

Índice general

Resumen	I
Abstract	III
1 Introducción General	1
1.1 Economía del Hidrógeno	1
1.2 Almacenamiento de hidrógeno	4
1.2.1 Gas comprimido ...	5
1.2.2 Líquido	7
1.3 Materiales Almacenadores de Hidrógeno - Clasificación.	9
1.3.1 Sólidos de elevada área específica - Adsorción .	10
1.3.1.1 Materiales Base Carbono.	10
1.3.1.2 Materiales Porosos	11
1.3.2 Hidruros.....	11
1.3.2.1 Hidruros Iónicos	14
1.3.2.2 Hidruros Covalentes	15
1.3.2.3 Hidruros Metálicos o Intersticiales .	19
1.4 Resumen de las Propiedades de los Sistemas de Almacenamiento .	23
1.5 Características generales de los Hidruros	25
1.5.1 Termodinámica.....	25
1.5.2 Cinética de sorción de H ₂ .	28
1.5.2.1 Mecanismo de Hidruración o Absorción de H ₂	31
1.5.2.2 Mecanismo de Deshidruración o Desorción de H ₂	34
1.5.2.3 Bondad de ajuste	36
1.6 Sistema Mg-H ₂	37
1.6.1 Síntesis de MgH ₂	39
1.6.2 Limitaciones del MgH ₂ para las aplicaciones prácticas	40
1.6.3 Estrategias para reducir la entalpía de sorción de H ₂ . .	41
1.6.3.1 Hidruros basados en fases intermetálicas (Ie)	41
1.6.3.2 Hidruros basados en sistemas de mezcla endotérmica .	42
1.6.3.3 Compuestos de hidruros reactivos	43
1.6.4 Estrategias para incrementar las velocidades de absorción y desorción de H ₂	43
1.6.4.1 Molienda mecánica.	44

1.6.4.2	Efecto de catalizadores	46
1.6.5	Sensibilidad a la contaminación gaseosa	52
1.7	Objetivos y Estructura de la Tesis	54
2	Técnicas Experimentales	55
2.1	Introducción	55
2.2	Molienda Mecánica	56
2.2.1	Tipos de molinos	56
2.2.2	Parámetros de Molienda	59
2.2.3	Molino UniBallMill II	60
2.2.3.1	Especificaciones técnicas	62
2.2.4	Condiciones experimentales	63
2.3	Difracción de Rayos X	64
2.3.1	Ensanchamiento del pico de difracción	65
2.3.2	Determinación del tamaño de cristalita a partir de nuestros experimentos	66
2.3.3	Condiciones experimentales	68
2.3.3.1	Determinación del ancho instrumental	68
2.3.3.2	Variabilidad de las mediciones y del ajuste	69
2.3.3.3	Condiciones de realización de los experimentos	69
2.4	Microscopía Óptica	70
2.4.1	Condiciones experimentales	71
2.5	Microscopías Electrónicas de Barrido (SEM) y de Transmisión (TEM)	72
2.5.1	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	72
2.5.1.1	Condiciones experimentales	73
2.5.2	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	73
2.5.2.1	Condiciones experimentales	74
2.6	Análisis Térmico. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	75
2.6.1	Calorímetro TA 2910 con accesorio de Alta Presión	78
2.6.2	Condiciones experimentales	80
2.7	Granulometría Láser	81
2.7.1	Conceptos generales	82
2.7.2	Granulómetro	82
2.7.3	Resultados y condiciones experimentales	84
2.8	Medición de Área BET	85
2.8.1	Determinación	86
2.8.2	Condiciones experimentales	86
2.9	Técnicas de Caracterización de la Interacción con Hidrógeno	87
2.9.1	Introducción	87
2.9.2	Técnicas Volumétricas	87
2.9.2.1	Cinéticas convencionales	88
2.9.2.2	Mediciones de equilibrio	89
2.9.2.3	Absorción y Desorción programadas en presión.	89

ÍNDICE GENERAL	VII
2.9.3 Equipo volumétrico	90
2.9.4 Condiciones experimentales	99
2.9.4.1 Isotermas	100
2.9.4.2 Cinéticas convencionales.	101
2.9.4.3 Cinéticas de PPAD	102
3 Síntesis y Caracterización de Hidruros	103
3.1 Introducción.....	103
3.2 Síntesis de MgH ₂ con y sin aditivos	103
3.2.1 Hidruración durante la Molienda Mecánica Reactiva	104
3.2.2 Hidruración durante los Períodos de Descanso.	109
3.3 Difracción de Rayos X	113
3.4 Descomposición Térmica de MgH ₂	119
3.5 Análisis Morfológico de los polvos resultantes de la Molienda Mecánica Reactiva	123
3.6 Otros materiales.	132
3.7 Principales conclusiones	134
4 Caracterización de los Materiales Almacenadores mediante Técnicas Volumétricas	137
4.1 Introducción.....	137
4.2 Cinética de Sorción de Hidrógeno	137
4.3 Caracterización Termodinámica	139
4.4 Aditivos: efecto de variables asociadas a su incorporación sobre la cinética de sorción de H ₂	142
4.4.1 GRAFITO.	142
4.4.1.1 Efecto de la Cantidad de Grafito	142
4.4.1.2 Efecto de la Morfología Inicial del Grafito	145
4.4.1.3 Efecto del Momento de Incorporación del Grafito.	147
4.4.1.4 Efecto de las Condiciones de Deshidruración Inicial	151
4.4.2 NITRURO DE BORO	152
4.5 Ciclado inicial de los materiales	159
4.6 Principales conclusiones	165
5 Influencia del Ciclado de Absorción y Desorción de Hidrógeno sobre las Propiedades de los Materiales Almacenadores	167
5.1 Introducción.....	167
5.2 Cinéticas convencionales de desorción y absorción a 325°C: algunos ciclos.	167
5.2.1 Diez ciclos de desorción y absorción a 325°C	175
5.3 Análisis de la influencia del ciclado en equipo volumétrico en la morfología y microestructura	177
5.4 Análisis de la influencia del ciclado en equipo volumétrico en la desorción mediante DSC	185
5.5 Análisis de ciclado de desorción y absorción mediante HPDSC	190

5.6	Análisis de ciclado de desorción mediante PPAD	199
5.7	Principales conclusiones	200
6	Análisis de los Mecanismos Cinéticos de Absorción y Desorción de Hidrógeno	203
6.1	Introducción.....	203
6.2	Absorción de Hidrógeno	204
6.2.1	Referencias acerca de la hidruración del Mg	204
6.2.2	Resultados experimentales	207
6.2.3	Ajuste de Modelos Teóricos para la hidruración de (Mg) y $(1-[g+10Gp])$.	212
6.2.3.1	(Mg) ...	213
6.2.3.2	$(Mg+10Gp)$	215
6.3	Desorción de Hidrógeno	218
6.3.1	Referencias acerca de la deshidruración del MgH_2 .	218
6.3.2	Resultados experimentales	220
6.3.3	Ajuste de Modelos Teóricos para la deshidruración de (Mg) y $(Mg+10Gp)$	222
6.3.4	Energía de activación para la deshidruración y discusión del mecanismo	223
6.4	Principales conclusiones	228
	Conclusiones Generales	229
	Apéndice	237
	Bibliografía	243
	Agradecimientos	259
	Publicaciones	261