitores e híbridos. Se han clasificado según el tipo de almacenamiento de carga que rige su funcionamiento. A su vez, el mecanismo de almacenamiento depende de los materiales que se utilizan en los electrodos.

Los SCs de doble capa eléctrica se fabrican con electrodos constituidos por estructuras de materiales nanoporosos y presentan un área superficial mayor a $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. Dichos materiales tienen una excelente disponibilidad y bajo costo debido a que provienen de una gran variedad de materia orgánica. Los pseudocapacitores se construyen empleando electrodos hechos con materiales como polímeros conductores u óxidos metálicos. Éstos, en ocasiones se combinan con carbón poroso. Su capacitancia es mayor a los de doble capa eléctrica debido a su mecanismo de almacenamiento, en la superficie de los electrodos ocurren reacciones de óxido reducción espontáneas. Así, el número de ciclos de carga y descarga se reducen considerablemente y en algunos casos se presenta inestabilidad mecánica. En el caso de los híbridos se emplea un electrodo de doble capa eléctrica y en el otro electrodo de un pseudocapacitor [25]. En la figura 2.3 se muestra un esquema con los tipos de capacitores así como los materiales con los que se contruyen los electrodos respectivos.

El mecanismo de almacenamiento de energía en los supercapacitores de doble capa eléctrica se basa en la acumulación electrostática de iones sobre la superficie de los electrodos. Cuando éstos se polarizan ocurre una difusión de iones del electrolito hacia el electrodo de signo opuesto, es decir, los iones con carga negativa se dirigen al electrodo con carga positiva y viceversa. Así es como ocurre la condensación de iones para compensar el exceso de carga en los electrodos, esto promueve la formación de una capa sobre el material del electrodo con un espesor de algunos nanómetros, también conocida como plano de Helmholtz. Existen diversos modelos que describen el comportamiento de la doble capa eléctrica. La diferencia entre los tres modelos existentes (Helmholtz, Gouy-Chapman y Stern) radica en la distribución de los iones del electrolito con respecto a la superficie del electrodo [73].

Las características que se toman en cuenta para elegir el material de los electrodos son: conductividad eléctrica, estabilidad química en presencia del electrolito (ácido o básico), funcionamiento en altas temperaturas, resistencia a la corrosión y grandes áreas superficiales. Idealmente, entre mayor es el área por unidad de masa, la capacitancia específica es mayor. Sin embargo, algunos materiales de carbón con menores áreas superficiales resultan poseer más capacidad de almacenar carga debido a que la accesibilidad de los iones a través de las estructuras puede ser mayor por efectos de la distribución de los tamaños de poros [27].

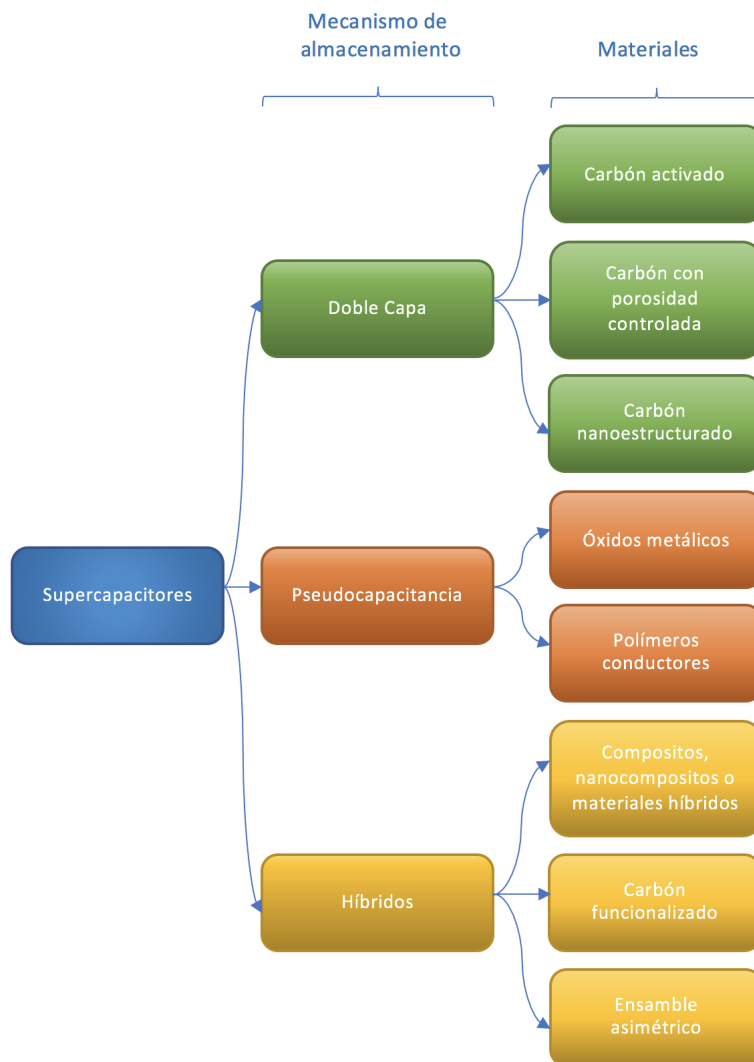


Figura 2.3: Mecanismos de almacenamiento en supercapacitores y materiales de los electrodos. Imagen modificada [23]

2.2.2. Electrodos de carbón poroso

Los electrodos de los SCs se fabrican con conductores eléctricos que se encuentran en contacto con el electrolito y permiten la acumulación de carga. Las ventajas de emplear materiales compuestos por carbón como electrodos son principalmente su alta conductividad, grandes áreas superficiales (1 a $>2000 \text{ m}^2/\text{g}$), son resistentes a fenómenos de corrosión, tienen estabilidad en altas temperaturas, se puede controlar la estructura de los poros, además de poder combinarse con otros materiales y su costo es relativamente

bajo [47]. Además, el carbón poroso no es tóxico para el medio ambiente, por lo que el manejo de residuos no resultaría ser un problema futuro [22].

Se pensaba que cuanto mayor era el área superficial específica mayor sería el valor de capacitancia, sin embargo, en la práctica se ha demostrado que no ocurre necesariamente así. La capacitancia no tiene una relación lineal con el área superficial total de las estructuras. El hecho anterior es precedido por dos fenómenos que han sido estudiados. El primero, es que la capacitancia por efectos de la doble capa formada por unidad de área es distinta dependiendo de la morfología de la estructura del carbón. El segundo fenómeno se relaciona a la densidad de potencia, que depende de la estructura de los poros, dado que controla la accesibilidad a la energía almacenada en el interior. La disposición de los poros formados es la responsable de la conductividad de los iones del electrolito [58]. Se ha observado que los valores de capacitancia específica varían independientemente con respecto a los tamaños del poro y el electrolito empleado. En general, se busca maximizar el área superficial con el menor tamaño de poro posible, asegurándose que los iones puedan acceder a ellos. Por ejemplo, en el trabajo realizado por Chimola et al. [14] se encontraron incrementos en la capacitancia cuando el tamaño de poros fue menor a 1 nm empleando electrodos con materiales derivados de carbón y titanio y un electrolito acuoso de H_2SO_4 .

La descripción de la estructura del material es fundamental para predecir la capacidad de almacenamiento de carga en la superficie. Una forma experimental de medir el área disponible se ha realizado utilizando fisisorción de moléculas de gases sobre la superficie de algún material. Debido a que las dimensiones de los microporos son menores a 2 nm, la manera clásica de realizar dicha adsorción no resulta adecuada para la superficie exterior de los microporos [58]. Por lo anterior se ha estudiado el comportamiento de la adsorción de gases en estructuras nanoporosas empleando modelos teóricos, por ejemplo, la teoría del funcional de la densidad.

La técnica más usada para generar estructuras de carbón nanoporoso es a través de procesos de pirólisis aplicados a un material precursor orgánico. El estudio de estructuras de lignina se ha proliferado actualmente, debido a que varias de sus características son favorables y atienden al almacenamiento de energía, además de su disponibilidad como recurso renovable. La selección de los precursores de estructuras de carbón, así como la temperatura a la que se lleva a cabo la pirólisis, son factores que afectan en gran medida la formación de estructuras porosas [52].

2.3. Lignina

Es un polímero orgánico abundante, compone desde 10 hasta 35 % del peso de material seco en la producción global de producción de biomasa basada en compuestos de lignocelulosa [5]. Es el mayor componente de las paredes celulares de las plantas, provee rigidez estructural y mecánica. Se encuentra localizado entre moléculas de celulosa, hemicelulosa y pectina [53]. También funge como conductor de agua y nutrientes a través del tallo de la mayoría de las plantas vasculares. Sirve como agente inhibidor

2. MARCO TEÓRICO

de degradación química, enzimática y microbiana [12].

Las moléculas de lignina se han estudiado por algunas décadas, sin embargo, aún hace falta estudiar mecanismos para poder sintetizarla y tener una comprensión exhaustiva sobre su composición estructural. Dicho conocimiento podrá extenderse para diversas aplicaciones, por ejemplo, para producción de biocombustibles, una vez que se expliquen los procesos de degradación. Otro uso es en su forma como carbón poroso, que permita adsorber iones en los electrodos de un SC.

Las propiedades físicas y químicas de los carbones activados, que también se derivan de la modificación de estructuras iniciales de lignina, están directamente relacionados a sus nanoestructuras. Estas últimas se definen como arreglos espaciales de capas de grafeno en escalas nanométricas. El estudio de los materiales precursores de donde se deriva la lignina, así como su tratamiento, son cruciales para predecir sus propiedades. Se ha estudiado su rigidez mecánica, coeficiente de expansión térmica y propiedades eléctricas [59].

2.3.1. Composición química

La lignina se forma por medio de un proceso de polimerización en presencia de enzimas y se compone principalmente de tres unidades fenil-propanomonoméricas básica, también conocidas como monolignoles: alcohol p-coumarílico, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico. Una vez que se añaden a las macromoléculas de lignina dichas unidades se transforman en p-hidroxifenil, guaicil y siringil (véase figura ??).

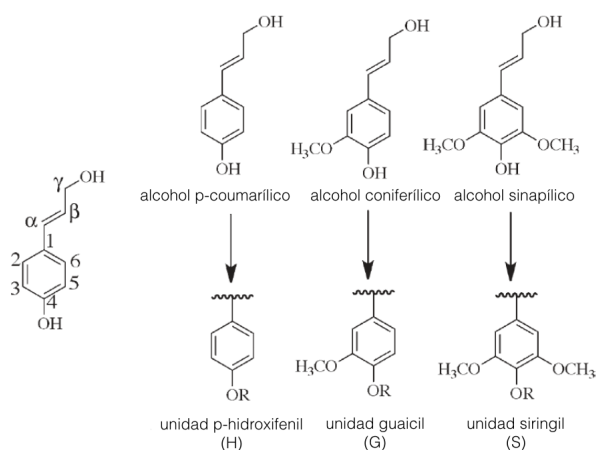


Figura 2.4: Unidades precursoras y alteración en la formación de lignina. Imagen modificada [61]

Las unidades que conforman la lignina se crean en el citoplasma de las células por medio de reacciones de desaminación, hidroxilación, reducción y metilación gracias a

la presencia de diversas enzimas [11]. La diversidad de posibles arreglos hacen que las estructuras resultantes sean grandes y estables por lo que no se degrada tan fácilmente a altas temperaturas [62]. En la tabla 2.1 se muestra la composición en porcentaje de lignina. La clasificación por tipo de planta se ha dividido en tres clases, dependiendo la naturaleza de la materia orgánica de donde provienen: maderas suaves, duras y hierbas. Dicha clasificación se basa en la composición y proporción de unidades estructurales.

Tabla 2.1: Porcentaje de monolignoles de lignina en distintas plantas [11]

Tipo de planta	Cumarol (%)	Coniferol (%)	Sinapol (%)
Coníferas (maderas suaves)	<5	>95	0
Eucotiledoneas (maderas duras)	0-8	25-50	45-75
Monocotiledoneas (hierbas)	5-35	35-80	20-55

Las maderas suaves se han investigado con mayor detalle debido a que más del 95 % de su composición son unidades de alcohol coniferílico, lo que disminuye el nivel de complejidad para el análisis del contenido de lignina. Las maderas duras y hierbas se constituyen de una gama amplia de combinaciones de unidades básicas. La formación y proporción presente en la lignina depende de la especie de la planta, su tiempo de vida, tipo de celda y tejido del que se compone. La forma de enlace entre átomos de carbono y oxígeno de diferentes unidades también difiere dependiendo los factores mencionados anteriormente. Los enlaces más comunes son los éter β -O-4. Sin embargo, en lignina natural también se encuentran enlaces de tipo β - β , β -5, β -1 y 5-5. En la figura 2.5 se muestra una representación de algunas uniones entre las unidades precursoras [54].

2. MARCO TEÓRICO

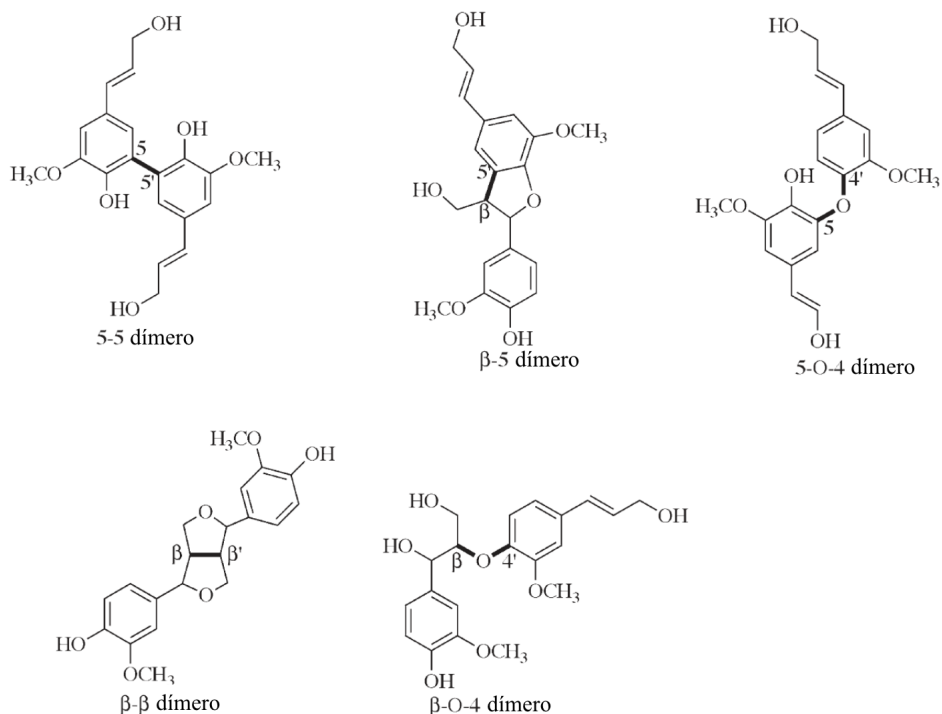


Figura 2.5: Algunos enlaces típicos en estructuras de lignina. Imagen modificada [54]

Los enlaces éter β -O-4 y β - β usualmente se encuentran en cadenas lineales de polímeros de lignina. Mientras que existen otros enlaces que propician la ramificación de cadenas, como el α -O-4 o el 5-O-4.

2.3.2. Pirólisis y activación de carbón

La pirólisis es una reacción termoquímica que se efectúa en una atmósfera carente de oxígeno, las condiciones del proceso se controlan para maximizar la generación de líquidos, sólidos o gases. En todos los casos, la biomasa sufre una degradación térmica por reacciones primarias, emitiendo gases y vapores que se pueden ser condensados. Estos últimos también pueden experimentar reacciones subsecuentes de rompimiento o repolimerización.

Por las condiciones propias de un proceso de pirólisis, ésta se ha clasificado en rápida y lenta.

La pirólisis rápida se caracteriza por emplear tasas de calentamiento y enfriamiento rápidas (por ejemplo, >1000 °C/s). La temperatura máxima a la que se llega puede ser entre 450 y 600 °C, aunque puede ser mayor, y los tiempos de residencia son cortos [7]. Por otro lado, la pirólisis lenta propicia una degradación térmica a una tasa menor que la anterior. Se ha empleado para la producción de carbón a partir de distintos tipos de biomasa. Las rampas de calentamiento y enfriamiento son menores que en la

pirólisis rápida y las temperaturas máximas alcanzadas suelen oscilar entre 300 y 750 °C, aunque pueden ser mayores. El tiempo de residencia en la pirólisis lenta oscila en el rango de varios minutos a horas [72].

El tratamiento térmico de la lignina se ha estudiado ampliamente para la producción de biocombustibles y químicos, así como para materiales sólidos, como fibras de carbón y carbón activado, puesto que poseen un alto contenido de carbón. El carbón activado que proviene de estructuras pirolizadas de lignina, es un material que sirve para la producción de electrodos para SCs y en la fabricación de ánodos para baterías de iones de sodio [37].

Bajo condiciones apropiadas en la experimentación, se ha reportado que es posible obtener estructuras de carbón activado con un área superficial superior a 2000 m²/g y un volumen de poro de aproximadamente 1 cm³/g [61]. Las propiedades físicas y químicas de los carbones activados y fibras de carbón son altamente dependientes de sus nanoestructuras [74]. Por lo que se requiere realizar estudios a nivel atómico y molecular que permitan describir características involucradas en cierto tipo de aplicaciones.

Se han realizado simulaciones de dinámica molecular sobre procesos similares a la pirólisis de lignina. Éstos han ayudado a comprender la formación de las macromoléculas formadas a partir de los tres precursores y otros modelos [1]. Los cálculos respectivos usualmente requieren establecer previamente un balance entre el nivel de precisión requerido y el costo computacional, ya que son procesos que demandan manejo y procesamiento de grandes cantidades de datos [54].

2.4. Dinámica molecular

Existen fenómenos que ocurren a nivel atómico y molecular cuya descripción es muy compleja. Desde hace algunas décadas se han desarrollado ramas de la ciencia basadas en química teórica y experimental, así como de la física clásica y cuántica. Estas nuevas disciplinas involucran también a las ciencias de la computación, cuya inclusión en la década de 1960, dio lugar a una evolución de la química teórica a la computacional [67].

Se han desarrollado algoritmos que permiten realizar simulaciones de reacciones químicas y otros procesos basados en modelos teóricos, mismos que permiten analizar los fenómenos que ocurren a nivel molecular y atómico. Estos procesos se realizan en unidades de cómputo constituidas por un gran número de procesadores para realizar cálculos en el menor tiempo posible. Dado que éstos conllevan un gran número de operaciones, cada programa y sistema que se desea emplear tiende a ser optimizado y simplificado sin comprometer la naturaleza del sistema para obtener resultados sean válidos.

El uso de la química computacional se extiende en diversas áreas como la biología molecular, farmacología, química orgánica e inorgánica, entre otras. Una ventaja de realizar análisis teórico computacional es que las simulaciones no dependen de las condiciones físicas del ambiente. Por lo que se evita experimentar en entornos que pudieran implicar posibles riesgos. Además, el costo de realizar experimentos se reduce conside-

rablemente ya que no se emplean materiales ni mecanismos especializados. El equipo empleado consiste en al menos un ordenador y un conjunto de procesadores.

Las moléculas son objetos lo suficientemente pequeños que requieren ser analizadas por medio de las leyes de la mecánica cuántica. Sin embargo, bajo ciertas condiciones es posible realizar una buena aproximación con mecánica clásica, lo cual representa una ventaja al tener un menor costo computacional. Esta aproximación se basa en el método de uso de potenciales o campos de fuerza y se denomina dinámica molecular [57]. Un aspecto característico es el hecho de que la simulación debe ser lo suficientemente simple para ser evaluada rápidamente, pero al mismo tiempo debe reproducir detalladamente las propiedades que son de interés.

Los principios de dinámica molecular se emplean para calcular trayectorias de n partículas, siguiendo las ecuaciones de la mecánica clásica descrita por las leyes de movimiento de Newton y relacionándose con los efectos del campo de fuerzas en el sistema. De esta forma, se pretende encontrar la posición y velocidad de las partículas en determinado instante, por medio de la solución de la ecuación 2.2.

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{f}_i = - \frac{\delta}{\delta \mathbf{r}_i} U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_n) \quad (2.2)$$

De lado derecho de la ecuación, U describe el potencial que depende de la posición de todos los átomos involucrados. Dado que se trata de una ecuación no lineal de segundo orden se debe resolver numéricamente utilizando un algoritmo de integración adecuado.

Existen tres partes imprescindibles para realizar una simulación de dinámica molecular: establecer condiciones iniciales, de frontera y evaluar las fuerzas presentes. Las condiciones iniciales son las posiciones y velocidades predefinidas. Usualmente se construyen superceldas obtenidas por la multiplicación de celdas unitarias ordenadas de una manera propicia. En el caso de estructuras desordenadas se pueden generar posiciones aleatorias, primero creando un arreglo cristalino y después modificando aleatoriamente el sistema por medio del aumento de temperatura. Las velocidades iniciales se asignan a las partículas partiendo de una distribución de Maxwell, cuya media se localiza en la temperatura deseada. Después se ajustan para minimizar el momento angular y equilibrar el centro de masa del sistema.

Las condiciones de frontera periódicas son características de sistemas que se simulan con el objetivo de estudiar las propiedades internas de un material o sistema de partículas. Por ejemplo, en una celda cúbica casi la mitad de los átomos se encuentran en las caras superficiales y por lo tanto las propiedades que se estudien serán afectadas en gran medida. De esta forma se pretende que al colocar celdas replicadas alrededor de una celda los efectos causados por la exposición a la superficie disminuyan [2], entonces los n átomos dentro de la celda unitaria son considerados explícitamente y tan pronto como uno de estos abandona la celda aparece un átomo idéntico en el lado opuesto con el fin de reemplazarlo.

En la mayoría de las simulaciones, el cálculo de las fuerzas es el proceso que lleva más tiempo para completarse [28]. El aporte de energía sobre una partícula se ejerce prin-

principalmente por los átomos cercanos a ésta, pero también se contemplan las fuerzas de largo alcance como las de repulsión-atracción y electrostáticas.

2.4.0.1. Potenciales y algoritmo de integración

Los potenciales son campos de fuerzas que se construyen con una base empírica y teórica. Una aproximación empleada para su construcción consiste en que los electrones forman parte del átomo efectivo, a diferencia de los métodos que emplean mecánica cuántica donde su tratamiento es explícito. El objetivo de los potenciales es describir en términos de la mecánica clásica los efectos cuánticos para acelerar el proceso de las simulaciones. Así, es posible tratar con sistemas que cuentan con hasta algunos cientos de miles de partículas a un costo computacional relativamente bajo. La expresión matemática de un potencial aproxima la dependencia de la energía de un sistema con respecto a la disposición espacial de las partículas. Los términos que la conforman provienen de la energía potencial entre las partículas y otros parámetros analíticos. Estos últimos, se obtienen de cálculos cuánticos semi-empíricos, *ab initio*, o como se mencionó antes, ajustando resultados de la experimentación (difracción de rayos X, de neutrones, radiación infrarroja, etc.).

Las moléculas se definen como un arreglo de átomos que permanecen unidos debido a fuerzas elásticas armónicas, el potencial verdadero se reemplaza por un modelo simplificado mismo debe ser evaluado con anterioridad. Dado que un sistema presenta propiedades específicas se han creado varios potenciales que responden a cada uno de ellos. La expresión típica de un potencial contiene los términos de la ecuación 2.3 [26].

$$U = \sum_{\text{enlaces}} \frac{1}{2} K_r (r - r_0)^2 + \sum_{\text{ángulos}} \frac{1}{2} K_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{\text{diedros}} \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\phi - \gamma)] + \sum_{\text{impropios}} V_{imp} + \sum_{LJ} 4\epsilon_{ij} \left[\frac{\sigma_{ij}^{12}}{r_{ij}^{12}} - \frac{\sigma_{ij}^6}{r_{ij}^6} \right] + \sum_{\text{elec}} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.3)$$

Los términos de la ecuación anterior pueden ser clasificados en dos tipos, los que representan fuerzas intramoleculares (primeros cuatro términos) y los que describen interacciones de largo alcance (últimos dos términos). Las fuerzas intramoleculares son aquellas que experimentan los átomos que forman a las moléculas, es decir, las contribuciones locales de la energía total. Ésta última se compone del estiramiento de los enlaces, doblamiento de los ángulos y torsiones diedros e impropias. El estiramiento de los enlaces se representa comúnmente por una función armónica que describe la longitud de enlaces. El valor inicial r_0 se puede obtener de la difracción experimental de rayos X, y la constante k_b por medio de difracción infrarroja o por espectroscopia de Raman. Una de las limitantes al usar dinámica molecular es que cuando se emplean funciones armónicas no es posible analizar procesos químicos puesto que los enlaces no se pueden romper. La energía potencial del doblamiento de los enlaces también es una función armónica, aunque en algunos casos se emplean potenciales trigonométricos. El

2. MARCO TEÓRICO

estiramiento de los enlaces y el doblamiento de los ángulos son fenómenos que tienen movimientos con frecuencias altas. Cuando las propiedades derivadas de ambos no son de interés, se suele cambiarlos por aproximaciones rígidas. Por otro lado, el movimiento debido a torsiones es por varios cientos de veces mayor que los anteriores y por lo tanto su comportamiento es analizado con mayor detalle. Midiendo el grado de rotación de los ángulos diedros se puede analizar la estructura local de una macromolécula y también la estabilidad molecular relativa conforme a otras disposiciones moleculares. Igualmente, los parámetros relacionados a la torsión de una molécula son generalmente obtenidos experimentalmente y con cálculos *ab initio*. El último término de la ecuación correspondiente a las fuerzas intramoleculares, es el de los planos impropios; describe el grado en que, por ejemplo, grupos como carbonos híbridos sp^2 en anillos aromáticos u otros grupos fuera de los planos principales incrementan la energía del sistema.

Con respecto a las fuerzas de largo alcance, las fuerzas de Van der Waals se originan debido al balance entre fuerzas de repulsión y atracción entre dos átomos (quinto término de la ecuación 2.3). El fenómeno de repulsión ocurre cuando dos nubes de electrones de ambos átomos se traslapan. La atracción se puede deber a la interacción de dipolos inducidos. El potencial de Lennard-Jones es el más empleado para describir dichas interacciones. Las interacciones eléctricas se describen asignando cargas parciales a cada partícula y posteriormente se utiliza la ley de Coulomb. Estas cargas parciales se determinan siguiendo cálculos *ab initio*, de los que se obtiene el potencial mecánico cuántico. El procedimiento anterior es el más común, aunque también se emplean otros métodos. Usualmente las cargas parciales solo se aplican a los sitios donde se encuentran los átomos para reducir el costo computacional de las simulaciones. Las fuerzas de largo alcance actúan en cualquier par de átomos que pertenezcan a diferentes moléculas, pero también sobre átomos que disten considerablemente el uno del otro en una misma molécula, o cuando el número de enlaces entre dos átomos sea mayor a tres. Lo anterior con el fin de evitar problemas de movimientos súbitos y muy intensos de partículas, debido a que en distancias cortas el potencial de repulsión se incrementa considerablemente.

Existen varios potenciales que comenzaron a desarrollarse a partir de 1960 y se empleaban para tratar moléculas orgánicas sencillas, pero con el paso del tiempo se modificaron y comenzaron a usarse para sistemas más complejos, algunos de esos son vigentes en la actualidad. Los potenciales que emplean los términos de la ecuación 2.3 se denominan de primera generación o primera clase. Si se añaden términos que describen fluctuaciones en la magnitud de la carga, polarización electrónica y dipolos inducidos asociados a átomos polarizados, se denominan potenciales de segunda generación o clase.

Una vez obtenidas las fuerzas en el sistema se procede a resolver la ecuación 2.3 numéricamente. En primer lugar, se necesita que la trayectoria sea diferenciada y los resultados se obtengan en valores discretos. Posteriormente se utiliza el algoritmo integrador para realizar las operaciones en el número de pasos que se determinó con anterioridad. Así se obtendrán las posiciones y velocidades de los átomos en el tiempo $t + \Delta t_0$. El principio de los algoritmos integradores es utilizar diferencias finitas. Se selecciona el

método más conveniente dependiendo la precisión requerida y la disponibilidad del equipo de cómputo para que los cálculos se realicen en un tiempo aceptable [26]. Las características requeridas para elegir el algoritmo de integración son las siguientes:

- Cálculo eficiente de fuerzas, debido a que es lo que toma más tiempo. Si se necesitan más de dos ciclos para efectuar el cálculo en un intervalo de tiempo entonces el proceso será lento.
- Estabilidad, en el caso que los intervalos de tiempo son largos.
- Precisión en los resultados.
- Asegurar la conservación de energía y momento.
- Reversibilidad temporal.

Los algoritmos más utilizados son el de Verlet, velocity Verlet y el de Beeman [28]. Los tres, son estables y reversibles en el tiempo. Otros algoritmos utilizados son del tipo predictor-corrector, empero, no son capaces de reproducir los mismos resultados si se analizan en la dirección opuesta de tiempo.

La duración de los intervalos de tiempo en los que se realizan los cálculos es un parámetro importante puesto que la precisión se ve directamente involucrada. Si los intervalos de tiempo son muy pequeños, el tiempo total de la simulación será mayor. En contraste, si los pasos se alargan entonces la energía del sistema puede tener fluctuaciones considerables que comprometan la validación de los resultados al final de la trayectoria. Una recomendación es que la diferencia de tiempo entre cada cálculo sea de 1 fs [26].

2.4.0.2. Potencial de Tersoff

El potencial de Jerry Tersoff resuelve problemas que existían en modelos de potenciales empíricos, mismos que se usaban en sistemas donde los enlaces covalentes son mayoritarios. Los primeros trabajos se relacionaron con la descripción de enlaces existentes en estructuras de silicio. Sin embargo, existe evidencia de que este potencial también es aplicable a otros sistemas con enlaces covalentes, como en carbón amorfo [63].

Las bases del potencial de Tersoff, recaen sobre la idea de que el espacio circundante de una partícula afectan el orden de sus enlaces. Por ejemplo, un átomo cuyo número de coordinación es elevado tendrá enlaces más débiles que otro con un número de coordinación menor. Lo anterior es una característica que permite estabilizar estructuras con bajos números de coordinación atómicos. Al modificar un potencial (*i.e.* el potencial de pares de Morse) incluyendo la descripción anterior, se solucionaron los problemas que existían en sistemas covalentes sin comprometer el costo computacional[64]. De tal forma que el potencial de Tersoff es capaz de describir la formación de anillos de varios átomos de carbón, a pesar de ser un potencial no reactivo.

Los parámetros elegidos para cada sistema dependen de las propiedades de los elementos que lo constituyen. El potencial de Tersoff es una aproximación simple y adecuada para las estructuras formadas por carbón. Se han comprobado resultados confiables de propiedades con buena precisión en estructuras tipo diamante, grafito y carbón amorfo. En diversas publicaciones se encuentra la descripción de potenciales en los que se incluyen parámetros para sistemas compuestos únicamente por átomos de carbón [63].

2.4.1. Procedimiento general para simulaciones

El procedimiento seguido para simular un determinado sistema es variable dependiendo de sus características particulares. Sin embargo, existen cuatro fases imprescindibles para ejecutar una simulación, mismas que se describen a continuación.

1. Inicializar el sistema. La primera etapa de la simulación consiste en determinar las características que conforman el sistema: la configuración espacial de los átomos, haber seleccionado el potencial adecuado, cómo tratar las interacciones electrostáticas, elegir el algoritmo de integración, establecer los intervalos de tiempo entre cada paso de simulación y determinar el tipo de arreglo (número constante o variable de partículas, volumen, presión o temperatura). El tamaño del sistema debe ser adecuado para poder analizar a detalles las propiedades, ya sea, internas o superficiales.
2. Equilibrio. Esta etapa sirve para verificar que existe un estado de equilibrio por medio de un proceso a temperatura y otro a presión constante. Ésto se lleva a cabo, por ejemplo, cuando las condiciones iniciales establecidas por el usuario no representan una configuración realista, como por ejemplo en sistemas amorfos o líquidos. En algunos casos, las partículas se colocan en orden aleatorio y, por ejemplo, un par de átomos pueden tener tal proximidad que experimenten energías de repulsión muy altas, dando como resultado desplazamientos y choques que alteren demasiado el sistema.
3. Producción. Los resultados de equilibrar el sistema son el punto de partida para comenzar la producción. En esta etapa se asignan diferentes velocidades a las partículas (generadas con base a la distribución de Maxwell-Boltzman) correspondientes a la temperatura establecida por el usuario. Se deben determinar la duración del proceso, dependiendo de las propiedades que se analizaran; y el tiempo de producción debe ser lo suficientemente largo para que se cumpla la hipótesis de ergodicidad, la cual establece la equipartición de probabilidad sobre todos los estados posibles en periodos largos de tiempo. No todos los sistemas son ergódicos; por ejemplo, un sistema cristalino en el cual sus átomos tienden a permanecer en una determinada posición debido a su estabilidad.
4. Análisis. Los resultados de la simulación de trayectorias son las posiciones atómicas y velocidades de las partículas como función del tiempo. Así cualquier pro-

propiedad de mecánica estadística se puede expresar en términos de las variables calculadas. Las propiedades que se pueden calcular se dividen en tres clases: termodinámicas, estructurales y dinámicas.

2.5. Códigos libres para simulación de dinámica molecular

Esta sección abarca la descripción de un código desarrollado para realizar simulaciones de dinámica molecular. Específicamente se puntualizan características de LAMMPS (por su nombre en inglés Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) que es un software distribuido libremente y se emplea tanto a nivel académico como industrial debido a su versatilidad y disponibilidad.

2.5.1. LAMMPS

Es un código de dinámica clásica molecular que permite modelar sistemas de partículas: arreglos de átomos, polímeros, metales, materiales granulares, partículas puntuales dipolares y combinaciones entre los anteriores. Se puede ejecutar en equipos de cómputo capaces de compilar en lenguaje C++. Su programación consiste en realizar cálculos que responden a las ecuaciones de movimiento de Newton para átomos, moléculas y partículas macroscópicas que tienen interacción de corto y largo alcance.

El software es de código abierto y fue lanzado por primera vez en el año 2004. De esta forma se pretende que sus usuarios puedan realizar implementaciones o mejoras según su conveniencia, como incluir nuevos potenciales, tipos de átomos o condiciones periódicas [49]. Los potenciales incluidos en LAMMPS son los de interacciones de pares de partículas como Lennard-Jones, Buckingham, Morse, etc. Para realizar cálculos con potenciales de partículas con carga se emplean potenciales de fuerzas de Coulomb, y dipolos puntuales. En sistemas que consisten en un gran número de partículas usualmente se utilizan el potencial de Tersoff, ReaxFF, COMB, REBO, etc.

Las interacciones en los enlaces se llevan a cabo utilizando potenciales armónicos, no lineales, de segunda clase, etc. Los potenciales para movimientos de ángulos empleados son armónicos: CHARMM, multiarmónicos, de hélice, OPLS, etc. Para simular múltiples moléculas de agua, usada generalmente como solvente, se emplean los potenciales TIP3P, TIP4P y SPC. En adición, LAMMPS puede utilizarse con potenciales híbridos de los ya descritos y con superposiciones de potenciales de pares múltiples.

Para definir las partículas del sistema se pueden extraer datos almacenados previamente en archivos de coordenadas de partículas. Se pueden crear átomos en una o más redes, borrar grupos geométricos o lógicos de átomos (como espacios vacíos), replicar y mover varias veces átomos existentes. Es posible realizar simulaciones de ensambles en dos y tres dimensiones en dominios ortogonales y no ortogonales. En general los ensambles deben tener el mismo número de partículas a lo largo de la simulación, característica del ensamble canónico, sin embargo es posible insertar o remover átomos, como el caso del ensamble gran canónico.

2.6. Software libre para análisis de simulaciones

De igual forma que para simulaciones, existe software libre para hacer análisis estructural y de otros parámetros descriptivos en sistemas amorfos. En esta sección se describen dos de ellos: ISAACS (por sus siglas en inglés Interactive Structure Analysis for Amorphous and Crystalline Systems) y Zeo++.

2.6.1. ISAACS

Es un software creado para realizar análisis estructural de modelos tridimensionales de sistemas cristalinos y amorfos generados a partir de simulaciones computacionales. Las características estructurales que se pueden obtener son: función de distribución radial (FDR), factores de estructura y dispersión de rayos X o neutrones, números de coordinación, ángulos de enlace, estadísticas de anillos, entre otras [36].

El programa se puede configurar según los requerimientos del sistema. Así, se permite al usuario introducir características como la composición física y química de cada especie de átomo presente en el sistema, el tamaño de la caja de simulación, el tipo de coordenadas atómica empleadas y la descripción de los enlaces entre átomos.

2.6.1.1. Función de distribución radial

Se conoce también como función de correlación de pares y usualmente se denota como $g(r)$. Es una descripción de la probabilidad de encontrar una partícula alrededor de un punto específico dentro de la región delimitada por r y $r + dr$, donde r es la distancia a dicho punto y dr es un incremento infinitesimal (véase figura 2.6). Si el espacio se divide en valores discretos que corresponden a cascarones esféricos, cada uno de ellos con espesor dr , se puede calcular el número de átomos dentro de r y $r + dr$ conforme la ecuación 2.4.

$$dn(r) = \frac{N}{V}g(r)4\pi r dr \quad (2.4)$$

De la ecuación anterior el cociente N/V representa el número de átomos dentro por unidad de volumen, $g(r)$ representa la función de distribución radial y r es la distancia a las partículas.

ISAACS permite encontrar la FDR por medio de dos métodos. Sin embargo el utilizado en los cálculos de este trabajo se basa en realizar cálculos en el espacio real estándar, que se utiliza comúnmente para analizar modelos tridimensionales [36].

La FDR depende en gran medida del estado de agregación de la materia. En los tres casos (sólido, líquido y gas), dicha función tiene valores cercanos a cero en distancias muy próximas al punto de referencia, esto se debe a que las fuerzas de repulsión son intensas cuando partículas se encuentran muy cerca. En un sólido, tiene varios máximos siempre y cuando el material tenga cierto orden, por ejemplo, en un cristal. En los gases tiene solamente un pico que representa la única probabilidad máxima a la que

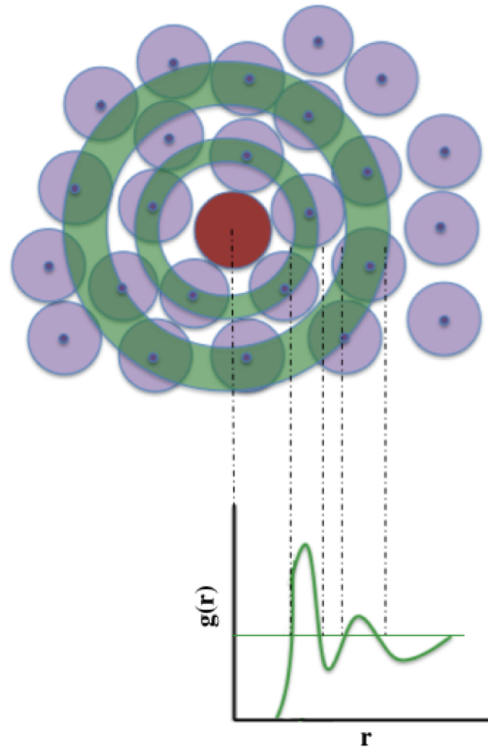


Figura 2.6: Interpretación de la función de distribución radial. Imagen modificada [69]

se encontrarán más átomos y conforme se incrementa la distancia la función tiende a un valor constante. En un líquido o en un material amorfo la FDR tiene la forma intermedia entre un sólido y un gas; un máximo a distancias relativamente cortas al átomo de referencia, seguido de un decaimiento oscilatorio con picos de menor magnitud que tienden hacia un valor constante en distancias mayores, hecho que se interpreta como falta de orden en el largo alcance.

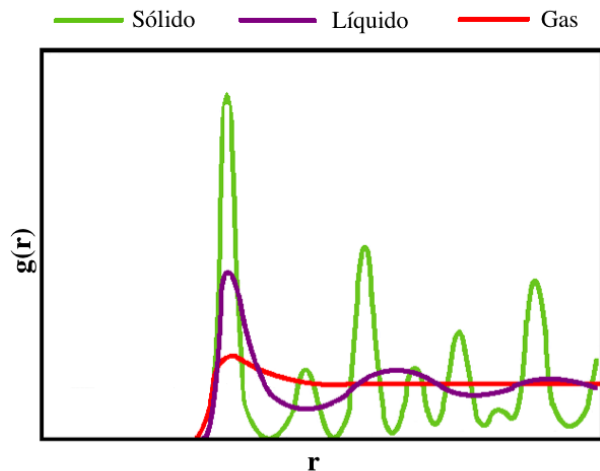


Figura 2.7: Bosquejo de FDRs para tres estados de agregación. Imagen modificada [70]

Dicha función se mide experimentalmente utilizando difracción de rayos X o de neutrones. El arreglo de átomos en cierto material determina el patrón de difracción y se visualiza como una proyección con determinada intensidad y amplitud. En los sólidos cristalinos, dichas proyecciones son muy definidas y brillantes. En sólidos amorfos y líquidos existen regiones con intensidades bajas y altas pero no bien definidas. El factor de estructura se relaciona con las estructuras en el espacio real a través de la transformada de Fourier de $g(r)$.

2.6.1.2. Factor de estructura y difracción de rayos X

Los modelos estáticos de factores de estructura $S(q)$ se pueden comparar con datos obtenidos experimentalmente. El factor de estructura es una función que representa la dispersión de un haz incidente de radiación debido a la presencia de partículas. Permite interpretar patrones de interferencia obtenidos por difracción de rayos X [36].

Teóricamente el factor de estructura estático es la transformada de Fourier del promedio de la distancia entre pares de átomos o partículas de cierto arreglo. Teniendo las posiciones en el espacio de N partículas, se puede calcular el promedio de la distancia entre todos los posibles pares. Siendo $N(N - 1)/2$ el número de pares del sistema. Los resultados anteriores se pueden representar en forma de histograma, dando lugar a la función de correlación de pares. La transformada de Fourier de dicha función es una representación en el dominio de la frecuencia, el denominado factor de estructura estático. La expresión 2.5 se emplea para el cálculo matemático, b_j y r_j son la longitud de dispersión y la posición del átomo j , respectivamente. N representa el número total de átomos en el sistema y q es el vector de onda.

$$S(q) = \sum_{j,k} b_j b_k \langle e^{iq(r_j - r_k)} \rangle \quad (2.5)$$

Para considerar el promedio de los experimentos de difracción, se requiere sumar todas las orientaciones posibles del vector de onda q , comparado con el que existe entre dos átomos j y k . Como se mencionó antes, el factor de estructura es una representación de la dispersión de rayos X (cuya longitud de onda es de aproximadamente 10 Å); no son perceptibles por el ojo humano y son capaces de atravesar cuerpos opacos. El fenómeno que produce la generación de rayos X es la desaceleración de electrones encontrados en las nubes electrónicas de los átomos. La energía que poseen se encuentra entre la de radiación ultravioleta y los rayos gamma [42]. Una forma experimental para emitirlos ocurre a través de la desaceleración de electrones del material que se debe a choque de un haz, con energía muy alta, contra un blanco metálico.

2.6.1.3. Estadística de anillos

El estudio de las características topológicas de materiales conformados por redes, se basa usualmente en la teoría de los grafos. En esta teoría se emplea el término nodo refiriéndose a partículas, en especial a los átomos. Mientras que los enlaces interatómicos se describen mediante aristas o arcos [19]. La unión de dos partículas en un anillo se determina por medio del estudio de la distancia en la distribución radial; por ejemplo, cuando la separación entre dos átomos es mayor a la longitud de corte de $g(r)$ no existe enlace. En el caso contrario, las partículas se encuentran unidas y pueden formar anillos.

Un camino se define como una serie de nodos y enlaces secuencialmente conectados sin que éstos se traslapen. Un anillo se define como un camino cerrado. Todos los nodos de una red se ven involucrados en una gran cantidad de anillos. Cada anillo se caracteriza por su tamaño y se puede clasificar en base a relaciones entre los nodos y enlaces que lo constituyen. El tamaño de los anillos equivale al número total de nodos en un anillo.

Los anillos de King, son una descripción propuesta por Shirley V. King en la que se define un anillo como el camino más corto entre dos vecinos que se encuentran alrededor de un nodo determinado [35]. La estadística del número de anillos $Rc(n)$, de n nodos por número total de átomos, se puede comprender a partir de observar las uniones formadas entre las partículas de la figura 2.8. El conteo de anillos correspondiente al sistema de la misma figura se observa en la tabla 2.2.

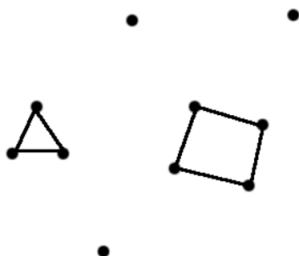


Figura 2.8: Ejemplo de conteo de anillos en un sistema de 10 partículas [36]

$Rc(n)$ representa el número de anillos de tamaño n que se encuentran dentro de la caja de simulación, dividido por el número total de átomos o nodos N .

Tabla 2.2: Conteo de estadística de anillos [36]

Tamaño n del anillo	$Rc(n)$
3	1/10
4	1/10

Teóricamente se puede estimar el tamaño máximo de un anillo en una red, así como el número de anillos con diferentes tamaños.

2.6.2. Zeo++

Es un software de distribución libre que se desarrolló para realizar cálculos referentes a características propias de materiales porosos. Inicialmente se creó para estudiar estructuras cristalinas de zeolitas, sin embargo, con el transcurso de los años su uso se extendió para otros materiales porosos. El programa se escribió para realizar descomposiciones de Voronoi, con el objetivo de realizar la descripción del espacio vacío accesible, y no accesible, mismos que se relacionan directamente con el área superficial y volumen disponibles. Esa descomposición consiste en la generación de n celdas de forma poliédrica que rodean las partículas del sistema, y corresponden al N número de átomos. Las caras de una celda son planos que equidistan de dos puntos que las comparten. Las aristas de tres celdas convergen en una misma línea y la distancia hacia tres partículas es la igual. Los vértices de la celda, o nodos de Voronoi, equidistan de las partículas circundantes a éstos (generalmente cuatro). Dichos nodos y aristas conforman la red de Voronoi, con la cual se hace la descripción del espacio vacío alrededor de los átomos. La determinación de la disponibilidad de los nodos en la red (para cierto tamaño de la partícula de prueba) se lleva a cabo a partir de un algoritmo de integración de Montecarlo. El método empleado para dicha integración analiza puntos sobre

esferas centradas en los átomos, cuyo radio es igual a la suma del radio del átomo más el de la partícula de prueba [71].

2.6.2.1. Área superficial y volumen disponibles

El primer paso para determinar el Área Superficial Disponible (ASD) es realizar teselaciones de Voronoi para un grupo de esferas cuyos centros son los átomos. Después se determina la accesibilidad de cada nodo de la red para una partícula de prueba de radio cero. El siguiente paso es realizar un muestreo de puntos aleatorios sobre las esferas, que corresponden al espacio ocupado por los átomos dentro o fuera de las celdas poliédricas de la red. Después se determina si un punto se ubica dentro del espacio ocupado por dos celdas. En caso afirmativo, el punto se encuentra en una región no accesible. En caso contrario se localiza en qué esfera está, y se hace un trazo entre uno de los nodos y el mismo punto para determinar si éste se encuentra sobre la superficie de la esfera centrada en el átomo; así se deduce que el punto es una contribución al área accesible para la partícula de muestra. El área superficial disponible de cada átomo es el producto de la fracción de puntos disponibles y el área superficial de la esfera. La contribución del área superficial de todos los átomos disponibles se suma resultando en el área superficial total.

Para el cálculo del Volumen Disponible (VD), se realiza un cambio en el procedimiento descrito antes: los puntos de muestreo se distribuyen aleatoriamente a través de toda la caja de simulación. Si la distancia entre un punto y la superficie de un átomo es mayor al radio de la partícula de prueba, entonces no se traslapan y el punto se encuentra disponible para ser ocupado. El volumen vacío disponible es el producto de la fracción de puntos viables por el volumen total de la celda.

Capítulo 3

Metodología

En este capítulo se describen los aspectos considerados en las simulaciones analizadas realizadas por Mejía-Mendoza [41], así como el procedimiento seguido para realizar el estudio teórico de las estructuras.

En la primera sección del capítulo se encuentran los detalles sobre los precursores de lignina que se seleccionaron. También se incluye información sobre el arreglo de dichos polímeros para la creación de las superceldas, mismas que son el punto de partida para realizar las simulaciones. La sección finaliza con las condiciones elegidas para completar el proceso de simulación hasta llegar al equilibrio, y consecuentemente a la obtención de las posiciones finales de los átomos.

La segunda parte del capítulo abarca el procedimiento seguido para ejecutar el análisis de las estructuras nanoporosas de carbón. Se adjuntan los parámetros involucrados para estimar el área y volumen disponible, además de las tres características estructurales: FDR, factor de estructura y estadística de anillos.

3.1. Descripción de la simulación

3.1.1. Polímero orgánico de lignina

Uno de los procedimientos seguidos para describir las estructuras complejas de la lignina ha sido sintetizar moléculas pequeñas de las que se conforma. Se eligió el compuesto 5, 5'-diacetil-2, 2', 3, 3'-tetrametoxi-1, 1'-bifenil, cuya fórmula química es $C_{20}H_{22}O_6$. Es un dímero correspondiente al compuesto de lignina tipo 5, 5'-bifenil, cuya mitad es una unidad asimétrica. Este compuesto se ha sintetizado por un proceso de alquilación [21]. En la figura 3.1 se muestra una representación tridimensional de su estructura, en la que se pueden distinguir la disposición espacial de los átomos y los enlaces. En color gris, rojo y blanco se muestran los átomos de carbón, oxígeno e hidrógeno, respectivamente.

3. METODOLOGÍA

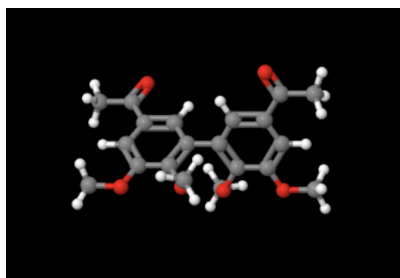


Figura 3.1: Estructura tridimensional de 5,5'-diacetil-2,2',3,3'-tetrametoxi-1,1'-bifenil

Éste compuesto consta de 49 enlaces, de los cuales 27 no se forman con átomos de hidrógeno, 12 corresponden a la formación de los dos compuestos aromáticos (2 anillos de seis átomos de carbón) y 7 son enlaces que permiten rotación.

En la estructura existen dos cetonas (aromáticas) y cuatro éteres. Para realizar la simulación de la pirólisis, se eligieron dos casos que corresponden a dos posibles densidades de carbón finales, a las que la pirólisis podría llevar los productos. En el primer caso se consideró la eliminación exclusiva de átomos que no eran carbón. La estructura final de la celda unitaria constaba únicamente de 20 átomos de carbón. La densidad del arreglo fue de 0.882149 g/cm^3 , misma que se estimó una vez construida la supercelda, como se describirá en la siguiente sección. En el segundo caso se eliminaron átomos de carbón correspondientes a la pérdida en porcentaje de 20, 7 y 5% por compuestos de CO_2 , CO y CH_4 , respectivamente. La estructura finaliza con 12 átomos de carbón dentro de la celda unitaria. La densidad estimada fue de 0.507238 g/cm^3 ; resulta menor que el caso anterior debido a la pérdida de átomos de C adicionales en el mismo espacio.

3.1.2. Creación de superceldas

Se realizó una multiplicación de celdas unitarias para ambas densidades, lo que resultó en dos arreglos cristalinos de diferentes dimensiones. El objetivo fue generar una región del espacio lo suficientemente grande para poder analizar su interior. En el primer caso, de densidad mayor, se realizó una multiplicación de $8 \times 8 \times 5$ en las tres direcciones espaciales, es decir, 320 estructuras correspondientes al dímero; ésto en una supercelda ortogonal de dimensiones 85.77, 31.69 y 53.24 Å, en las direcciones convencionales x , y y z , respectivamente. El número de átomos contenidos fue de 6400. En la figura 3.2 se puede observar una representación realizada en el programa Visual Molecular Dynamics [32] del arreglo cristalino mencionado.

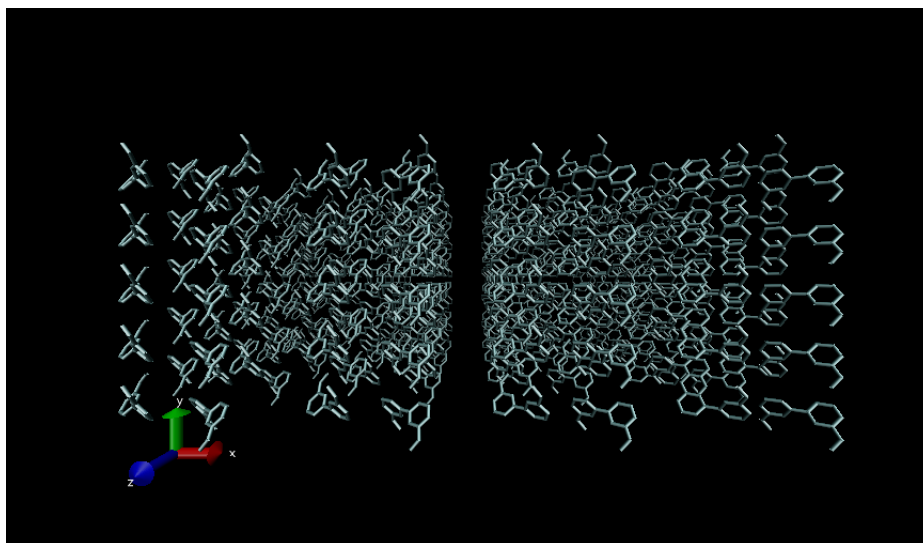


Figura 3.2: Arreglo inicial de precursores de lignina con densidad de 0.88 g/cm^3

En el otro caso se tuvieron 460 dímeros de lignina con densidad menor en una supercelda de dimensiones 100.45 , 40.58 y 66.55 \AA . El número total de átomos fue 6900 . En la figura 3.3 se muestra el arreglo cristalino de los dímeros cuya densidad es la más baja.

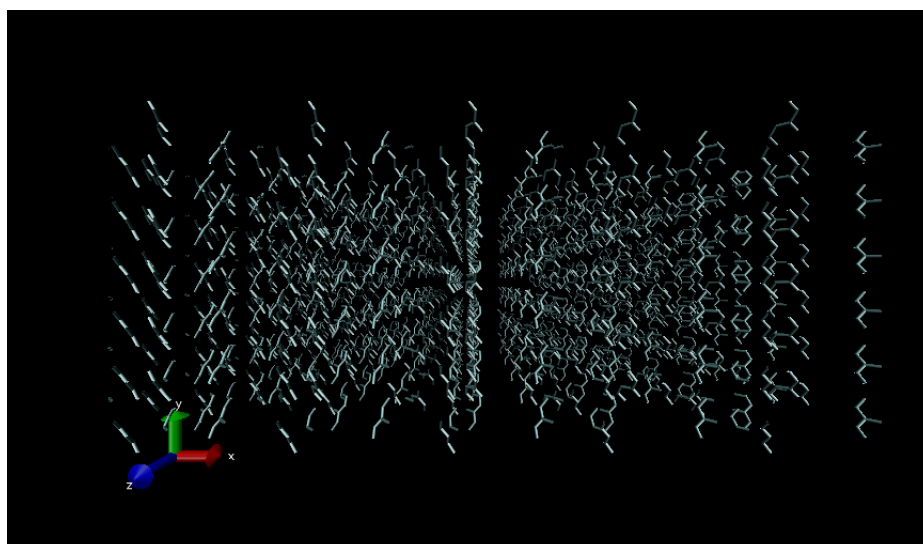


Figura 3.3: Arreglo inicial de precursores de lignina con densidad de 0.51 g/cm^3

En las figuras 3.2 y 3.3 se puede apreciar la diferencia de densidades si se observa el número de átomos de carbono que existe en cada una con respecto al espacio que ocupan respectivamente.

3.1.3. Condiciones de simulación

Para simular un arreglo de átomos de carbón que se aproxime a una estructura real se han realizado simulaciones que siguen procedimientos como el de Ranganathan et al. [51]. Los resultados del estudio correspondiente confirman que el método de enfriamiento rápido es una buena aproximación que resulta en estructuras que sirven para estudiar sistemas compuestos por carbón poroso; arreglo atómico y la rampa de enfriamiento rápido son factores que influyen de manera determinante.

El potencial que se utilizó fue el de Tersoff, debido a que se han realizado estudios en donde se comprueba que este potencial permite simular adecuadamente estructuras nanoporosas con un costo computacional razonable [40].

La formación de estructuras de carbón poroso se llevó a cabo por medio de la simulación de pirólisis con una tasa de calentamiento a 74×10^{12} K/s para todos los casos y temperaturas máximas y rampas de enfriamiento variables. Las temperaturas máximas alcanzadas fueron desde 448 hasta 4000 K (menor que la del punto triple para asegurar la formación de “burbujas”) con incrementos de 148 K. Después se aplicó un proceso de enfriamiento hasta 300 K, todas las simulaciones llegaron dicha a temperatura. Las rampas de enfriamiento para los 25 casos se encontraron entre 2.96×10^{12} y 74×10^{12} K/s en intervalos de 2.96×10^{12} K/s. El tiempo simulado de calentamiento y enfriamiento duró entre 0.5 y 1 ns. Éstas condiciones de simulación son iguales que las empleadas por Mejía-Mendoza et al. [40]. Posteriormente se empleó un termostato Nosé-Hoover NVT en un arreglo canónico [20]. Este último proceso se llevó a cabo a una temperatura de 300 K durante 5 ns. El tiempo total de la simulación fue de 6 ns, con 600,000 pasos de simulación (1 paso de simulación = 1 fs).

Se generaron 25 diferentes modelos atómicos de estructuras nanoporosas para las dos densidades, es decir, un total de 50 archivos de salida con las posiciones finales de los átomos de carbón. En las figuras 3.4 y 3.5 se muestran las posiciones finales atómicas de dos sistemas con diferentes densidades de lignina modificada. En ambos casos la temperatura máxima alcanzada fue de 448 K con rampa de enfriamiento de 2.96×10^{12} K/s.

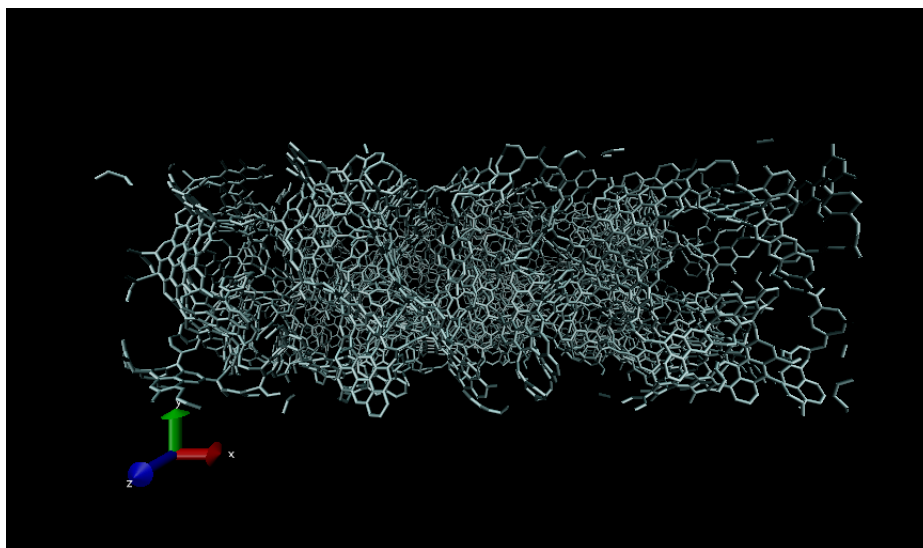


Figura 3.4: Simulación de pirólisis de lignina con densidad de 0.88 g/cm^3

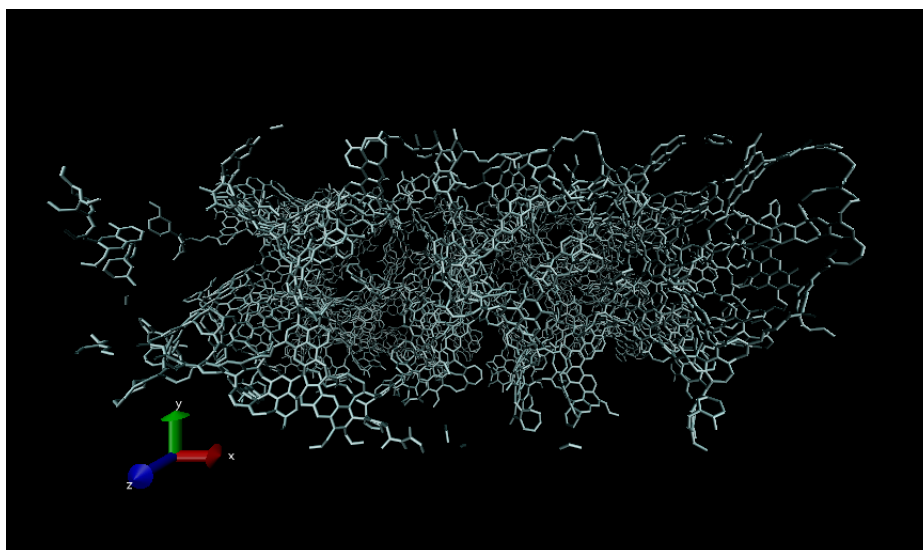


Figura 3.5: Simulación de pirólisis de lignina con densidad de 0.51 g/cm^3

3.2. Análisis de la simulación

3.2.1. Zeo++

Para realizar el estudio del área superficial y volumen disponible se requiere definir el tamaño de una muestra o partícula de prueba. Para comparar con resultados experimentales se determinó que la muestra de prueba sería el nitrógeno molecular, dado que es común realizar mediciones de área superficial disponible empleando esta molécula. Por ejemplo, con el método BET cuyo principio de funcionamiento se basa en la adsorción de un gas inerte.

La molécula de nitrógeno y otras moléculas diatómicas son anisotrópicas, es decir que el radio de van der Waals difiere si se mide transversal o longitudinalmente. Se ha reportado que en la dirección del enlace (dirección longitudinal), el radio es menor que el transversal [4]. En fase gaseosa, la molécula de nitrógeno tiene un radio transversal de 1.95 Å, mientras que el longitudinal es de 1.70 Å. Por lo que se determinó que el radio empleado sería el promedio de ambos, es decir, 1.825 Å.

Debido a que el software solo permite realizar cálculos de estructuras guardadas en ciertos formatos, fue necesario realizar una conversión de los archivos de salida al formato V1, que incluye el tamaño de la celda, número y coordenada de los átomos. La elección de éste se basó en que la información contenida es muy parecida. Los cálculos para determinar el área superficial disponible se realizaron ejecutando una línea de comando que se modificó para cada caso simulado. Dicha línea fue similar a la siguiente:

```
network -ha -sa radio_canal radio_sonda num_muestras estructura.v1
```

El comando *network* hace referencia al código que realiza los cálculos del paquete de Zeo++. La bandera *-ha* permite que los cálculos se realicen con mayor precisión que otras versiones anteriores del software. La segunda bandera, *-sa*, indica que los cálculos a realizar son para determinar superficie disponible e inaccesible. Los argumentos *radio_canal* y *radio_sonda*, hacen referencia al radio del canal y de las moléculas, mismos que se emplean para determinar el tamaño mínimo por donde será posible que la molécula de muestra pueda acceder a los poros de la red, ambos fueron de 1.825 Å. La variable *num_muestras* modifica el número de puntos aleatorios asignados en la superficie externa de los átomos; para todos los cálculos dicho valor fue de 2000. Finalmente, el argumento *estructura.v1* permite la lectura de las posiciones de los átomos. Los resultados de cálculos incluyen la siguiente información: volumen de la celda unitaria, densidad, área superficial disponible y no disponible.

Con respecto al cálculo de volumen, el comando para ejecutarlo es, igualmente modificado para cada caso con una estructura similar a la siguiente:

```
network -ha -vol radio_canal radio_sonda num_muestras estructura.v1
```

La bandera `-vol` indica que los cálculos a realizar son de volumen disponible. Una diferencia entre los cálculos de área y el volumen es que el número de muestras para el volumen debe ser mayor debido a que los puntos aleatorios se distribuyen en todo el volumen. El archivo con los resultados provee información del volumen total de la celda unitaria, el accesible y no accesible, en diferentes unidades, así como la fracción de volumen disponible respecto al total.

3.2.1.1. Ejecución sistemática de comandos

Los cálculos anteriores se realizaron empleando `Zeo++` desde la terminal de línea de comandos, a través de un script realizado en la versión 10.2.0.0 de *Mathematica*, para lograr la ejecución y el ordenamiento de datos de forma sistemática. En la mayoría de los casos no se podían realizar dichos cálculos directamente, debido a que uno de los nodos de la red de Voronoi (o algunos nodos) no se encontraban dentro de los límites establecidos para el tamaño de la celda. Para solucionar la situación anterior se procedió a realizar un ajuste que consistió en incrementar el tamaño de las dimensiones de la celda unitaria. Se generaron 25 incrementos en intervalos de 0.5% hasta que se incrementaba 12.5% más que su tamaño original. A continuación, se ejecutó el código de `Zeo++` para cálculo de área superficial y se verificaba el archivo de salida. En caso de que el resultado de cálculo de área fuera un archivo vacío, es decir, existía un error en la ejecución, se volvía a ejecutar `Zeo++`, esta vez con una celda de dimensiones incrementadas. Se repetía el mismo proceso hasta obtener archivos que contenían información de los resultados de área y se procedía a calcular el volumen disponible. El siguiente paso consistía en seguir el mismo procedimiento para la segunda simulación de una densidad de lignina determinada y así sucesivamente hasta completar los 50 archivos. El incremento de la celda unitaria no rebasó el 1.5% de su tamaño original en ninguno de los casos, de hecho, en la mayoría de las celdas unitarias sus dimensiones solo se incrementaron 1%. Finalmente, se agrupó toda la información. Los resultados de área y volumen se condensaron en un archivo único que contenía todos los datos correspondientes. Lo anterior por medio de comandos similares a los siguientes:

```
grep "@" *.sa > resultados_area.txt
```

```
grep "@" *.vol > resultados_volumen.txt
```

En la figura 3.6 se muestra el diagrama de flujo simplificado que corresponde al algoritmo seguido para realizar los cálculos y el agrupamiento de los resultados. El código ejecutado se encuentra en el Apéndice A, también disponible en el siguiente enlace: https://drive.google.com/open?id=1MxM2fQu8vg-B0I4aiCscn85-oYlX7_bV

3. METODOLOGÍA

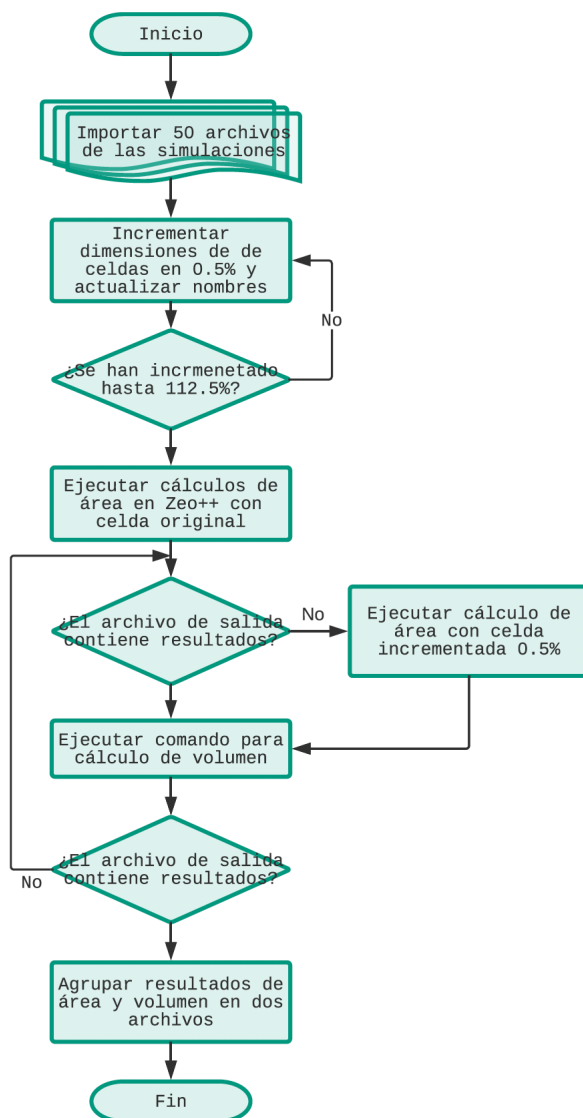


Figura 3.6: Diagrama de flujo simplificado para ejecución sistemática de cálculos

3.2.2. Comparación de resultados teóricos y experimentales

Dados los resultados obtenidos con Zeo++, se procedió a realizar una comparación con valores obtenidos por medio de otras simulaciones realizadas empleando LAMMPS y el potencial reactivo ReaxFF. Además se conjuntaron datos experimentales a partir de procesos de pirólisis de materia orgánica. Dicha comparación comprende dos partes. La primera es sobre los resultados de volúmenes libres de todas las estructuras. La segunda consiste en la observación de resultados de superficies disponibles corres-

pondientes a las simulaciones y experimentos; ésto con el fin de llegar a una posible correlación entre ellos. Primero se determinó qué valores eran los más parecidos para, posteriormente, comparar ASDs. El factor aditivo se determinó por medio de la sustracción del promedio de los resultados de ASD teóricos menos el de los experimentales. Las condiciones de simulaciones empleadas por Muñiz et al. [43] fueron diferentes a las analizadas en este trabajo. La temperatura máxima alcanzada fue de 1280 K. Los tiempos de residencia a dicha temperatura y de estabilización fueron distintos. Se decidió que la comparación fuera de estructuras cuyas densidades eran parecidas a 0.88 y 0.51 g/cm^3 . De manera que se eligieron cinco casos con los valores más cercanos. Tres de ellos con $\rho = 0.85 g/cm^3$ y dos con $\rho = 0.48 g/cm^3$.

Con respecto a los resultados experimentales, la materia orgánica elegida provenía de hojas y piñas de agave, así como de poda de jitomate. Las temperaturas de pirólisis se encontraron entre 700 y 1840 K, aproximadamente. Las rampas de calentamiento empleadas en la pirólisis de hojas de agave fueron desde 723 hasta 1837 K/s y para la piña de agave y poda de jitomate entre 773 y 1173 K/s. La caracterización de los carbones obtenidos fue realizada en el trabajo de D. Lobato-Peralta [38]. Ésta consistió en la medición de área superficial de carbón lavado empleando fisorción de nitrógeno y el modelo de BET.

3.2.3. ISAACS

El software ISAACS se utilizó para caracterizar estructuralmente el material simulado. Los tres cálculos realizados corresponden a la función de distribución radial, el factor de estructura y estadística de anillos.

Para realizar los cálculos se requiere cargar al software los archivos en formato XYZ. Posteriormente se necesita verificar que la descripción química de los átomos del arreglo sea la correcta. Dicha descripción engloba el tipo y número de átomos en el sistema, su masa atómica, la distancia y los tipos de enlaces presentes y la longitud de difracción de rayos X y neutrones. ISAACS posee una base de datos de los elementos de la tabla periódica y sugiere los valores, así como el tipo de enlace que se encuentra en las estructuras. La masa atómica empleada fue de 12.01 g/mol. El radio para enlaces covalentes (característicos en uniones de átomos de carbón) es de 0.76 Å. Se deben detallar las dimensiones y ángulos de la caja de simulación que depende de cada estructura, así como verificar las condiciones de frontera periódicas. Las cajas de simulación para las dos densidades de polímeros de lignina corresponden a prismas rectangulares por lo que los ángulos entre los vectores que definen la caja de simulación son rectos. Una vez aplicados los ajustes y definidos los parámetros, se despliega una ventana de validación del proyecto para continuar con los cálculos descritos en las siguientes subsecciones.

3.2.3.1. Función de distribución radial

Inicialmente se requiere delimitar el número de divisiones que se crearán entre los límites de la longitud mínima y máxima de la FDR. Lo anterior se efectúa para deter-

3. METODOLOGÍA

minar la resolución de los resultados, puesto que las ecuaciones se realizan en valores discretos. ISAACS determina la distancia máxima en el espacio real, misma que es 15.84 Å para las estructuras con $\rho = 0.88 \text{ g/cm}^3$ y 20.29 Å con $\rho = 0.51 \text{ g/cm}^3$.

Se realizó el cálculo para los 50 archivos correspondientes a las estructuras de lignina con diferentes densidades y distintas rampas de enfriamiento. Después se procedió a realizar una comparación entre las distintas FDRs de todos los casos y determinar las distancias de separación más probables a las que se encontrarían los átomos de carbón.

3.2.3.2. Factor de estructura

Igualmente, para el factor de estructura se debía definir el número de intervalos para los valores discretos del vector de onda q . Se determinó que fuera 200 para no comprometer el tiempo de cálculo ni la validez de los resultados. El segundo parámetro, proporcionado por omisión, es la distancia mínima en el espacio recíproco. Por ejemplo, en un caso de la lignina no pirolizada un valor es $Q_{min} = 0.39 \text{ \AA}^{-1}$. Para otro correspondiente a lignina pirolizada Q_{min} fue de 0.31 \AA^{-1} . En ambos casos la distancia máxima en el espacio recíproco se determinó que fuera de 12 \AA^{-1} .

Se compararon los resultados del factor de estructura con otros encontrados en la literatura, esto con el objetivo de observar la forma alotrópica del carbón en las estructuras analizadas en este trabajo. De igual forma se realizó una comparación entre los factores de estructura de ambas densidades de lignina bajo las 25 diferentes condiciones de simulación.

3.2.3.3. Estadística de anillos

Para realizar el análisis de los diferentes tamaños de anillos formados se siguió la definición de Shirley V. King. El tamaño máximo determinado fue de 30 nodos, debido a que la probabilidad de encontrar anillos de mayor tamaño decrecía considerablemente y calcular para un número de anillos con nodos más grandes implica un mayor tiempo. Los últimos dos parámetros requeridos se obtuvieron con los cálculos anteriores y fueron el radio de la primera esfera de coordinación y primer mínimo de la FDR.

El análisis de los resultados se llevó a cabo en dos fases. La primera consistió en observar la formación de anillos de n nodos para cada condición de simulación; se observaron los efectos de la rampa de enfriamiento y la influencia por parte de la densidad. También se buscó el tamaño de anillos más frecuente dentro de todas las redes. La segunda fase contempló la formación de anillos de 6 nodos, puesto que resultaron ser representativos debido a la formación mayoritaria de éstos.

Capítulo 4

Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de FDR, $S(q)$ y estadística de anillos, así como de volumen y área superficial disponible. Con respecto a las dos últimas propiedades, se hace una comparación con resultados obtenidos por medio de otras simulaciones y también con datos experimentales. Seguidamente, se analiza el factor de estructura comparándolo con resultados encontrados en la literatura. Éste da lugar al análisis de la función de correlación de pares y, finalmente, se presenta la estadística de anillos de las matrices de carbón.

4.1. Volumen disponible

Se realizó un análisis de volumen disponible, o libre, a los resultados de las 50 simulaciones cuyas densidades, temperaturas máximas y rampas de enfriamiento fueron distintas. En la figura 4.1 se muestran los datos obtenidos de los cálculos con respecto a rampa de enfriamiento, dado que fue el principal parámetro de control. Dicha rampa es proporcional a la temperatura máxima alcanzada. Se observó que al alcanzar una valores mayores, así como una rampa de enfriamiento más rápida, los resultados fueron valores que tendían a incrementarse. Dicho aumento es más notorio en el caso de las estructuras con $\rho = 0.51 \text{ g/cm}^3$. Lo anterior debido a que el espacio que ocupan los átomos de carbón se reduce, permitiendo la formación de poros cada vez más grandes. Sin embargo, la accesibilidad y adsorción para otras partículas dentro de la red de carbonos disminuye, lo cual no resulta favorable para el almacenamiento de energía en SCs. Esta observación se sustenta con base a la disminución de ASD, como se explica en la sección 4.3.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

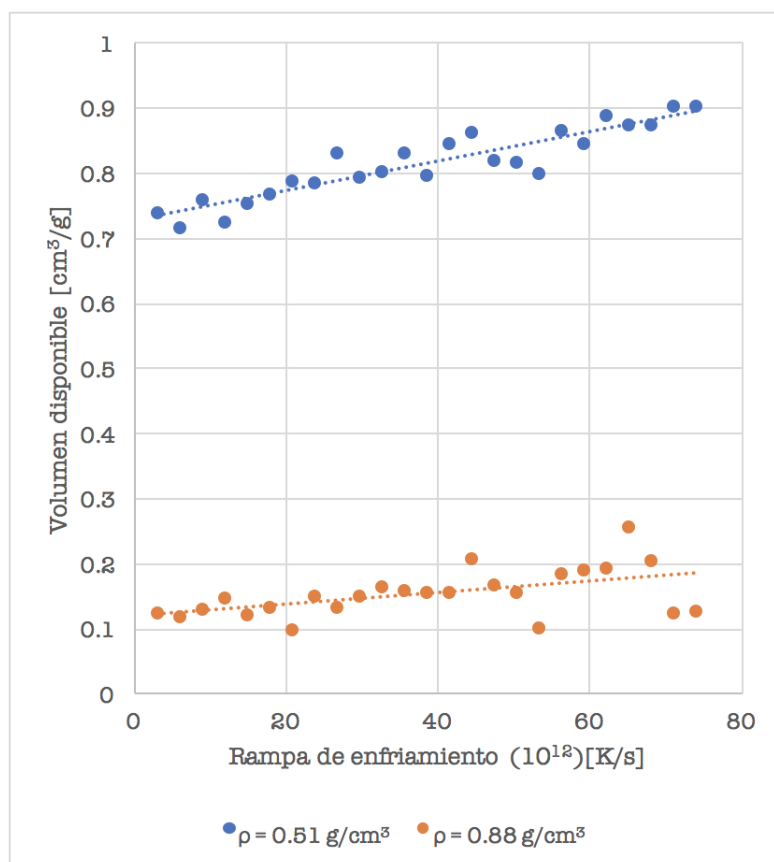


Figura 4.1: Volumen disponible para $\rho = 0.88$ y 0.51 g/cm^3

Como se mencionó, los VDs más altos se obtuvieron con la densidad más baja. Dichos valores se encuentran entre 0.7 y $0.9 \text{ cm}^3/\text{g}$; estos resultados son cercanos a algunos de carbones porosos provenientes de lignina, mismos que fueron sometidos a procesos de activación química como en [61].

Por otro lado, los resultados de menor magnitud correspondientes a las simulaciones de mayores densidades se acercan más a carbón poroso obtenido por activación física, aunque existe un caso en el que se empleó KOH en activación química. Además, en el experimento realizado por Navarro et al. [45] se encuentran valores de volumen de microporos en el mismo rango que los obtenidos en las simulaciones, estos datos provienen de la carbonización de lignina por medio de pirólisis.

En la tabla 4.1 se muestran los resultados máximos y mínimos de volúmenes para ambas densidades de lignina, así como las condiciones bajo las cuales se obtuvieron.

4.2 Comparación de volúmenes disponibles estimados teórica y experimentalmente

Tabla 4.1: Valores máximos y mínimos de volúmenes disponibles y condiciones bajo las que se obtuvieron, para $\rho = 0.88$ y 0.51 g/cm^3

$\rho = 0.88 \text{ g/cm}^3$			$\rho = 0.51 \text{ g/cm}^3$		
VD (cm^3/g)	Rampa (K/s)	T (K)	VD (cm^3/g)	Rampa (K/s)	T (K)
0.257 [máx.]	71.04×10^{12}	3852	0.903 [máx.]	71.04×10^{12}	3852
0.098 [mín.]	2.96×10^{12}	448	0.716 [mín.]	5.92×10^{12}	596

Según los resultados teóricos, el VD es mayor cuando la densidad del material es más baja y las temperaturas máximas de pirólisis y la rampa de enfriamiento tienen valores mayores. La variación entre los resultados de una misma densidad no presentan cambios importantes. Por ejemplo, en el caso de las simulaciones con $\rho = 0.51 \text{ g/cm}^3$, la diferencia entre el resultado mínimo y máximo es de aproximadamente $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$. En el caso que esa diferencia se obtuviera experimentalmente, sería pertinente contemplar la cantidad de energía necesaria para alcanzar esas temperaturas, y observar el cambio en el desempeño de un SC; así se podría determinar si es conveniente o no. Lo anterior debido a que el volumen no es un factor que sea tan relevante para incrementar valores de capacitancia. Por ejemplo, en el caso que se forme un poro de gran tamaño el VD será alto, sin embargo, los iones que contribuyan a la capacitancia serán los que estén más próximos a la superficie del poro y no aquellos distribuidos en todo el volumen interno del poro.

4.2. Comparación de volúmenes disponibles estimados teórica y experimentalmente

Los resultados de VD en las estructuras analizadas en este trabajo se compararon con otros, los cuales provienen de simulaciones donde se empleó el potencial reactivo ReaxFF y un modelo estructural de Adler para lignina [1]. Estas simulaciones tuvieron densidades de 0.85 y 0.48 g/cm^3 y alcanzaron una temperatura máxima de pirólisis de 1280 K . También se compararon con datos obtenidos experimentalmente a partir de pirólisis solar de diferentes tipos de biomasa. La materia orgánica pirolizada provenía de hojas y piña de agave, así como de poda de jitomate. El objetivo fue obtener mayor contenido de carbón con respecto a otros elementos y posteriormente hacer remoción de cenizas. Los datos comparables son aquellos cuyas temperaturas de pirólisis se encontraban en el rango de aproximadamente 700 a 1840 K . La densidad de los productos de la pirólisis no es conocida.

En la figura 4.2 se muestra una comparación gráfica de todos los resultados teóricos

en este trabajo no asegura una relación completa, debido a que la densidad de la biomasa pirolizada es desconocida. Ésto será completamente válido cuando se mida experimentalmente la densidad de dichas muestras.

Comparando los resultados entre simulaciones realizadas con Tersoff y ReaxFF, se observa que los valores caen en el mismo rango, aunque tienen ciertas diferencias que pueden deberse a las diferentes condiciones de simulación dado que en las realizadas con ReaxFF las densidades, rampas de temperatura y tiempo de simulación fueron diferentes. Otra posible causa de la diferencia se puede deber a los compuestos elegidos de lignina, dado que el modelo de Adler es más complejo que el de los dímeros usados en las simulaciones estudiadas en este trabajo.

Se formuló una hipótesis dada la similitud de los resultados experimentales de hojas y piña de agave con algunos de los obtenidos con potencial Tersoff y densidad de 0.88 g/cm^3 . Durante el proceso de pirólisis se promueve la separación de los átomos que conforman los productos secundarios, mismos que también pueden originarse a partir de la celulosa o hemicelulosa. De forma que una vez libres, los átomos de C se unen nuevamente a la estructura principal constituida principalmente por lignina, dada su resistencia a altas temperaturas. Contrariamente, si los productos secundarios permanecieran intactos fuera de las matrices de carbón hasta el final del proceso, la densidad de la estructura final resultaría ser menor, por lo tanto los resultados experimentales estarían más cercanos a los de $\rho = 0.51 \text{ g/cm}^3$ o se encontrarían en la región intermedia entre los límites de ambas densidades. Lo cual no ocurre con la mayoría de los resultados de biomasa de agave.

Algunos estudios han demostrado que la disociación del átomo de C proveniente de CO_2 y CO , bajo determinadas condiciones, comienza a partir de 6000 K y solo en una proporción muy pequeña [30]. Por otro lado, la disociación del metano comienza a partir de 1303 K . En casos particulares, una proporción significativa de CH_4 se separa en C y H_2 ; ésto puede ocurrir a temperaturas menores cuando dicho compuesto se encuentra dentro de estructuras de materiales porosos. En presencia de polvo de hierro, se obtiene 73.1% de H_2 a 1183 K . También se ha determinado que en presencia de grafito y otros compuestos el proceso se acelera [9]. Las temperaturas de descomposición se encuentran dentro del rango de las simulaciones y los experimentos analizados, razón por la que se especula que si los átomos de C se enlazan con la red porosa, éstos provienen principalmente de la disociación del CH_4 , el cual está presente en las reacciones de pirólisis solar [3].

Por otro lado, en el trabajo de Muñiz et al. [43] se ha demostrado que los anillos de átomos de carbón formados por estructuras de lignina son poco reactivos con los productos secundarios liberados en la pirólisis. Debido a lo anterior, la hipótesis mencionada no es una resolución completa sobre la razón por la que los resultados de VD son más parecidos a los obtenidos por la simulación con Tersoff de densidades 0.88 g/cm^3 . Aunque existen otros elementos en la biomasa que pudieran favorecer la unión de los carbonos a las matrices. Es por ello que lo anterior se podría profundizar por medio de nuevas simulaciones que sean más complejas empleando potenciales reactivos.

4.3. Área superficial disponible

En la figura 4.3 se muestra la gráfica con resultados de ASD para los 50 diferentes casos. El ASD de estructuras con densidad de 0.51 g/cm^3 es mayor cuando se emplean temperaturas relativamente bajas. Se obtuvo un resultado de valor máximo cuando la temperatura fue de 1040 K con una rampa de enfriamiento de $14.8 \times 10^{12} \text{ K/s}$. Este resultado es comparable con los encontrados en el trabajo de Cansado et al. [8], donde se menciona que a temperaturas entre 873 y 1173 K , el desorden de las estructuras es mayor, por lo que el área superficial se incrementa. En contraste con temperaturas altas, por ejemplo a 3556 K , el resultado disminuye $602.93 \text{ m}^2/\text{g}$. La razón por la cual ocurre una disminución de ASD a temperaturas más altas que 1173 K , es que el material comienza a colapsar, debido a que el grado de grafitización es mayor [24].

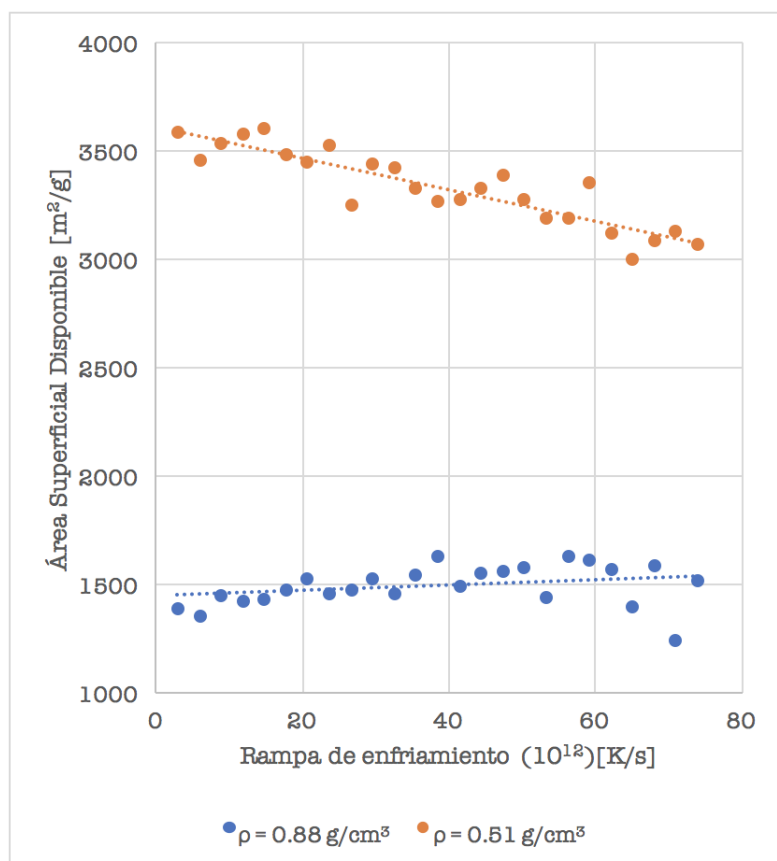


Figura 4.3: Áreas Superficiales Disponibles para $\rho = 0.88$ y 0.51 g/cm^3

En el caso de la lignina con densidad de 0.88 g/cm^3 se observan resultados variables. En promedio, tienden a un valor cercano a $1500 \text{ m}^2/\text{g}$. Con rampas de enfriamiento de $53.28 \times 10^{12} \text{ K/s}$ y mayores se obtuvieron algunos resultados con valores menores,

aunque sin una tendencia particular; el valor mínimo se encontró a 3852 K y una rampa de 71.04×10^{12} K/s.

En la tabla 4.2 se muestran los máximos y mínimos para las dos diferentes densidades de las estructuras; además se incluyen las condiciones bajo las cuales se obtuvieron dichos resultados. Las diferencias más notorias son debidas a la densidad. La diferencia aproximada entre el resultado de ASD del promedio las dos densidades es de $1800 \text{ m}^2/\text{g}$. Experimentalmente, se han obtenido áreas superficiales específicas mayores a $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ cuando se emplea un proceso de activación, por medio del cual se promueve un incremento en la porosidad al remover principalmente C, O y H que estaban dentro en la estructura de carbón [47]. Esto implica que las simulaciones realizadas son representativas de un proceso en el que, que aunado a la pirólisis, ocurrió una activación. Experimentalmente ocurren fenómenos de autoactivación, donde las dimensiones de los poros se incrementan dando lugar a una mayor accesibilidad a la red [56].

Tabla 4.2: Valores máximos y mínimos de áreas superficiales disponibles y condiciones para $\rho = 0.88$ y 0.51 g/cm^3

$\rho = 0.88 \text{ g/cm}^3$			$\rho = 0.51 \text{ g/cm}^3$		
ASD (m^2/g)	Rampa (K/s)	T (K)	ASD (m^2/g)	Rampa (K/s)	T (K)
1637.66 [máx.]	38.48 (10^{12})	2124	3604.40 [máx.]	14.8 (10^{12})	1040
1241.96 [mín.]	71.04 (10^{12})	3852	3001.47 [mín.]	65.12 (10^{12})	3556

Se ha demostrado que aunque un material posea una área superficial específica alta, los valores de capacitancia no aumentan proporcionalmente, lo que se debe a la accesibilidad a los poros de la matriz de carbón [56].

En el trabajo realizado por Suhas et al. [61] se tiene un caso experimental en el que se realizaron únicamente procesos de activación física. Se obtuvo un resultado máximo de $1613 \text{ m}^2/\text{g}$ por activación a 850 K realizando estudios de fisisorción de N_2 . El resultado anterior se aproxima al obtenido mediante las simulaciones para el caso de lignina con densidad de 0.88 g/cm^3 . A 892 K (temperatura más cercana a la del experimento) se obtuvo un área de $1424 \text{ m}^2/\text{g}$.

En el trabajo de Navarro et al. [45] se obtuvieron valores de área superficial total de lignina que se sometió a un proceso de carbonización. La temperatura del proceso varió entre 973 y 1173 K. Los resultados obtenidos se encontraron entre 1000 y $1400 \text{ m}^2/\text{g}$, aproximadamente. Estos valores son cercanos a los obtenidos de las simulaciones con Tersoff y densidad 0.88 g/cm^3 , en el mismo rango de temperaturas.

Varios de los valores obtenidos de ASD por medio de la pirólisis de biomasa se encontraron en la región delimitada por las densidades de 0.51 y 0.88 g/cm^3 . Se observó que los resultados experimentales de procesos de carbonización se acercan a los obtenidos

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

en las simulaciones con $\rho = 0.88 \text{ g/cm}^3$. Mientras aquellos que sometieron a un proceso de activación se asemejaron a los teóricos con $\rho = 0.51 \text{ g/cm}^3$. Con esto se posibilita el uso de algunos de los resultados de las simulaciones para realizar estudios posteriores de porosidad o fijación de otras moléculas para incrementar la capacitancia en dispositivos de almacenamiento de energía, como se explicará en secciones posteriores.

4.4. Correlación teórica y experimental del volumen y la superficie disponibles

En esta sección se describe la relación entre el volumen libre y la superficie disponible en una región bidimensional, misma que se forma por la existencia de pares de datos (volumen, área superficial). La intención de este análisis fue encontrar un factor que integre los resultados teóricos y experimentales de ASD a partir de la similitud en los valores del VD.

Una representación de todos los pares de resultados se muestra en la figura 4.4. Si se observa la variación en la dirección vertical, los resultados de ASD no presentan el mismo grado de similitud que los del VD. Particularmente, los puntos correspondientes a las simulaciones hechas con el potencial ReaxFF (con $\rho = 0.48 \text{ g/cm}^3$) distan de los realizados con Tersoff. Ésto puede deberse a que los modelos de lignina y las condiciones de simulación fueron distintos.

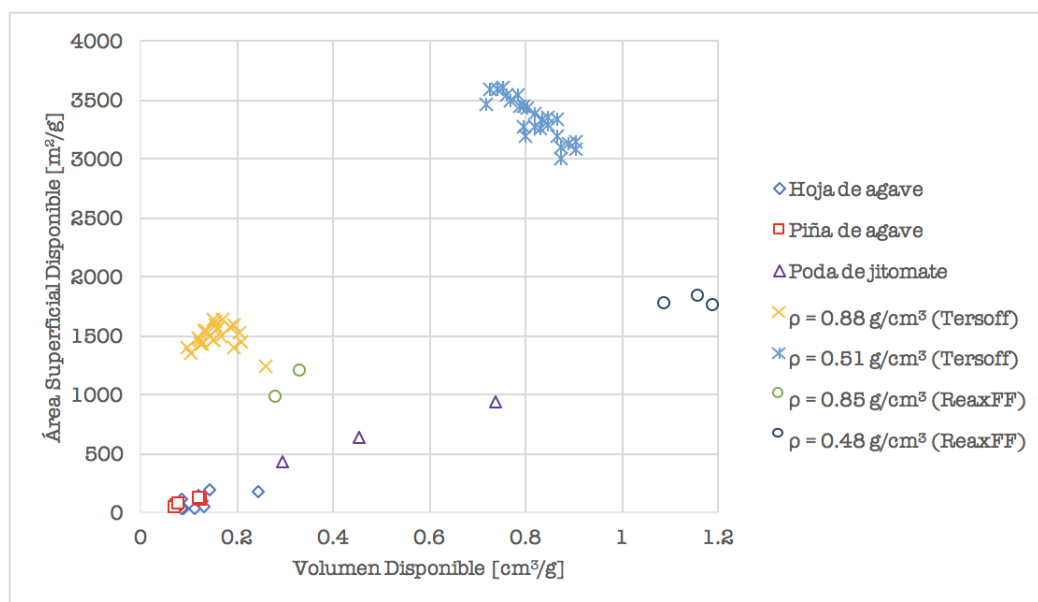


Figura 4.4: Región bidimensional de volumen libre y superficie disponible. Resultados teóricos y experimentales

Los resultados experimentales corresponden principalmente a la carbonización de biomasa. Como se mencionó antes, el ASD estimada en las simulaciones corresponde al proceso de pirólisis y posible activación. Es por esta razón que los resultados distan significativamente entre ellos. Además no existe certeza de todos los parámetros involucrados en las dos metodologías teóricas y la experimental, principalmente la densidad.

En la literatura se han reportado resultados experimentales de ASDs en el rango de 500 a 3000 m²/g [47][61][73]. Por lo que resultó oportuno buscar un ajuste que permita compararlos y obtener una posible estimación teórica de ASD que se pudiera obtener si se efectúa una activación de la biomasa de agave y poda de jitomate que fue pirolizada.

La comparación inicial para efectuar la correlación se basó en determinar la similitud en los resultados de VD. En la figura 4.2 se observó que existen valores experimentales (principalmente de biomasa de hojas y piña de agave) que se aproximan a algunos de las simulaciones realizadas con el potencial de Tersoff, con $\rho = 0.88 \text{ g/cm}^3$. Por lo tanto, una primera aproximación consistió en realizar un histograma de todos los resultados, mismo que se muestra en la figura 4.5. Ahí se compara la frecuencia de la magnitud de VDs en el rango de los valores mínimo y máximo. Las curvas suavizadas corresponden a los histogramas agrupados por resultados teóricos (en rojo) y experimentales (en azul). Una observación importante es que los experimentales se encuentran dentro del rango de los teóricos, con mayor frecuencia al límite inferior.

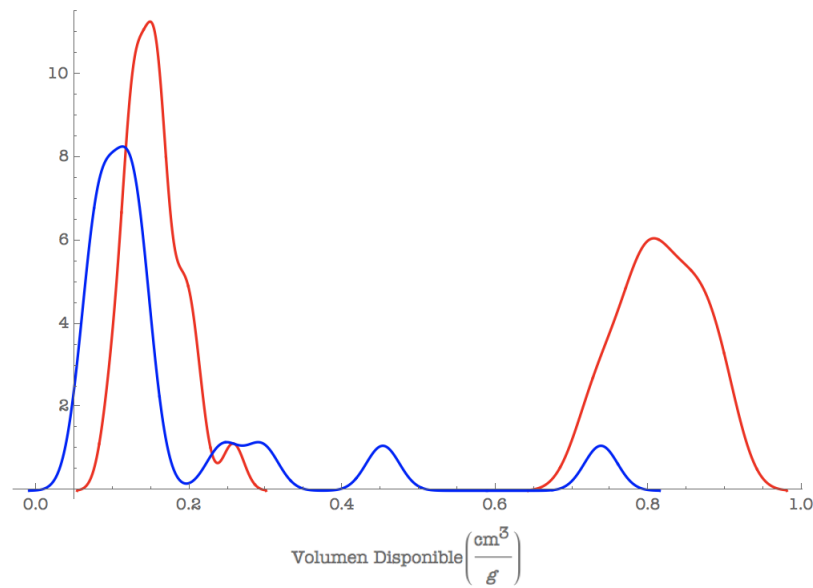


Figura 4.5: Curva del histograma de volumen disponible, resultados teóricos (en color rojo) y experimentales (en color azul)

En la tabla 4.2 se muestran los resultados más cercanos obtenidos en el rango de temperaturas de simulación entre aproximadamente 750 y 1840 K. De los provenientes de biomasa de agave, dos de los valores corresponden a la piña y el resto a las hojas. La

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

temperatura en dicha comparación no fue idéntica, sin embargo, los valores tomados se encontraron en el rango de temperaturas de los experimentos. La variación entre el promedio de este grupo de resultados teóricos y experimentales es baja ($0.048 \text{ cm}^3/\text{g}$).

Tabla 4.3: Comparación de VD entre resultados de biomasa de agave y simulaciones realizadas con potencial de Tersoff con $\rho = 0.88 \text{ g/cm}^3$

Volumen Disponible [cm^3/g]	
Biomasa de agave	Tersoff ($\rho = 0.88 \text{ g/cm}^3$)
0.111	0.124
0.119	0.124
0.125	0.128
0.127	0.131
0.127	0.133
0.131	0.134
0.141	0.149
0.244	0.257

Con base en los datos de la tabla 4.3, se procedió a realizar una estimación del factor que permitiera empatar los resultados. Como se describió en la metodología, éste se estimó por medio de la sustracción del promedio de valores experimentales más semejantes al promedio de los teóricos. Con dicha modificación se encontró que 13 de los 17 valores se encuentran dentro de la región de los teóricos obtenidos con el potencial de Tersoff (véase figura 4.6). La región de forma triangular encontrada entre los límites de las simulaciones realizadas con Tersoff se ha observado en los resultados de Mejía et al. [40]. Estos últimos corresponden a simulaciones de estructuras de carbón con formas de grafito.

Debido a la complejidad de materiales porosos, ninguna técnica experimental o semiempírica permite obtener resultados absolutos sobre mediciones de área superficial. Por ejemplo, en el caso de materiales microporosos, los resultados obtenidos empleado el método BET deben ser considerados como áreas superficiales equivalentes [65]. Entre las razones de lo anterior se encuentra que la isoterma empleada para el cálculo de BET de ASD solo considera cierto rango de la presión relativa. Además, en casos donde se mide la adsorción de N_2 no se contempla toda la porosidad interna debido a que el límite de difusión a 77 K es de 7 Å. Por lo tanto, resultaría pertinente realizar otras mediciones con metodologías como SAXS (por sus siglas en inglés Small Angle X-ray Scattering), dado que se puede cuantificar el área superficial total, incluso de la que no se puede acceder por el adsorbato [45]. Así, sería posible determinar el grado de

exactitud de las estimaciones teóricas.

Si el factor aditivo resulta adecuado se podría estimar teóricamente el valor posible de ASD prescindiendo de la realización de experimentos. Esto implica que un proceso complejo de pirólisis se podría representar por uno más sencillo mediante las simulaciones realizadas con Tersoff con ciertas densidades.

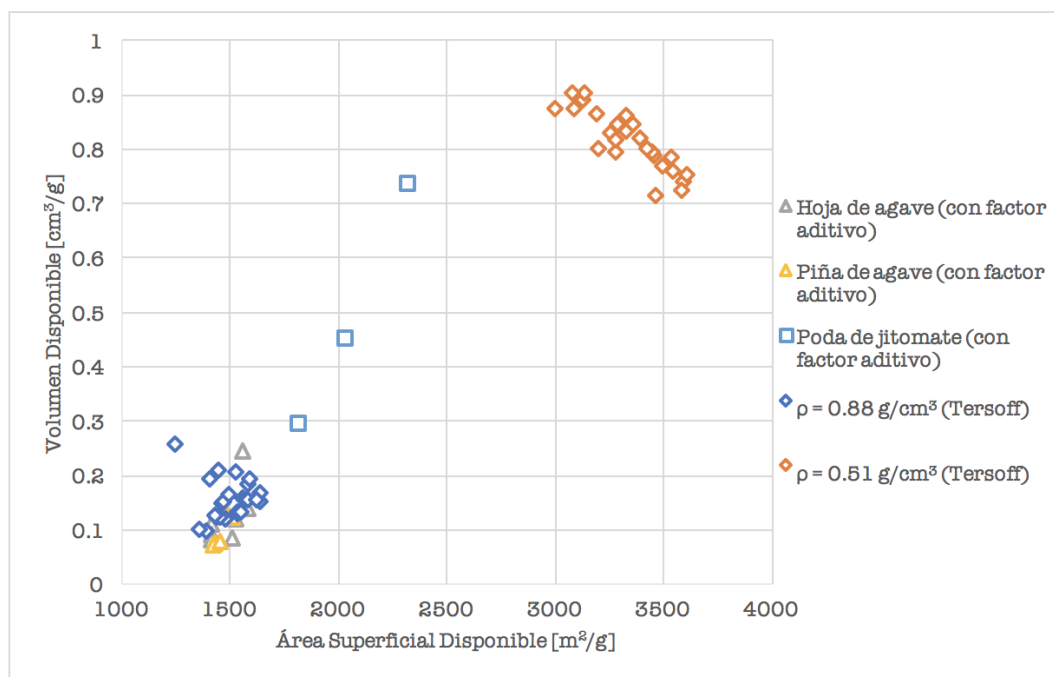


Figura 4.6: Comparación de resultados experimentales (modificados con el factor aditivo) y teóricos obtenidos con el potencial de Tersoff

4.5. Factor de estructura

Para analizar un material con estructura amorfa se deben seguir dos pasos. Uno de ellos consiste en determinar el factor de estructura (en el espacio recíproco), que proviene de la dispersión débil del análisis de rayos X. El otro paso es analizar a detalle la configuración espacial (en el espacio real) a través de la FDR [31], misma que se estudia en la siguiente sección.

Los resultados del factor de estructura para cada una de las 25 simulaciones con el potencial de Tersoff con densidad de 0.88 g/cm^3 se encuentran en la figura 4.7. En el caso de la lignina con menor densidad, los resultados de factor de estructura se encuentran en la figura 4.8 .

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

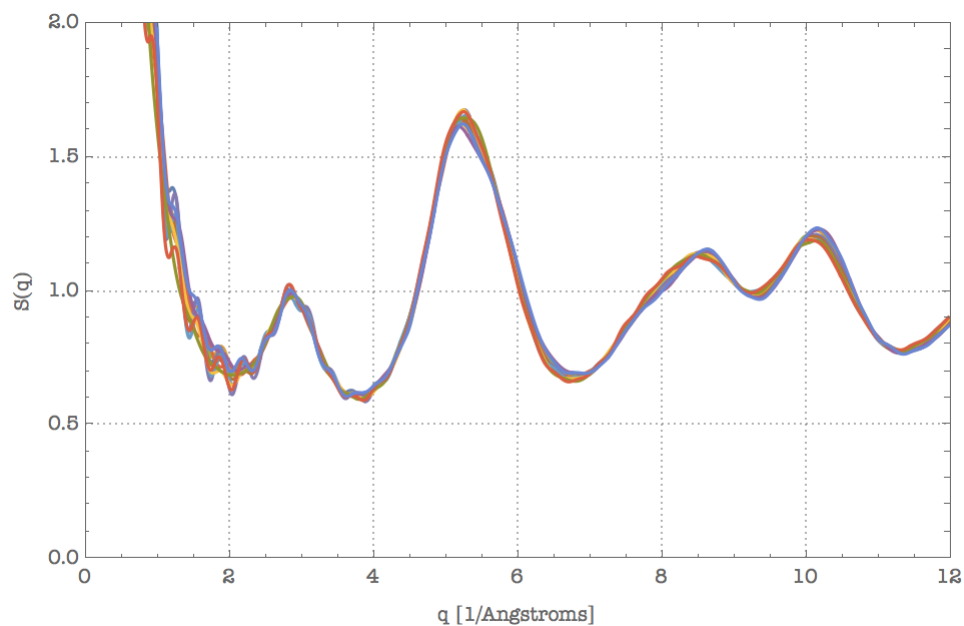


Figura 4.7: Factor de estructura para lignina de $\rho = 0.88 \text{ g/cm}^3$

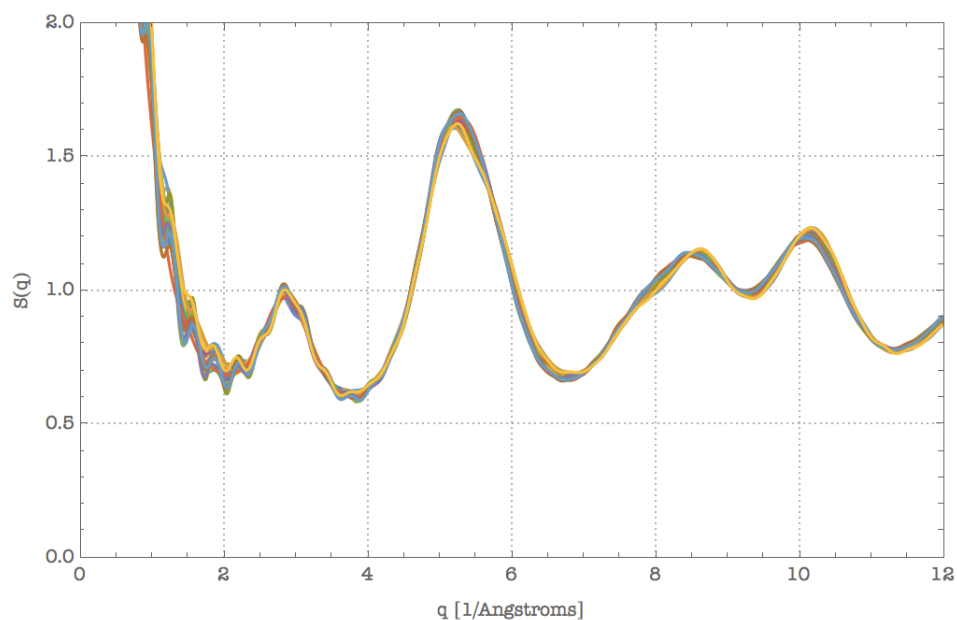


Figura 4.8: Factor de estructura para lignina de $\rho = 0.51 \text{ g/cm}^3$

En ambos casos, las curvas de los factores de estructura estáticos son muy similares; por lo que se concluye que la diferencia en las densidades empleadas no influye de una

forma determinante sobre el arreglo de los átomos de carbón, es decir, la estructura a una escala mayor que la atómica es muy similar. En la tabla 4.4 se concentran las posiciones donde ocurren los máximos de $S(q)$ para las 50 estructuras resultantes de lignina pirolizada con $\rho = 0.88$ y 0.51 g/cm^3 .

Tabla 4.4: Posición de valores máximos de factores de estructura para $\rho = 0.88$ y 0.51 g/cm^3

$\rho \text{ [g/cm}^3\text{]}$	Posición de los máximos [\AA^{-1}]				
0.88	1.03	2.92	5.18	8.66	10.17
0.51	1.14	2.91	5.19	8.64	10.16

Una primera aproximación para determinar el tipo de estructura de carbón se basó en la comparación de los picos observados con datos encontrados en la literatura [60], donde se encuentra información sobre valores máximos de factores de estructura estáticos correspondientes a diferentes formas de carbón.

La estructura cuyos valores máximos son los más cercanos a los de la tabla 4.4 corresponde a la estructura de grafito amorfo. Entre las características de estas estructuras, se encuentra que los enlaces predominantes son del tipo sp^2 - sp^2 , y bajo contenido de enlaces sp^3 - sp^3 . La formación de capas de grafeno no ocurre de manera paralela, sin embargo, permanece la formación de superficies con anillos hexagonales. La porosidad del material es alta, misma que está relacionada con el volumen accesible y la densidad baja. Otra característica del grafito amorfo es que incluso si la temperatura que se expone supera los 3273 K el material no se grafitiza completamente. Posiblemente debido a la formación de anillos que no son de 6 átomos. Cinco de las simulaciones realizadas (para ambas densidades) se realizaron bajo temperaturas mayores a 3000 K , y en ningún caso ocurrió una grafitización total. En la figura 4.9 se muestra la simulación resultante de la estructura para la densidad $\rho = 0.51 \text{ g/cm}^3$ que llegó a 4000 K ; se puede observar que sigue existiendo porosidad y que el material no presenta formación paralela de capas de grafeno.

En una estructura de grafito los ángulos formados por tres átomos de carbón son usualmente de 120° debido a la disposición hexagonal. Sin embargo en la forma amorfa estos anillos forman ángulos con ligeras variaciones. Se estimó la frecuencia de los ángulos encontrados en algunas estructuras (igualmente con el software ISAACS) y el rango de ángulos predominantes oscilan entre 118° y 122° .

Finalmente, se observó que el resultado de las estructuras era muy similar al carbón de tipo grafito amorfo, independientemente de la temperatura alcanzada y la rampa de enfriamiento.

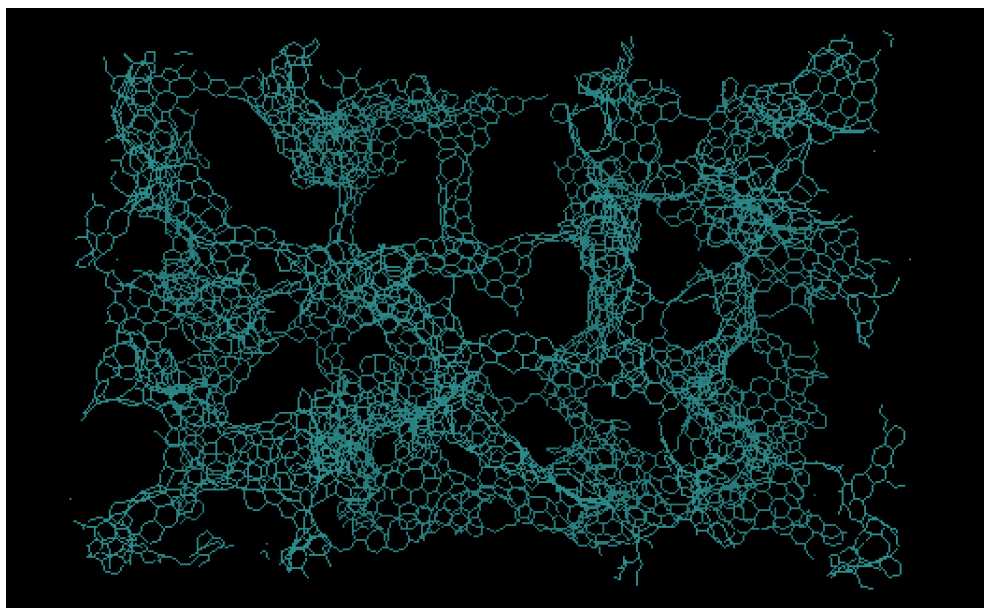


Figura 4.9: Estructura nanoporosa de carbón con $\rho = 0.51 \text{ g/cm}^3$ simulada a 4000 K con rampa de enfriamiento de $74 \times 10^{12} \text{ K/s}$

4.6. Función de distribución radial

El segundo análisis realizado con ISAACS fue la FDR o función de correlación de pares, misma que representa el estudio sobre la disposición espacial atómica en el espacio real.

En la figura 4.10 se muestran las 25 curvas resultantes de las estructuras de carbón con densidad de 0.88 g/cm^3 . La extensión significativa de $g(r)$ para estas estructuras es hasta 6 \AA . Como puede observarse, a distancias mayores, la densidad local se aproxima a la macroscópica. Entre cero y el primer máximo, al igual que entre los dos primeros picos, la densidad es cero. Ésto implica que no existe probabilidad alguna de encontrar otras partículas en esa región. Lo anterior valida los principios de la teoría de la FDR, la cual restringe la posibilidad de encontrar un átomo a distancias menores de las que se encuentra el primer átomo vecino. La distancia entre el primer y segundo pico se debe a las fuerzas repulsivas que actúan entre los dos átomos vecinos más cercanos.

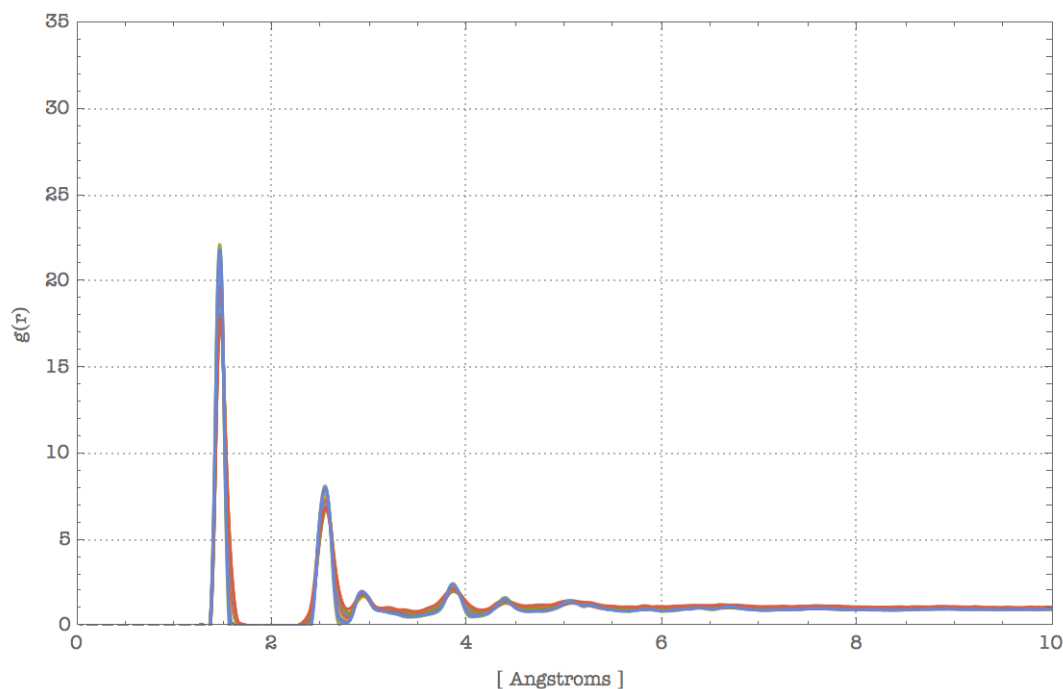


Figura 4.10: Funciones de distribución radial para lignina con $\rho = 0.88 \text{ g/cm}^3$

El promedio de los primeros máximos correspondientes a las 25 simulaciones es aproximadamente 1.468 \AA . El valor más grande del primer máximo se encuentra a 1.46 \AA y corresponde a la simulación cuya temperatura máxima alcanzada fue de 448 K , con rampa de enfriamiento de $2.96 \times 10^{12} \text{ K/s}$. Este valor y los restantes correspondientes a los otros 24 resultados son cercanos a la distancia típica entre enlaces $\text{sp}^2 - \text{sp}^2$, presente en estructuras de grafito (1.42 \AA). Además dicho promedio es muy próximo a resultados experimentales, como los encontrados en el trabajo realizado por Dasgupta et al. [15].

Los enlaces simples, $\text{sp}^3 - \text{sp}^3$, entre átomos de carbón tienen una distancia de 1.54 \AA , en una estructura cristalina tipo diamante [48]. Sin embargo, se nota una contracción en dicho valor (a 1.468 \AA) que es un valor cercano a la distancia interatómica de estructuras tipo grafito [52]. Además, la longitud del radio de la primera esfera de coordinación queda entre la longitud del enlace simple y doble, lo cual tiene sentido si se compara con un anillo de benceno. El benceno tiene una longitud de enlace única debido a que no hay distinción entre ambos enlaces, es decir, la deslocalización del anillo hace que el enlace se cuente como la mitad de los enlaces simples y la otra mitad doble, cuyo promedio (1.44 \AA) es parecido a los resultados de las simulaciones.

Conforme la rampa de enfriamiento y temperatura máxima alcanzada se incrementaron se pudo observar que el máximo ocurre a una distancia mayor. En la simulación que alcanza temperatura máxima de 4000 K , dicho máximo se desplaza a 1.47 \AA ; $g(1.47 \text{ \AA}) = 18$. El efecto de la rampa de enfriamiento en la primera esfera de coordinación se puede apreciar en la figura 4.11 (nótese el cambio de escala en el eje horizontal).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se muestra que el ancho del pico se amplía conforme la rampa es más rápida. De donde se puede interpretar un posible aumento de irregularidad en la formación de anillos hexagonales bajo dichas condiciones, o cierta elongación de los enlaces debido a un mayor grado de desordenamiento.

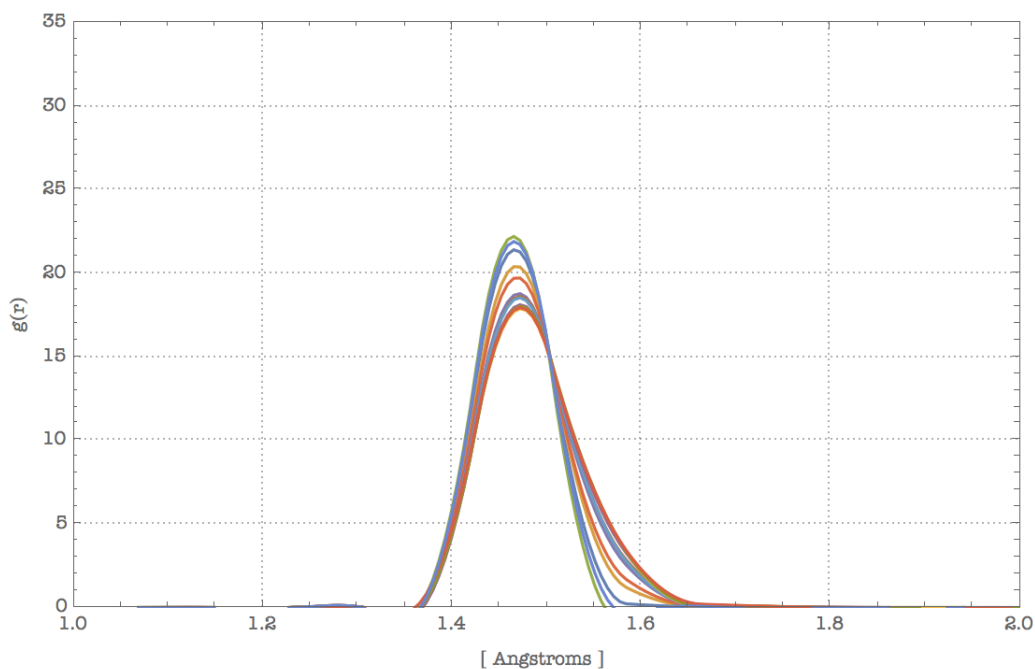


Figura 4.11: Primer máximo de las funciones de distribución radial a distintas rampas de enfriamiento de estructuras con $\rho = 0.88 \text{ g/cm}^3$

En los 25 casos la distancia a la que se encuentra el segundo máximo es 2.57 \AA . El valor de $g(r)$ es menor en comparación al primero. Este resultado varía solamente en pocas centésimas comparándolo con los obtenidos por Dasgupta et al. [15], donde en cierto experimento se obtuvo que la distancia del segundo átomo vecino más cercano es de 2.55 \AA .

En la figura 4.12 se observan los mismos cálculos para la estructura de lignina con $\rho = 0.51 \text{ g/cm}^3$. Como puede observarse, los máximos se encuentran a la misma distancia que en el caso anterior. Por lo tanto la descripción sobre la longitud de enlaces típicos del grafito aplica también para estos casos.

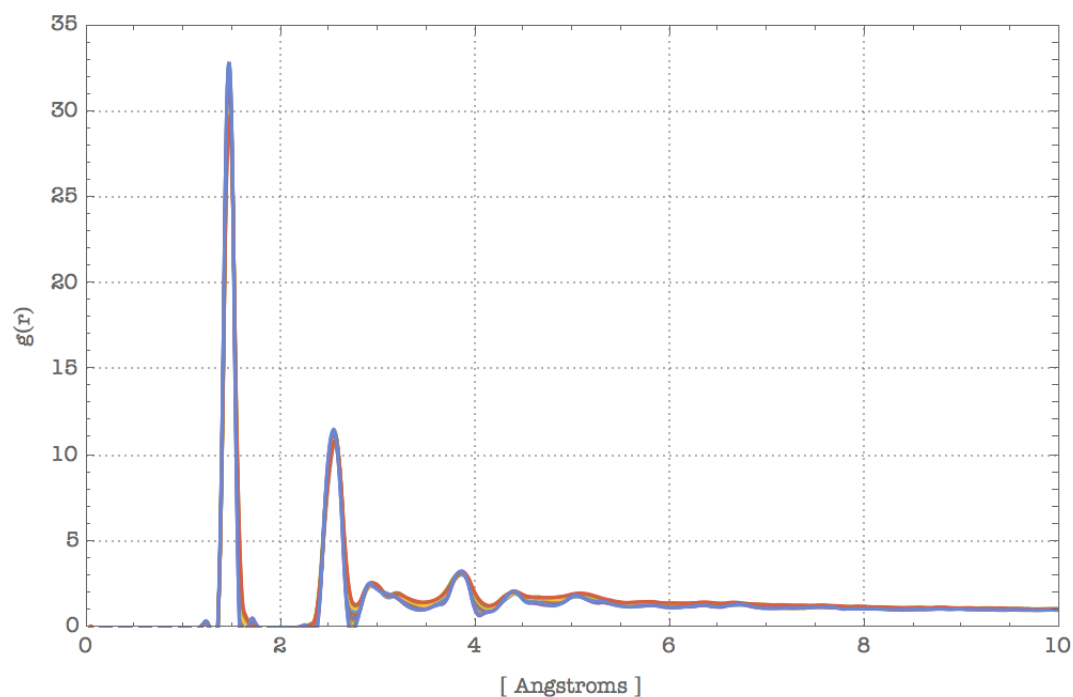


Figura 4.12: Función de distribución radial para lignina con $\rho = 0.51 \text{ g/cm}^3$

En ambas gráficas (figuras 4.10 y 4.12) se puede observar que los resultados de la FDR dependen de las condiciones en las que se realizaron las simulaciones. Sin embargo, las variaciones son mínimas. La diferencia más notoria radica en la densidad de las estructuras; aquellas cuyas densidades son mayores, los máximos de $g(r)$ son más pequeños y viceversa.

4.7. Estadística de anillos

El análisis para encontrar los anillos formados por átomos de carbón se realizó desde $n = 3$ hasta $n = 30$; n representa el número de nodos o átomos que conforman un anillo. El resultado para la lignina con $\rho = 0.88 \text{ g/cm}^3$ fue la formación de anillos desde 6 hasta 11 nodos. Para las 25 estructuras con densidad menor, el tamaño de los anillos se encontró entre 6 y 30 nodos. En la gráfica 4.13 se muestran los resultados de los anillos para estructuras con la densidad más alta.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

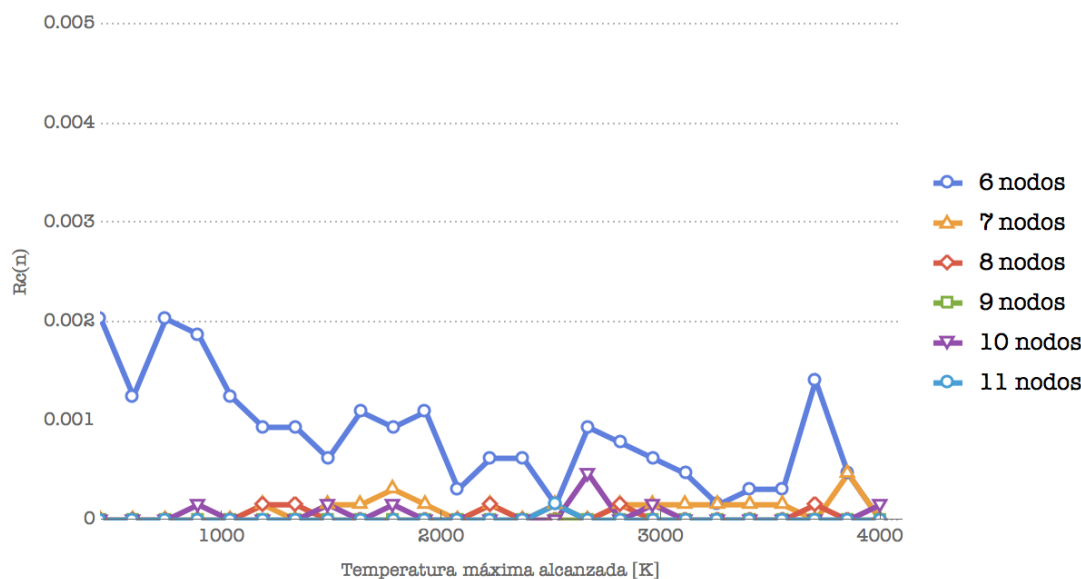


Figura 4.13: Estadística de anillos $Rc(n)$ para lignina de $\rho = 0.88 \text{ g/cm}^3$

Como se aprecia en la gráfica anterior, la formación de anillos de 6 nodos es prioritaria en comparación con anillos de $n = 7, 8, 10$ y 11 (véase Apéndice B). En las mismas simulaciones no se formaron anillos de 9 nodos. Al igual que en las secciones anteriores, la temperatura máxima alcanzada se relaciona con las tasas de enfriamiento, a mayor temperatura alcanzada, mayor la pendiente con unidades de K/s.

En las simulaciones cuya densidad fue de 0.51 g/cm^3 se formaron de anillos de 9 nodos. También se observó que la proporción de anillos de 7 nodos fue más grande que en el caso anterior, especialmente en las simulaciones cuya temperatura máxima alcanzó 596 y 1040 K (véase figura 4.14).

En general, ambas proporciones de anillos de 6 y 7 nodos son mayores en comparación con los de 8, 9, 10 y 11 nodos para la misma densidad (véase Apéndice B). Un caso particular en la simulación fue el que alcanzó una temperatura máxima de 744 K, en el que se formó una cantidad significativa de anillos de 11 nodos. Este caso (y otros en los que se forman anillos más grandes) es importante debido a que existen aplicaciones de estructuras de carbón poroso en las que se necesita fijar moléculas o compuestos grandes, por ejemplo polioxometalatos (POMs). Se han aprovechado las propiedades de grupos funcionales y defectos en la red de carbón para tales efectos [44]. Sin embargo, existe la posibilidad que la formación de anillos mayores a 6 nodos permita que dichas moléculas permanezcan fijas en la red de carbón. La importancia de lo anterior se deriva del hecho que los POMs permiten que la cantidad de energía almacenada en SCs se incremente por efectos de pseudocapacitancia.

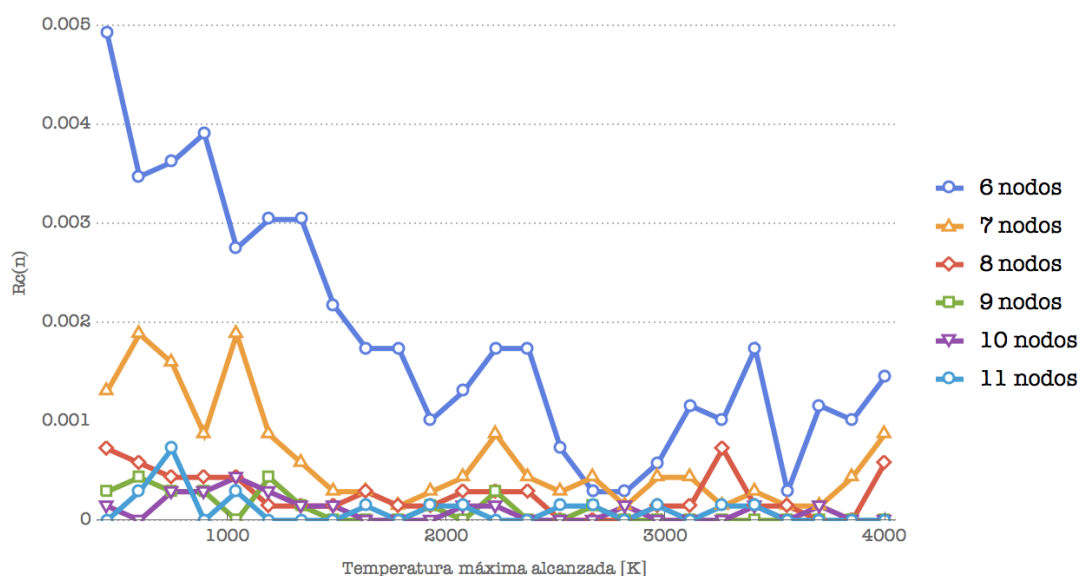


Figura 4.14: Estadística de anillos $Rc(n)$ para lignina de $\rho = 0.51 \text{ g/cm}^3$

Independientemente de la densidad de las estructuras, los anillos de 6 átomos son los que se encuentran con mayor frecuencia. Lo anterior comprueba que estos anillos presentes en las estructuras precursoras de lignina son los que predominan, debido a su estabilidad incluso a altas temperaturas. Ésto ha sido estudiado y comprobado en otras simulaciones realizadas con ReaxFF en el trabajo realizado por Muñiz et al. [43].

La reducción en la formación de anillos de 6 nodos a altas temperaturas se vio reflejado en la disminución de la magnitud de los resultados de $g(r)$ (analizando los dos casos de extremas densidades por separado). Además bajo estas últimas condiciones, los anillos formados pueden presentar un mayor grado de amorficidad, según la elongación/reducción de la distancia entre dos átomos.

En el caso de la lignina con menor densidad, el número de anillos de 6 nodos correspondiente al promedio de las 25 simulaciones es más del doble que para la lignina con densidad $\rho = 0.88 \text{ g/cm}^3$ (véase figura 4.15). La proporción más grande de anillos de 6 nodos por número total de átomos con $\rho = 0.51 \text{ g/cm}^3$ se debe a que cuando las estructuras tienen densidades cercanas a 0.9 g/cm^3 y mayores el resultado de grafitización es mayor, hecho que se ha observado en [40]. En cambio, cuando la densidad se aproxima o es mayor a 0.9 g/cm^3 existe un cambio de fase, por lo que la formación de anillos de 6 átomos pudiera disminuir.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

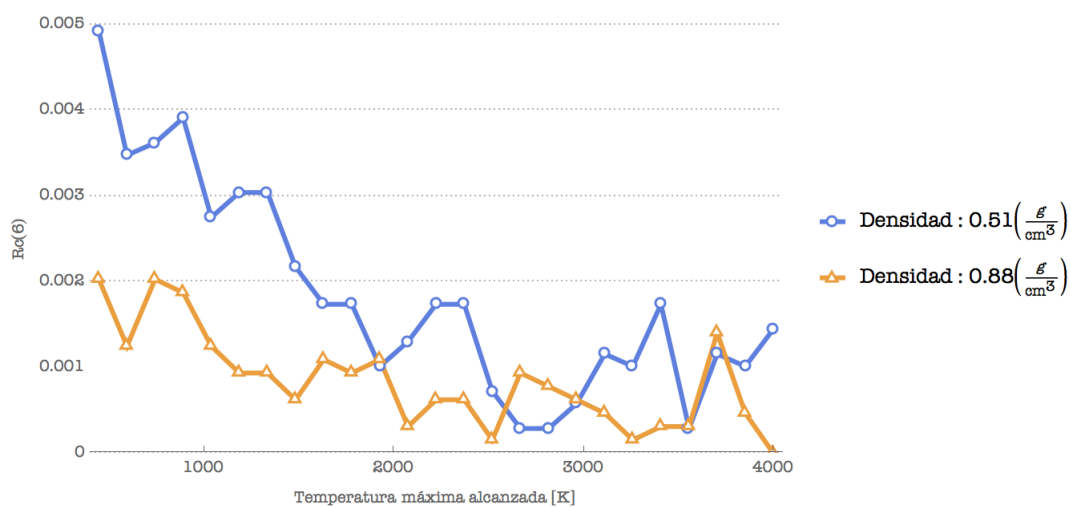


Figura 4.15: Anillos de 6 nodos para lignina con $\rho = 0.51$ y 0.88 g/cm^3

En la gráfica de anillos de 6 nodos se observó que para la simulación con 2000 pasos de calentamiento (aquella que misma que alcanzó 448 K y cuya rampa de enfriamiento fue la menos pronunciada) el número de anillos de 6 nodos para ambas densidades fue el máximo. Se comprobó la existencia predominante de configuraciones espaciales hexagonales dentro de superficies no paralelas de grafito.

Capítulo 5

Conclusiones

Una resolución importante a la que se llegó, fue que la simulación de moléculas sencillas precursoras de lignina con un potencial no reactivo provee información que se puede relacionar con datos experimentales y otros teóricos. Con ésto sería posible emplear dicho modelo para simulaciones que impliquen menor uso de recursos y también con un costo computacional reducido.

Con respecto a las simulaciones analizadas en este trabajo, se determinó que las variables involucradas afectan en distinto grado la configuración atomística de las estructuras de carbón. La característica más influyente fue la densidad elegida en los polímeros orgánicos precursores, debido a que los resultados de ASD y VD tenían una variación muy significativa. La segunda variable con mayor influencia fue la rampa de enfriamiento y por lo tanto también la temperatura máxima alcanzada, sobre todo en la formación de anillos de 6 nodos y el ASD. A partir del análisis con la FDR y S(q) se determinó que las estructuras finales tenían formas de grafito amorfo.

Acerca del diseño basado en modelos teóricos de material nanoporoso, se encontró que para la obtención de mayores ASDs la temperatura sugerida para la pirólisis debe oscilar entre 448 y 1040 K. Resultados experimentales de carbonización se acercan a los obtenidos en las simulaciones con $\rho = 0.88 \text{ g/cm}^3$. Mientras aquellos sometidos a un proceso de activación se asemejaron a los teóricos con $\rho = 0.51 \text{ g/cm}^3$.

Por otro lado, se encontró que los resultados con el potencial de Tersoff se asemejan notablemente a otros realizados experimentalmente, en donde se empleó biomasa de agave y poda de jitomate. Principalmente los resultados referentes al VD, de los cuales se realizó una correlación con los de ASD y se estimó un factor aditivo que permitió relacionar ambos grupos de datos. La evaluación en el grado de precisión de dicho factor podría realizarse por medio de la caracterización siguiendo otras metodologías. De esta forma se vislumbrarían formas más eficientes para estudiar teóricamente estructuras de carbón nanoporoso, en un tiempo más rápido dada la sistematización en la ejecución de comandos para los análisis de ASD y VD.

Así mismo se observó que para las estructuras con densidad de 0.51 y 0.88 g/cm^3 se formaron anillos cuyo tamaño era mayor a seis nodos, especialmente la densidad menor. Estas alteraciones en la formación de anillos podrían servir para la fijación de diversos

5. CONCLUSIONES

compuestos en la red de carbón.

En trabajos posteriores sería posible hacer una comparación entre dos casos para determinar cual resulta más adecuado para la capacidad de almacenamiento de energía en SCs por efectos de pseudocapacitancia y/o doble capa. El primero de ellos sería generar estructuras de carbón con distribuciones de anillos favorables, por medio de procesos de pirólisis a ciertas temperaturas para fijar, por ejemplo, POMs, o permitir la posible reacción bajo catálisis heterogénea. El segundo caso consistiría en pirolizar materia orgánica de baja densidad controlando su porosidad, debido a que de esta forma se obtienen mayores valores de ASD.

Para trabajos futuros, también sería favorable determinar el tipo de precursores de lignina encontrados en cierto tipo de materia orgánica, con el fin de realizar simulaciones más precisas y apegadas a casos reales. Lo anterior se basaría en el uso de un potencial modificado para los diferentes precursores que conforman la lignina como el cumarol, coniferol y sinapol; además se podrían generar estructuras que correspondan a la región intermedia de densidades entre los límites estudiados en este trabajo.

Apéndice A

Código para ejecución sistemática de comandos a través de Mathematica

(*Aumento del tamaño de una supercelda y creación de archivos de entrada para Zeo++*)

```
datos = ToString[Import["~/C_lignin_pyr_2000.v1"]];
UCm = String[""]; datosmod = String[""]; nf = String[""];
icon = String[""]; inc = 0.995;
pos = StringPosition[datos, "Unit cell vectors:"];
va= 100.45 0.0 0.0
vb= 0.0 40.5833 0.0
vc= 0.0 0.0 66.5476"];
For[i = 0, i < 26, i++, inc = inc + 0.005;
vac = 100.45*inc; vbc = 40.5833*inc; vcc = 66.5476*inc;
UCm = ToString[StringTemplate["Unit cell vectors:
va= '1' 0.0 0.0
vb= 0.0 '2' 0.0
vc= 0.0 0.0 '3'"][vac, vbc, vcc]];
datosmod = StringReplacePart[datos, UCm, pos];
pos2 = StringPosition["~/C_lignin_pyr_2000_X.v1", "X"];
```

A. CÓDIGO PARA EJECUCIÓN SISTEMÁTICA DE COMANDOS A TRAVÉS DE MATHEMATICA

```
icon = ToString[i];
nf = StringReplacePart["~/C_lignin_pyr_2000_X.v1", icon, pos2];
Export[nf, datosmod, "Text"]

(*Ejecución de cálculos de área y volumen con Zeo++*)

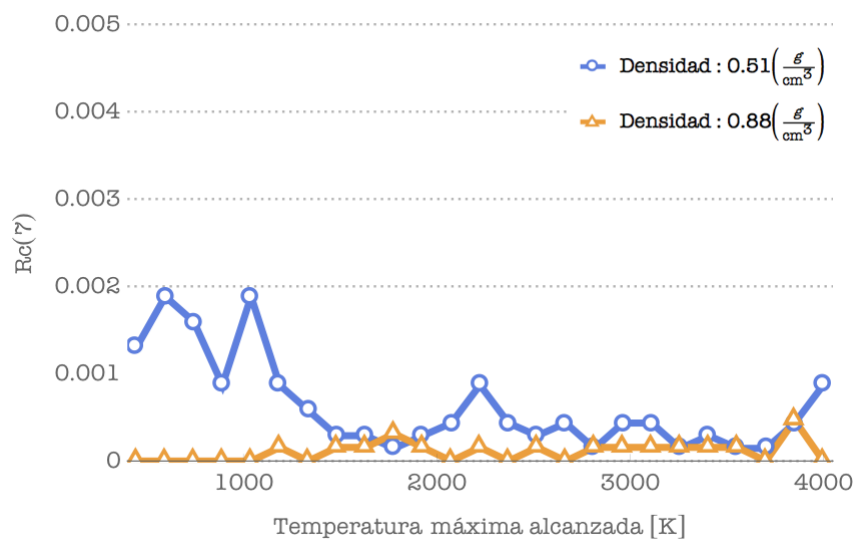
area; volumen; cmdresultados; areacad1 = String[""]; areacad2 = String[""];
areacmd = String[""]; areaout1 = String[""]; areaout = String[""];
areaout2 = String[""]; volumencad = String[""]; volumencad1 = String[""];
volumencmd = String[""]; resultados = String[""]; rst = String[""]; n = 1;
For[i = 1, i < 26, i++, n = 2000*i; nu = ToString[n];
areacad1 = ToString["cd ~/
network -ha -sa 1.95 1.95 2000 C_lignin_pyr_XXXXX_X.v1"];
pos1 = StringPosition[areacad1, "XXXXX"];
areacad2 = ToString[StringReplacePart[areacad1, nu, pos1]];
pos2 = StringPosition[areacad2, "X"];
areaout = ToString["~/C_lignin_pyr_XXXXX_X.sa"];
pos3 = StringPosition[areaout, "XXXXX"];
areaout1 = ToString[StringReplacePart[areaout, nu, pos3]];
c = 0; r = -1;
While[c == 0, r++; rst = ToString[r];
areacmd = ToString[StringReplacePart[areacad2, rst, pos2]];
Print[areacmd]; area = Run[areacmd];
pos4 = StringPosition[areaout1, "X"];
areaout2 = ToString[StringReplacePart[areaout1, rst, pos4]];
Print[areaout2];
If[FileExistsQ[areaout2] == True,
If[StringLength[Import[areaout2]] > 10, c = 1;
volumencad = ToString["cd ~/
```

```
network -ha -vol 1.825 1.825 50000 C_lignin_pyr_XXXXX_X.v1"];
posvol1 = StringPosition[volumencad, "XXXXX"];
volumencad1 = ToString[StringReplacePart[volumencad, nu, posvol1]];
posvol2 = StringPosition[volumencad1, "X"];
volumencmd = ToString[StringReplacePart[volumencad1, rst, posvol2]];
Print[volumencmd]; volumen = Run[volumencmd, c = 0], c = 0]]
resultados = ToString["cd ~/
grep "@" *.sa > final_summary_area.txt
grep "@" *.vol > final_summary_vol.txt"];
cmdresultados = Run[resultados];
```

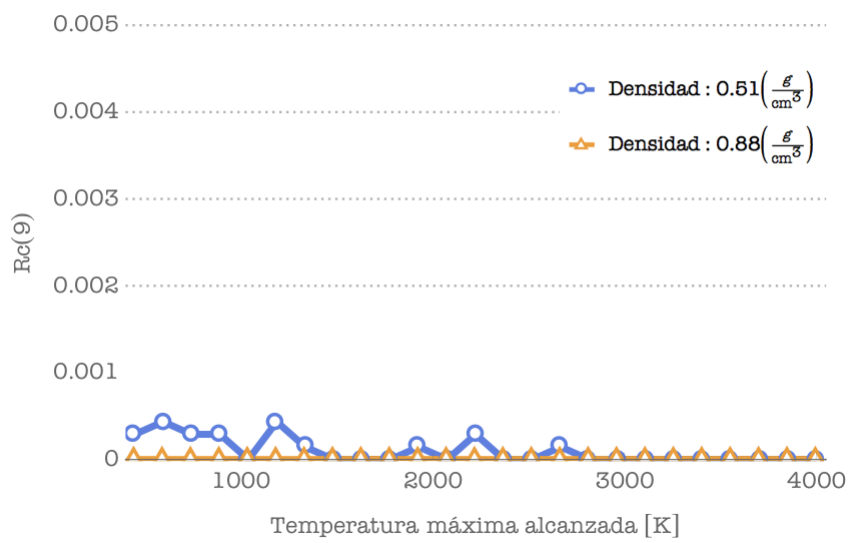
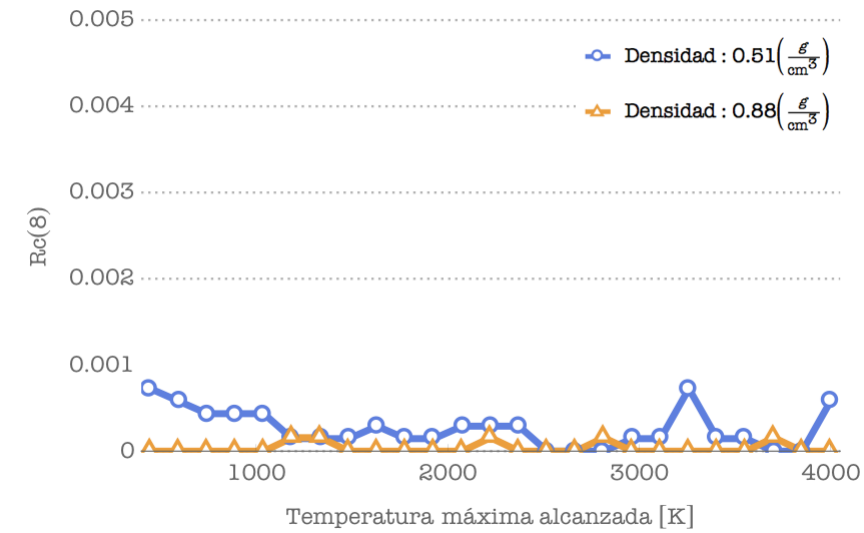
Apéndice B

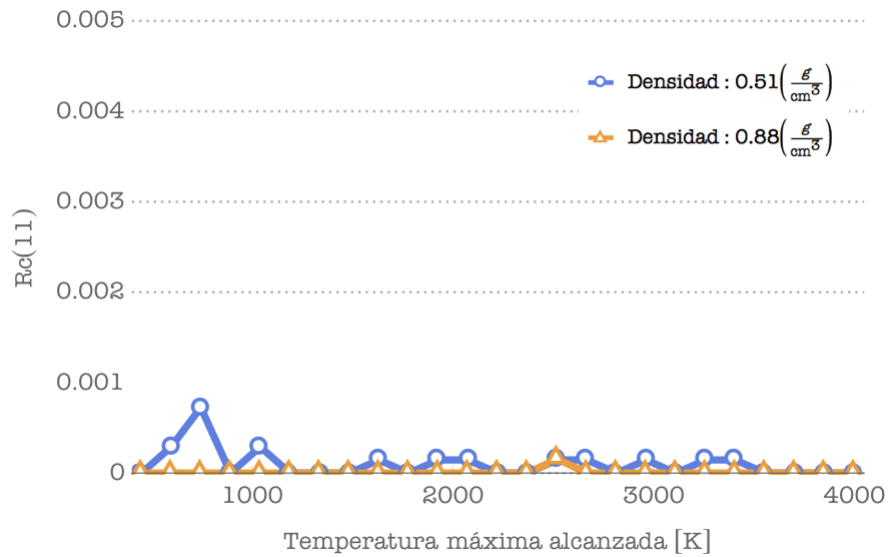
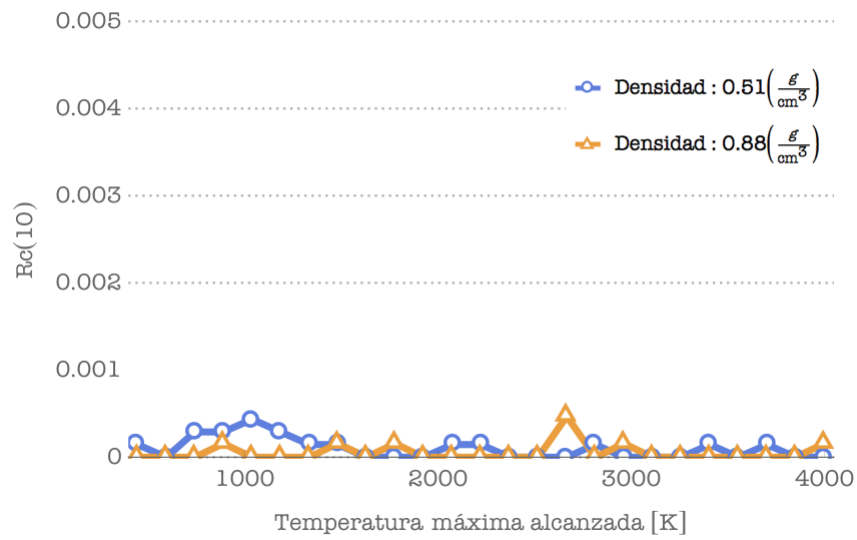
Estadística de anillos

Formación de anillos de 7, 8, 9, 10 y 11 nodos para estructuras de carbón nanoporoso con densidades $\rho = 0.88$ y 0.51 g/cm^3



B. ESTADÍSTICA DE ANILLOS





Bibliografía

- [1] ADLER, E. Lignin chemistry—past, present and future. *Wood Science and Technology* 11, 3 (sep 1977), 169–218. 15, 41
- [2] ALLEN, M. Introduction to molecular dynamics simulation. *Computational Soft Matter: From Synthetic Polymers to . . .* 23, 2 (2004), 1–28. 16
- [3] AYALA CORTÉS, A. *Producción de carbón a partir de agave mediante pirólisis solar*. Thesis, Universidad Nacional Autónoma de México, 2017. 43
- [4] BATSANOV, S. S. Van der Waals Radii of Elements. *Inorganic Materials* 37, 9 (2001), 871–885. 34
- [5] BEAUCHET, R., MONTEIL-RIVERA, F., AND LAVOIE, J. Conversion of lignin to aromatic-based chemicals (L-chems) and biofuels (L-fuels). *Bioresource Technology* 121 (oct 2012), 328–334. 11
- [6] BEGUIN, F., PRESSER, V., BALDUCCI, A., AND FRACKOWIAK, E. Carbons and Electrolytes for Advanced Supercapacitors. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* 26 (2014). XI, 8
- [7] BRIDGWATER, T., CARSON, P., AND COULSON, M. A comparison of fast and slow pyrolysis liquids from mallee. *International Journal of Global Energy Issues* 27 (2007), 204–216. 14
- [8] CANSADO, I. P., GONÇALVES, F. A., NABAIS, J. M., RIBEIRO CARROTT, M. M., AND CARROTT, P. J. PEEK: An excellent precursor for activated carbon production for high temperature application. *Fuel Processing Technology* 90, 2 (feb 2009), 232–236. 44
- [9] CANTELO, R. C. The Thermal Decomposition of Methane. *The Journal of Physical Chemistry* 28, 10 (1923), 1036–1048. 43
- [10] CHAKOLE, R., PALANDURKAR, M., AND RENGE, M. Energy management of supercapacitor with DC-DC converter. In *Energy management of supercapacitor with DC-DC converter* (Delhi, 2016). 7

BIBLIOGRAFÍA

- [11] CHÁVEZ-SIFONTES, M., AND DOMINE, M. E. Lignina, Estructura Y Aplicaciones: Métodos De Despolimerización Para La Obtención De Derivados Aromáticos De Interés Industrial Lignin, Structure and Applications: Depolymerization Methods for Obtaining Aromatic Derivatives of Industrial Interest. 15–46. XIII, 13
- [12] CHEN, H. *Biotechnology of lignocellulose: Theory and practice*. 2014. 12
- [13] CHEN, H., CONG, T. N., YANG, W., TAN, C., LI, Y., AND DING, Y. Progress in electrical energy storage system: A critical review. *Progress in Natural Science* 19, 3 (mar 2009), 291–312. 6, 7
- [14] CHMIOLA, J., YUSHIN, G., GOGOTSI, Y., PORTET, C., SIMON, P., AND TABERNA, P. L. Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less Than 1 Nanometer. *Science* 313, 5794 (2006), 1760–1763. 11
- [15] DASGUPTA, K., KRISHNA, P. S. R., CHITRA, R., AND SATHIYAMOORTHY, D. Studies on Nanostructured Amorphous Carbon by X-ray Diffraction and Small Angle X-ray Scattering. 10–13. 53, 54
- [16] DENHOLM, P., AND HAND, M. Grid flexibility and storage required to achieve very high penetration of variable renewable electricity. *Energy Policy* 39, 3 (mar 2011), 1817–1830. 5
- [17] DOSTÁL, Z., AND SOLANSKÁ, M. Calculation of accumulation unit for renewable energy source system. *Journal of Energy Storage* 14 (dec 2017), 410–415. 6
- [18] ELLENBOGEN, J. C. Supercapacitors : A Brief Overview. XI, 7, 8
- [19] ESTRADA, E. *Mathematical Tools for Physicists - Graph and network theory*. Glasgow, 2009. 25
- [20] EVANS, D. J., AND HOLIAN, B. L. The Nose–Hoover thermostat. *The Journal of Chemical Physics* 83, 8 (1985), 4069–4074. 32
- [21] FERREIRA, M. A., COSTA, M. D. D., MENDES, I. M. C., DRUMOND, M. G., PILÓ-VELOSO, D., AND FERNANDES, N. G. Lignin Model Compounds: 4,4'-O-Di- methyldehydrodiacetovanillone and 4,4'-O-Diethyldehydrodiacetovanillone MARCIA. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications* 54, 6 (1998), 837–840. 29
- [22] FRACKOWIAK, E., AND BÉGUIN, F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon* 39, 6 (may 2001), 937–950. 11
- [23] GALLEGOS, A., PACHECO CATALÁN, D., AND MIRANDA-HERNÁNDEZ, M. *Environmentally Friendly Supercapacitors*. 2016. XI, 10

-
- [24] GALLEGOS, A., RAYÓN-LÓPEZ, N., M MEJÍA, L., VILLAFÁN VIDALES, H., MIRANDA-HERNÁNDEZ, M., ROBLES, M., AND MUÑIZ, J. Porosity and Surface Modifications on Carbon Materials for Capacitance Improvement. *Mesoporous Biomaterials* 3 (2016). 44
- [25] GONZÁLEZ, A., GOIKOLEA, E., BARRENA, J. A., AND MYSYK, R. Review on supercapacitors: Technologies and materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 58 (may 2016), 1189–1206. 9
- [26] GONZÁLEZ, M. A. Force fields and molecular dynamics simulations. *Collection SFN* 12 (2011), 169–200. 17, 19
- [27] GUERRA, M. Can supercapacitors surpass energy storage, 2016. 9
- [28] GUTIERREZ, G. *Elementos de simulación computacional*. Chile, 2001. 16, 19
- [29] HOEL, M., AND KVERNDOKK, S. Depletion of fossil fuels and the impacts of global warming. *Resource and Energy Economics* 18, 2 (jun 1996), 115–136. 5
- [30] HUCZKO, A., AND SZYMAŃSKI, A. Thermal decomposition of carbon dioxide in an argon plasma jet. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 4, 1 (mar 1984), 59–72. 43
- [31] HUFNAGEL, T. C. Structural characterization of amorphous materials using x-ray scattering. In *Materials Science* (Maryland, 2010), Johns Hopkins University, p. 38. 49
- [32] HUMPHREY, W., DALKE, A., AND SCHULTEN, K. VMD: Visual molecular dynamics. *Journal of Molecular Graphics* 14, 1 (1996), 33–38. 30
- [33] IRENA. Análisis del mercado de energías renovables - América Latina. Tech. rep., International Renewable Energy Agency, Emiratos Árabes Unidos, 2016. 5
- [34] KIM, J., SUHARTO, Y., AND DAIM, T. U. Evaluation of Electrical Energy Storage (EES) technologies for renewable energy: A case from the US Pacific Northwest. *Journal of Energy Storage* 11 (jun 2017), 25–54. 5
- [35] KING, S. V. Ring configurations in a random network model of vitreous silica. *Nature* 213, 5081 (mar 1967), 1112–1113. 25
- [36] LE ROUX, S., AND PETKOV, V. ISAACS-interactive structure analysis of amorphous and crystalline systems. *Journal of Applied Crystallography* 43, 1 (2010), 181–185. xi, xiii, 22, 24, 26
- [37] LI, Y., HU, Y.-S., LI, H., CHEN, L., AND HUANG, X. A superior low-cost amorphous carbon anode made from pitch and lignin for sodium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A* 4, 1 (2016), 96–104. 15
-

BIBLIOGRAFÍA

- [38] LOBATO PERALTA, D. R. Propiedades fisicoquímicas de carbones obtenidos por pirólisis solar (A publicar), 2018. 37
- [39] LOVINS, A. *Reinventing Fire: Bold Business Solutions for the New Energy Era*. Chelsea Green Publishing, 2013. 6
- [40] MEJÍA-MENDOZA, L., VALDEZ-GONZALEZ, M., MUÑIZ, J., SANTIAGO, U., CUENTAS-GALLEGOS, A., AND ROBLES, M. A theoretical approach to the nanoporous phase diagram of carbon. *Carbon* 120 (aug 2017), 233–243. 32, 48, 57
- [41] MEJÍA-MENDOZA, L. M. Diálogos privados sobre simulación de pirólisis de estructuras con polímeros de lignina, 2017. 29
- [42] MISHRA, R. K., ZACHARIAH, A. K., AND THOMAS, S. Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy Techniques for Nanomaterial. In *Microscopy Methods in Nanomaterials Characterization*. Elsevier, 2017, pp. 383–405. 25
- [43] MUÑIZ, J., ESPINOSA TORRES, N. D., GUILLÉN LÓPEZ, A., LONGORIA, A., CUENTAS-GALLEGOS, A. K., AND ROBLES, M. Insights into the design of carbon electrodes for energy storage devices coming from biomass residues: A reactive molecular dynamics study (To be submitted). 37, 43, 57
- [44] MUÑIZ, J., GALLEGOS, A., ROBLES, M., AND VALDEZ-GONZÁLEZ, M. Bond formation, Electronic Structure, and Energy Storage Properties on Polyoxometalate-Carbon Nanocomposites. *Theoretical Chemistry Accounts* 135 (2016). 56
- [45] NAVARRO-SUÁREZ, A. M., SAUREL, D., SÁNCHEZ-FONTECOBA, P., CASTILLO-MARTÍNEZ, E., AND CARRETERO-GONZÁLEZ, J. Temperature effect on the synthesis of lignin-derived carbons for electrochemical energy storage applications. 296–306. 40, 45, 48
- [46] NERC. Accommodating High Levels of Variable Generation. Tech. rep., North American Reliability Corporation, 2009. 6
- [47] PANDOLFO, A. G., AND HOLLENKAMP, A. F. Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of Power Sources* 157, 1 (2006), 11–27. 11, 45, 47
- [48] PERST, H. *Organische Chemie. Grundlagen, Mechanismen, bioorganische Anwendungen*. Von M. A. Fox und J. K. Whitesell. Aus dem Amerikanischen übersetzt von E. Buchholz, F. Glauner, J. Lichtenthäler, S. Müller-Becker und K. Wolf. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, vol. 108. 1996. 53
- [49] PLIMPTON, S. Fast Parallel Algorithms for Short – Range Molecular Dynamics. *Journal of Computational Physics* 117, June 1994 (1995), 1–19. 21
- [50] POSTIC, S., SELOSSE, S., AND MAÏZI, N. Energy contribution to Latin American INDCs: Analyzing sub-regional trends with a TIMES model. *Energy Policy* 101 (feb 2017), 170–184. 5

-
- [51] RANGANATHAN, R., ROKKAM, S., DESAI, T., AND KEBLINSKI, P. Generation of amorphous carbon models using liquid quench method: A reactive molecular dynamics study. *Carbon* 113 (2017), 87–99. 32
- [52] ROMERO, C., NOYOLA, J. C., SANTIAGO, U., VALLADARES, R. M., VALLADARES, A., AND VALLADARES, A. A. *A new approach to the computer modeling of amorphous nanoporous structures of semiconducting and metallic materials: A review*, vol. 3. 2010. 11, 53
- [53] ROSS W. WHETTEN, JOHN J. MACKAY, AND SEDEROFF, R. R. Recent advances in understanding lignin biosynthesis. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology* 49, 1 (1998), 585–609. 11
- [54] SANGHA, A., PETRIDIS, L., SMITH, J., ZIEBELL, A., AND PARKS, J. Molecular simulation as a tool for studying lignin. *Environmental Progress & Sustainable Energy - ENVIRON PROG SUSTAIN ENERGY* 31 (2012), 47–54. XI, 13, 14, 15
- [55] SENER. Balance nacional de energía 2016. Tech. rep., Secretaría de Energía, México, 2017. 5
- [56] SEVILLA, M., AND MOKAYA, R. Energy storage applications of activated carbons: supercapacitors and hydrogen storage. *Energy & Environmental Science* 7, 4 (2014), 1250–1280. 45
- [57] SHERRILL, C. D. Computational Chemistry, 2001. 16
- [58] SHI, H. Activated carbons and double layer capacitance. *Electrochimica Acta* 41, 10 (jun 1996), 1633–1639. 11
- [59] SHIM, H.-S., HURT, R. H., AND YANG, N. Y. A methodology for analysis of 002 lattice fringe images and its application to combustion-derived carbons. *Carbon* 38, 1 (jan 2000), 29–45. 12
- [60] SILVA, S., AND RAVI, P. *Properties of amorphous carbon*. EMIS datareviews series. INSPEC, 2003. 51
- [61] SUHAS, CARROTT, P. J. M., AND RIBEIRO CARROTT, M. M. L. Lignin - from natural adsorbent to activated carbon: A review. *Bioresource Technology* 98, 12 (2007), 2301–2312. XI, 12, 15, 40, 45, 47
- [62] SUN, R.-C., AND XU, F. Chapter 2 – Structure, Ultrastructure, and Chemical Composition. In *Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels*. 2010, pp. 9–47. 13
- [63] TERSOFF, J. Empirical interatomic potential for carbon, with applications to amorphous carbon. *Physical Review Letters* 61, 25 (1988), 2879–2882. 19, 20
- [64] TERSOFF, J. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Physical Review Letters* 37, 12 (1988), 6991–7000. 19
-

- [65] THOMMES, M., CYCHOSZ, K. A., AND NEIMARK, A. V. Advanced Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Carbons. In *Novel Carbon Adsorbents*. Elsevier, 2012, pp. 107–145. 48
- [66] TROLDBORG, N., AND SØRENSEN, J. A simple atmospheric boundary layer model applied to large eddy simulations of wind turbine wakes. *Wind Energy* 17, April 2013 (2014), 657–669. 7
- [67] VALLES-SÁNCHEZ, A., ROSALES-MARINES, L., SERRATO-VILLEGAS, L. E., AND FARIÁS-CEPEDA, L. *Métodos y Usos de la Química Computacional*, 2014. 15
- [68] WANG, S., WEI, T., AND QI, Z. Supercapacitor Energy Storage Technology and its Application in Renewable Energy Power Generation System. In *Proceedings of ISES World Congress 2007 (Vol. I – Vol. V)* (Berlin, Heidelberg, 2009), D. Y. Goswami and Y. Zhao, Eds., Springer Berlin Heidelberg, pp. 2805–2809. 7
- [69] WASEDA, Y. Anomalous X-Ray Scattering for Materials Characterization. *STMP* 179 (2002), 161–179. XI, 23
- [70] WIKIBOOKS. *Molecular Simulation/Radial Distribution Functions*, 2017. XI, 24
- [71] WILLEMS, T. F., RYCROFT, C. H., KAZI, M., MEZA, J. C., AND HARANCZYK, M. Algorithms and tools for high-throughput geometry-based analysis of crystalline porous materials. *Microporous and Mesoporous Materials* 149, 1 (2012), 134–141. 27
- [72] XU, C., AND FERDOSIAN, F. Conversion of Lignin into Bio-Based Chemicals and Materials. 15
- [73] ZHANG, L., AND ZHAO, X. S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chemical Society reviews* 38 (2009), 2520–2531. 9, 47
- [74] ZHANG, X., YAN, Q., LENG, W., LI, J., ZHANG, J., CAI, Z., AND HASSAN, E. B. Carbon nanostructure of kraft lignin thermally treated at 500 to 1000 C. *Materials* 10, 8 (2017), 1–14. 15