

Indice

Capítulo 1: Introducción y objetivos	1
1.1 Sistemas metal-hidrógeno: generalidades y caracterización	1
1.2 Algunas aplicaciones de los sistemas MH	4
1.2.1 Almacenamiento de hidrógeno	4
1.2.2 Máquinas termodinámicas	4
1.2.3 Purificadores de hidrógeno	6
1.2.4 Baterías Ni-MH	6
1.3 Cinética de absorción y desorción del hidrógeno	6
1.4 Espectroscopía de Desorción Térmica (TDS)	9
1.5 Objetivos	11
Referencias	13
Capítulo 2: Modelos del experimento I	15
2.1 Introducción	15
2.2 Antecedentes	16
2.2.1 Física de superficies: el modelo de Redhead	17
2.2.2 Física del vacío: el modelo de Farrell y Carter	17
2.2.3 Sistemas metal-hidrógeno I: el modelo de Malinowski	18
2.2.4 Sistemas metal-hidrógeno II: el modelo de Stern et al.	19
2.2.5 Sistemas metal-hidrógeno III: el modelo de Pick y Davenport	19
2.2.6 Sistemas metal-hidrógeno IV: el modelo de Mavrikakis et al.	20
2.3 Modelo RD	21
2.4 Aproximaciones analíticas del modelo RD	23
2.4.1 Desorción limitada por los procesos de la superficie: el modelo R	23
2.4.1.1 Método 1: directo	27
2.4.1.2 Método 2: calentamiento variable	28
2.4.1.3 Método 3: método de Redhead	28
2.4.1.4 Método 4: método de Chan exacto	29
2.4.1.5 Método 5: cociente directo	29
2.4.1.6 Método 6: flanco inicial	30
2.4.2 Desorción limitada por difusión en el interior: el modelo D	30
2.4.2.1 Método 1: calentamiento variable	35
2.4.2.2 Método 2: método de Redhead difusivo	36
2.4.2.3 Método 3: método de Chan difusivo	36
2.4.2.4 Método 4: cociente directo	36
2.4.2.5 Método 5: flanco inicial	36
2.5 Conclusiones	37
Referencias	39
Apéndice A: la función Θ	41

Capítulo 3: Modelo RD: resultados numéricos y simulaciones	45
3.1 Introducción	45
3.2 Simulaciones	45
3.2.1 Algoritmo	46
3.2.1.1 generalidades	46
3.2.1.2 Distribución de tiempos/temperaturas de evolución	47
3.2.2 Resultados	51
3.2.2.1 Simulaciones variando parámetros de la medición	53
3.2.2.2 Simulaciones variando parámetros del material	55
3.3 Resultados numéricos	58
3.3.1 Algoritmo	58
3.3.2 Resultados	58
3.4 Análisis de mecanismos limitantes	59
3.4.1 “Diagrama de fases” para el mecanismo limitante	59
3.4.2 Identificación del mecanismo limitante	63
3.5 Aproximación por los modelos R y D	64
3.5.1 Cinética controlada por la superficie	65
3.5.2 Cinética controlada por el interior	65
3.5.3 Ausencia de mecanismo limitante	67
3.5.4 Borde de fases	68
3.6 Conclusiones	69
Referencias	70
Capítulo 4: Modelos del experimento II	71
4.1 Introducción	71
4.2 El modelo	72
4.3 Aproximaciones del modelo en presencia de mecanismos limitantes	76
4.3.1 Desorción controlada por difusión en la fase β	77
4.3.2 Desorción controlada por la transformación de fase $\beta \rightarrow \alpha$	81
4.3.3 Desorción controlada por difusión en la fase α	84
4.3.4 Desorción controlada por la transferencia de partículas entre el interior y la superficie	88
4.3.5 Desorción controlada por la recombinación en la superficie	90
4.4 Restricción del modelo a una sola fase	92
4.5 Conclusiones	94
Referencias	96
Capítulo 5: El equipo experimental	97
5.1 La técnica	97
5.2 El equipo	98
5.2.1 Esquema general	98
5.2.2 El reactor	101
5.2.3 Sistema de calefacción y portamuestra	103

5.2.4 Medición del flujo	106
5.2.5 Sistema de evacuación	107
5.2.6 Adquisición de datos y control	108
5.2.7 Análisis del funcionamiento: espectro de fondo	109
5.2.8 Contaminación de las muestras con azufre	112
5.3 Conclusiones	112
Referencias	113
Capítulo 6: Selección y caracterización de las muestras	115
6.1 Introducción	115
6.2 El sistema paladio-hidrógeno, características generales	116
6.2.1 Termodinámica del sistema	116
6.2.2 Cinética de absorción y desorción	119
6.2.3 Difusión de hidrógeno en paladio	120
6.2.4 Otras características	121
6.3 Caracterización de las muestras	121
6.3.1 Observaciones por SEM	121
6.3.2 Difractometría de rayos X	127
6.4 Conclusiones	131
Referencias	133
Capítulo 7: Aplicación al estudio del sistema paladio-hidrógeno	135
7.1 Introducción	135
7.2 Resultados en polvo de paladio	135
7.2.1 Características generales	135
7.2.2 Análisis de la cinética de desorción	142
7.3 Resultados en gránulos, láminas y alambres de paladio	149
7.3.1 Gránulos	149
7.3.2 Láminas	150
7.3.3 Alambre de paladio de 1mm de diámetro	151
7.3.4 Alambre de paladio de 0.5 mm de diámetro tratado electroquímicamente	153
7.4 Comparación de las distintas muestras utilizadas	154
7.5 Conclusiones	158
Referencias	161

Capítulo 8: Influencia del azufre en la cinética del sistema paladio-hidrógeno	163
8.1 Introducción	163
8.2 Antecedentes	164
8.3 Determinación de la composición superficial de las muestras utilizadas	165
8.3.1 Difractometría de rayos X	165
8.3.2 Análisis por EDS	167
8.3.3 Análisis por Espectroscopía de Electrones Auger	167
8.4 Análisis de la cinética de absorción y desorción en muestras contaminadas	170
8.4.1 Absorción	170
8.4.2 Desorción	172
8.5 Conclusiones	179
Referencias	182
Capítulo 9: Conclusiones	183
9.1 Equipo experimental	183
9.2 Modelos	184
9.3 Aplicación al estudio del sistema paladio-hidrógeno	186
9.4 Aplicaciones de los conocimientos generados	190
Referencias	192