TESIS
CARRERA DE DOCTORADO EN FISICA

ANALISIS DE LA TECNICA ESPECTROSCOPIA DE DESORCION TERMICA (TDS) Y SU APLICACION PARA LA CARACTERIZACION DE SISTEMAS METAL-HIDROGENO

Facundo J. Castro

Dr. Gabriel Meyer
Director

Dr. Horacio Wio
co-Director

Lic. Facundo J. Castro
Doctorando

San Carlos de Bariloche
Marzo de 2000

Please be aware that all of the Missing Pages in this document were originally blank pages

Agradecimientos

La realización de este trabajo hubiera sido imposible sin la colaboración de toda la gente que durante estos años me brindó con excelente disposición y voluntad su ayuda. Quienes son capaces de trabajar el metal, quienes me dijeron "y si probas así...", quienes se apuraron cuando estaba apurado y quienes encontraron tiempo cuando no había, quienes me dieron esa pequeña piecita o un poquito de tal o cual material sin los cuales nada hubiera funcionado, quienes construyen el agradable clima de trabajo de todos los días, quienes desde lejos están. A todos ellos quiero agradecer.

En particular:

A Gabriel Meyer por su excelente disposición, a pesar de las múltiples tareas que lo ocupan, por tener siempre un rato para charlar, para leer y para crear, y por haberme dado la oportunidad de hacer este trabajo.

A Pedro Bavdaz y Raúl Stuke por sus valiosas sugerencias sobre el diseño del equipo y por la construcción de muchas de sus partes; a Carlos Gomez (Popi), Carlos Talauer (Pájaro) y la gente del Taller.

A Fritz Tutzauer, Juan Carlos Eggenschwiller y la gente del Taller de Electromecánica del CAB por la construcción del reactor del equipo.

A Francisco Fürst (Tuco) del Taller de Vidrios.

A Guillermo Zampieri, quien me dio una mano muy grande realizando las mediciones de Espectroscopía Auger.

A Alejandro Sánchez, con quien hicimos las simulaciones del experimento.

A Horacio Wio, con quien discutí el modelo RD.

A Carlos Cotaro (Cacho) y Silvia Dutrús, por hacer que los electrones del SEM revelen las formas de las muestras.

A Ernesto Scerbo, por comandar los rayos X a bajas y altas temperaturas.

A Jorge Bergaglio, por ayudarme a callar a los ruidosos electrones del sistema de calentamiento del equipo.

A Pablo Argañaraz, por mantener a raya a las computadoras.

A Diego Rodríguez, Guillermo Fernández, Graciela Bertolino, Guillermina Urretavizcaya y Fabiana Gennari, la muchachada del laboratorio.

A los integrantes del grupo Fisicoquímica.

A Alberto Caneiro, que me proporcionó el polvo de paladio.

A Ann Borsinger, que siempre me ayuda con el inglés.

A la gente de la biblioteca Leo Falicov.

A Adriana, por todo.

A Alberto y Flavia, Gustavo, Horacio y Elín, Miguel Angel, Marcelo, mis amigos.

A La Banda: Luis, Marcelito, Pablo y Pierre.

A mi familia, mis hermanos: Luciana y Martín, mi Mamá y Raúl, mi Viejo.

Al Conicet, por haberme otorgado las becas que permitieron realizar este trabajo.

Resumen

Este trabajo presenta los desarrollos teóricos y experimentales realizados para estudiar la desorción de hidrógeno en sistemas metálicos por Espectroscopía de Desorción Térmica (TDS). Con esta técnica se estimula la desorción del gas contenido en el sistema mediante el calentamiento programado de la muestra. Para realizar el estudio se construyó un equipo original, de diseño propio, y se desarrollaron modelos de los procesos involucrados durante la desorción. Tanto el equipo como los modelos se aplican al análisis de la desorción de hidrógeno en un sistema real.

Comenzamos analizando los modelos desarrollados para interpretar los resultados de los experimentos. Estos modelos tienen como característica más sobresaliente la consideración simultánea de procesos de difusión en el interior y de reacción en la superficie del material. En ellos se consideran sistemas metal-hidrógeno con una o dos fases termodinámicas. Presentamos resultados numéricos, simulaciones computacionales y aproximaciones analíticas de los modelos originales. Utilizando estos resultados analizamos las características más importantes de los espectros, según el proceso cinético relevante, y determinamos los cambios que surgen en las curvas al modificarse parámetros del material (energías de activación, geometría) y parámetros del experimento (velocidad de calentamiento, concentración inicial).

Luego, presentamos un equipo original, diseñado y construido durante la ejecución de este trabajo para realizar los experimentos de TDS. Se describen sus características generales, sus componentes, el rango de operación y la sensibilidad, y también se realiza un análisis del espectro de fondo.

Utilizamos el sistema Pd-H como banco de pruebas para el equipo y los modelos. Las muestras seleccionadas: polvos, gránulos, láminas y alambres de paladio, fueron caracterizadas previamente con el fin de analizar su composición, sus rasgos morfológicos y sus tamaños característicos. Se presentan los estudios realizados por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Difractometría de Rayos X (XRD) y Espectroscopía de Electrones Auger (AES).

Más adelante, analizamos en detalle los espectros de desorción obtenidos en polvo de paladio. Del análisis de los espectros determinamos el mecanismo limitante para la desorción y las energías de activación características. Cuando el sistema se encuentra en la fase β (hidruro) el mecanismo limitante es la recombinación y posterior desorción de dos átomos de hidrógeno en la superficie del material. Cuando la superficie del material se encuentra en la fase α (solución sólida) el mecanismo limitante es uno de los procesos que ocurren en la superficie del material: pasaje de un átomo de hidrógeno del interior hacia la superficie del material o recombinación de dos átomos de hidrógeno y posterior desorción en la superficie. Del ajuste de los espectros se obtienen energías de activación de 31 ± 6 kJ/mol para la desorción en la fase β y de 35 ± 3 kJ/mol para la fase α. Los espectros del polvo se comparan luego con espectros obtenidos sobre gránulos, láminas y alambres de paladio. De esta comparación surge un análisis de los procesos de desorción como función del tamaño característico y de la geometría de las muestras.

Finalmente, presentamos un estudio de la cinética de desorción en el sistema Pd-H bajo contaminación superficial con azufre. Esta contaminación produce como efectos principales un retardo en la absorción y en la desorción del gas sin una pérdida apreciable de la capacidad de absorción del material.

El equipamiento experimental implementado y los modelos teóricos desarrollados posibilitaron el estudio de un sistema MH utilizando muestras con distinta morfología, geometría, tamaño característico, masa y estado superficial. Los espectros fueron medidos para diferentes concentraciones de hidrógeno y velocidades de calentamiento. Los resultados obtenidos permiten proponer la aplicación de la Espectroscopía de Desorción Térmica para el estudio y la caracterización de la desorción de hidrógeno en sistemas MH. Esta técnica resulta apropiada para el análisis detallado de las propiedades físicas de estos sistemas y para la evaluación cualitativa del comportamiento cinético y de su posible influencia en la operación de dispositivos tecnológicos.

Abstract

We present the theoretical and experimental developments made to study the desorption of hydrogen from metallic samples by Thermal Desorption Spectroscopy (TDS). With this technique gas desorption is stimulated by the programmed heating of the sample. To perform the study we set up a newly designed equipment and develop theoretical models of the kinetic processes involved. The equipment and the models are used to analyze the desorption process in a real system.

We begin by analyzing the models developed to interpret the results of the experiments. These models consider simultaneously bulk diffusion and surface reaction processes in metal-hydrogen systems with one or two thermodynamic phases. We present numerical results, computer simulations and analytical approximations of the original models. Based on these results we analyze the main features of the spectra for the different relevant kinetic processes, and determine the changes induced in them when material parameters (activation energies, geometry) or experimental parameters (heating speed, initial concentration) are modified.

We present the original equipment, designed and constructed during this work to perform the TDS experiments. We describe its main characteristics, its components, its range of operation and its sensibility. We also offer an analysis of the background spectrum.

We use the Pd-H system to test the equipment and the models. The samples chosen, powders, granules, foils and wires, were previously characterized to analyze their composition, their morphology and their characteristic size. We show the results of Scanning Electron Microscopy (SEM) observation, X ray diffraction (XRD) and Auger Electron Spectroscopy (AES) analysis.

We then present and analyze in depth the experimental desorption spectra of the palladium powder. Based on the analysis we determine the rate limiting step for desorption and the characteristic activation energies. When the system is on the β phase (hydride) the rate limiting step is the recombination of two hydrogen atoms on the surface of the material. When the surface of the sample is in the α phase (solid solution) the rate limiting step is one of the processes that occurs on the surface of the material: the transfer of a hydrogen atom from the bulk to the surface or the recombination and desorption on the surface. By fitting the spectra we obtain an activation energy equal to 31 ± 6 kJ/mol for the β phase, and equal to 35 ± 3 kJ/mol for the α phase. We also compare the spectra of the powder with the spectra of the granules, foils and wires. Based on this comparison we analyze the effect on the desorption spectra of the characteristic size and geometry of the samples.

Finally, we present a study of hydrogen desorption in the Pd-H system poisoned with sulfur. The poisoning produces as main effects a delay of the absorption and desorption processes without any appreciable loss in the storage capacity of the material.

The experimental apparatus and theoretical models developed have been applied to the study of a MH system using samples with different morphology, characteristic size, geometry and surface state. The spectra were measured for different hydrogen concentrations and heating speeds. The results obtained encourage the utilization of TDS for the study and characterization of hydrogen desorption in MH systems. The technique is suited for the detailed analysis of the physical properties of the system

and for the qualitative evaluation of the kinetic processes and their possible influence on technological devices.

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**

Principales siglas y símbolos

AES	Espectroscopía de Electrones Auger (Auger Electron Spectroscopy).
FDP	Función de Distribución de Probabilidad.
MH	Metal-Hidrógeno.
scc	Centímetros cúbicos estándar (standard cubic centimeter).
sccm	Centímetros cúbicos estándar por minuto.
SEM	Microscopía Elctrónica de Barrido (Scanning Electron Microscopy).
TDS	Espectroscopía de Desorción Térmica (Thermal Desorption Spectroscopy).
TSS	Solubilidad Sólida Terminal (Terminal Solid Solubility).
XRD	Difractometría de Rayos X (X Ray Diffractometry).

α	Velocidad de calentamiento ó fase solución sólida.
β	Fase hidruro.
γ	Relación superficie/volumen.
ρ	Densidad.
Θ	Función Theta.
c	Concentración.
c_0	Concentración inicial.
D	Coeficiente de difusión.
E	Energía de activación (dividida por la constante k de Boltzmann).
k_x	Coeficientes de reacción (varios).
R	Coeficiente de reacción.
t	Tiempo.
T	Temperatura.
T_m	Temperatura de máximo flujo de desorción.

Capítulo 1

Introducción y objetivos

En este capítulo se describen las características generales de los sistemas metal-hidrógeno, los procedimientos usuales que se emplean para su caracterización, sus principales aplicaciones tecnológicas, y se hace una presentación detallada de la cinética de formación y descomposición de los hidruros metálicos, con especial interés en la Espectroscopía de Desorción Térmica (TDS). Luego de la introducción se presentan los objetivos del trabajo.

1.1 Sistemas metal-hidrógeno: generalidades y caracterización

El hidrógeno reacciona con casi todos los elementos de la tabla periódica (con la excepción de los gases nobles y, tal vez, el indio y el talio) para formar compuestos conocidos como hidruros. Los hidruros pueden clasificarse según el tipo de enlace que vincula al hidrógeno. Así se tienen los hidruros salinos o iónicos, los hidruros metálicos, los hidruros covalentes y los hidruros polímeros. Los hidruros salinos se forman mediante el enlace iónico entre el hidrógeno (ion negativo) y algún elemento alcalino o alcalino térreo. Son ejemplos de hidruros salinos NaH, CaH_2 y $LiAlH_4$. En los hidruros metálicos el hidrógeno aparece en la red como un protón, donando su electrón al mar de electrones del metal. Las propiedades físicas de los hidruros metálicos, en cuanto a conductividad eléctrica, lustre y dureza, son similares a las de los metales; sin embargo, en cuanto a la resistencia mecánica, los hidruros metálicos son generalmente más frágiles. Los hidruros metálicos se forman a partir de metales de transición, de tierras raras o de actínidos. Como ejemplos típicos pueden citarse TiH_2, LaH_2, VH_2 y Pd-H. Los hidruros covalentes son principalmente compuestos de hidrógeno y no metales ligados mediante enlaces covalentes. Podemos mencionar entre ellos H_2O, NH_3 y CH_4. Finalmente, los hidruros polímeros son compuestos de metales o metaloides en los que el hidrógeno sirve como puente de ligadura entre los átomos del metal. El ejemplo clásico de este tipo de hidruros son los diferentes compuestos de boro: B_2H_6 B_5H_9 y $B_{10}H_{14}$.

En este trabajo estamos interesados en los hidruros metálicos [Ale78a, Wes78, Rei80, Bra83, Sch92, Fuk93, Wip97a]. La mayoría de los hidruros metálicos se forman cuando se hace reaccionar un metal con hidrógeno gaseoso. Entre los diferentes experimentos que se realizan para caracterizar un sistema MH se destaca la determinación de la composición del hidruro como función de la presión del gas, a temperatura constante (equilibrio, medición de curvas pcT). Estas curvas permiten caracterizar el proceso de formación del hidruro y conocer algunas de sus propiedades termodinámicas [Ale78a, Sch92, Fuk93, Wip97a]. El esquema de una isoterma de presión-composición se muestra en la figura 1.1.

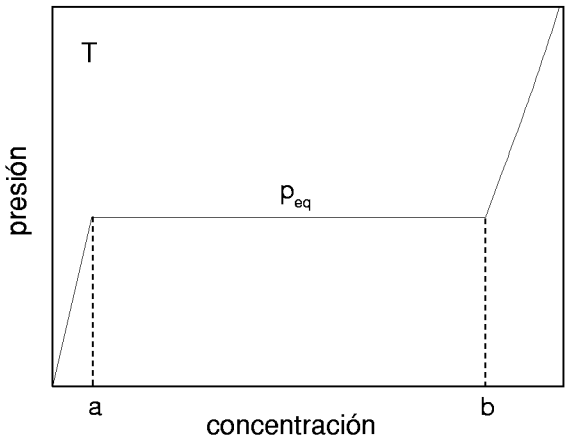


Figura 1.1 Dependencia de la presión de hidrógeno en fase gaseosa con la concentración en el hidruro, a temperatura constante. Curva pcT.

A bajas presiones y concentraciones se tiene una solución sólida en la cual los átomos de hidrógeno ocupan posiciones intersticiales entre los átomos del metal. Esta situación se mantiene hasta una concentración límite conocida como solubilidad sólida terminal (TSS) e indicada en la figura con la letra a. Más allá de esa composición, una nueva fase precipita y se manifiesta en el gráfico por un incremento de la cantidad de hidrógeno que reacciona con el metal a una presión de gas constante (p_{eq}). La nueva fase se conoce como hidruro y su formación está acompañada de una fuerte expansión y deformación de la estructura. Esta situación continúa hasta la concentración indicada en la figura con la letra b, a partir de la cual la única fase presente en el sistema es la fase hidruro. Para obtener concentraciones mayores a b es necesario aumentar la presión de hidrógeno por encima de p_{eq}. Dependiendo del sistema pueden presentarse más fases de alta presión. En estos casos, la evolución es similar a la descripta anteriormente.

Si se invierte el proceso que dio lugar a la formación del hidruro, el camino de retorno a la situación inicial es levemente diferente. Usualmente es necesario bajar la presión por debajo de p_{eq} para que el hidruro comience a descomponerse y se forme la solución sólida. Este fenómeno de histéresis es característico de los sistemas metal-hidrógeno (MH) y se origina principalmente en las importantes deformaciones mecánicas y expansiones volumétricas que tienen lugar durante la formación de los hidruros [Ale78a, Wic87, Sch92].

A partir de las curvas pcT se obtienen la entalpía y la entropía de formación del hidruro, ya que la presión de equilibrio y la temperatura de la isoterma están relacionadas mediante la expresión

$$\ln p = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}. \qquad (1.1)$$

Otras cantidades que pueden obtenerse de una curva pcT son la pendiente del plateau de equilibrio, relacionada con las condiciones de preparación de la aleación (segregación), y la capacidad de almacenamiento del material (cantidad de hidrógeno que puede absorber el compuesto).

La forma tradicional de obtener curvas pcT es utilizando el método de Sievert [Ale78a, Sch92, Mey96]. Sintéticamente el sistema experimental necesario incluye una cámara de temperatura controlada, un sistema dosificador de gas y dispositivos de medición de presión y temperatura. El experimento se realiza exponiendo la muestra del material formador de

hidruros a sucesivas dosis de hidrógeno gaseoso y esperando que la reacción entre el gas y el metal llegue al equilibrio. Conociendo la dosis de hidrógeno, la presión y temperatura en el sistema y el volumen de la cámara, es posible obtener la cantidad de gas que ha reaccionado con el metal (composición). De allí, la construcción de las curvas pcT es inmediata.

Una forma útil de resumir la información contenida en las curvas pcT es realizando un diagrama de van't Hoff [Ale78a, Sch92, Fuk93, Wip97a]. Este es un gráfico del logaritmo de la presión de equilibrio como función de la recíproca de la temperatura. En estos diagramas (Fig. 1.2) los datos que corresponden a cada sistema MH aparecen como una línea recta cuya pendiente es proporcional a la entalpía de formación del compuesto.

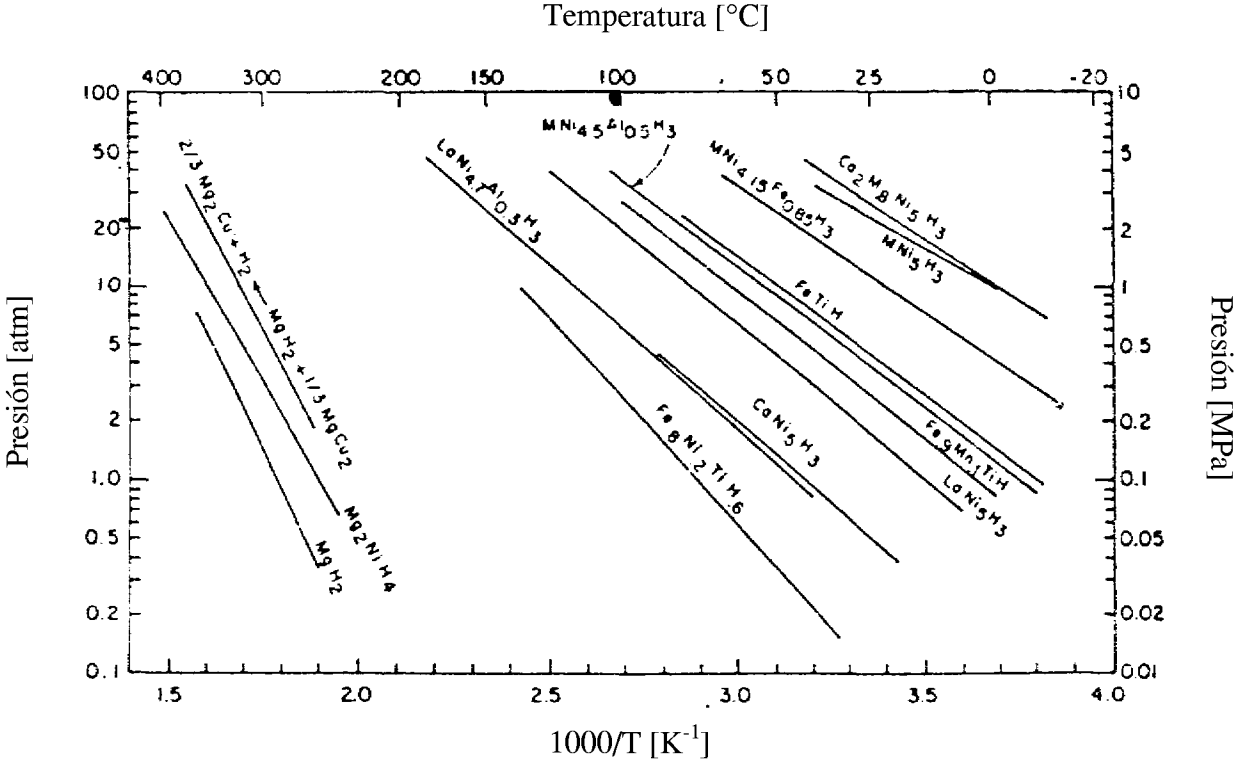


Figura 1.2 Diagrama de van't Hoff para una selección de hidruros metálicos.

La figura 1.2 muestra el diagrama de van't Hoff de una selección de hidruros binarios y ternarios. Estos diagramas resultan imprescindibles para seleccionar el hidruro apropiado para una aplicación determinada. Además de contener las entalpías de formación, el diagrama presenta claramente el rango de presión y temperatura de trabajo de cada aleación. Como se observa en la figura, a partir de la consideración de hidruros de compuestos intermetálicos los rangos de operación de los sistemas MH se ampliaron considerablemente.

Otros experimentos que se realizan para caracterizar un sistema MH son estudios de la cinética de absorción y desorción del hidrógeno (ver más adelante), análisis de la dinámica del hidrógeno absorbido, estudios de fenómenos superficiales, determinación de los cambios inducidos en las propiedades del sistema por los ciclos de carga y descarga del gas, ensayos mecánicos para conocer la influencia del hidrógeno sobre la resistencia mecánica del metal, determinación de propiedades electrónicas y magnéticas, etc. [Ale78a, Sch92, Fuk93, Wip97a].

1.2 Algunas aplicaciones de los sistemas MH

Las aplicaciones de los sistemas MH son numerosas [San92, Dan97, Bus99]. En cada una de ellas hay una serie de factores, características o propiedades del sistema que son de fundamental importancia para el desempeño apropiado de la aplicación en cuestión. Las más relevantes son: relación presión/temperatura, pendiente del plateau de equilibrio, grado de histéresis, capacidad de almacenamiento de hidrógeno, activación, cambio de volumen, calor de reacción, transferencia térmica, efecto de impurezas, resistencia al ciclado, cinética de absorción-desorción, y finalmente decisivo, el costo del material.

La mayoría de las aplicaciones prácticas de los sistemas MH emplean hidruros intermetálicos. La ventaja principal de estos sistemas es que mediante cambios en la composición de la aleación o la sustitución de ciertos elementos en pequeñas cantidades pueden modificarse las propiedades del sistema MH hasta hacerlas adecuadas a una aplicación particular. Los compuestos intermetálicos se agrupan en tres familias principales: compuestos del tipo AB, del tipo AB_5 y del tipo A_2B. Los ejemplos clásicos de este tipo de aleaciones son FeTi, $LaNi_5$ y Mg_2Ni. El descubrimiento de los hidruros intermetálicos FeTi y $LaNi_5$ en los años setenta dio un impulso muy importante al desarrollo de aplicaciones de los sistemas MH, ya que hasta ese entonces solamente se consideraban los hidruros binarios.

En lo que sigue presentamos una descripción general de algunas de las aplicaciones más importantes de los sistemas MH.

1.2.1 Almacenamiento de hidrógeno

El almacenamiento de hidrógeno en forma de hidruro metálico es una de las aplicaciones más conocidas de los sistemas MH [Wis78, San92, Dan97]. Los usos de esta aplicación van desde recipientes estacionarios para provisión de hidrógeno en laboratorios hasta recipientes móviles en vehículos para transporte (prototipos hasta el momento). El hidrógeno almacenado de esta forma presenta varias ventajas respecto a su acumulación en forma de gas comprimido o licuado. Los hidruros metálicos almacenan hidrógeno con una densidad mayor a la del hidrógeno líquido. Por ejemplo, el hidruro de Mg (MgH_2) tiene una densidad de 7.6 (10^{22} átomos por ml) mientras que el hidrógeno líquido tiene una densidad de 4.2 y el hidrógeno gaseoso (a 20 atm) de 1.0; el hidruro de vanadio (VH_2) tiene una densidad de 10.4, el de titanio (TiH_2) de 9.2, el $LaNi_5H_{6.7}$ de 7.6, y el de paladio ($PdH_{0.8}$) 4.7. Otras ventajas respecto al almacenamiento en forma líquida o gaseosa son una mayor seguridad y la eliminación de recipientes aislados térmicamente para minimizar pérdidas del hidrógeno licuado y de tanques de alta presión en el caso del gas. Si la elección del metal formador de hidruros es apropiada, los procesos de formación y descomposición del hidruro metálico pueden hacerse a temperaturas y presiones cercanas a las condiciones ambientales. Las desventajas del almacenamiento de hidrógeno en forma de hidruro son principalmente la baja cantidad de hidrógeno por unidad de peso del contenedor respecto al gas o al líquido y el elevado costo de los materiales formadores de hidruros. Estas dos desventajas son las que demoran la implementación de los sistemas MH como método de almacenamiento de hidrógeno para ser usado como combustible para la propulsión de vehículos de transporte.

1.2.2 Máquinas termodinámicas

El intercambio de calor que ocurre durante la formación (exotérmica) y la descomposición de un hidruro, junto con las relaciones de presión y temperatura de equilibrio presentadas en el diagrama de van't Hoff (Fig. 1.2) se aprovechan en una gran variedad de aplicaciones. Algunos ejemplos son: sistemas almacenadores de calor,

compresores de hidrógeno, refrigeradores, bombas de calor y dispositivos sensores–actuadores [San92, Dan97].

Un sistema sencillo para almacenar calor se compone de un material formador de hidruros y un contenedor de hidrógeno. En estos dispositivos se puede almacenar el calor residual de algún proceso mediante la disociación del hidruro y la acumulación del hidrógeno gaseoso obtenido. La recuperación del calor almacenado se realiza luego volviendo a formar el hidruro antes disociado mediante la reacción con el hidrógeno acumulado.

Los compresores de hidrógeno también tienen un funcionamiento sencillo. Esencialmente se forma un hidruro a una temperatura inicial y se lo disocia luego a una temperatura mayor. Como consecuencia de las relaciones pT de los hidruros, la presión del gas desorbido es superior a la presión inicial.

Los refrigeradores y las bombas de calor son sistemas un poco más sofisticados que explotan ideas similares. Estos dispositivos utilizan por lo general dos hidruros y tres fuentes de temperatura. Pueden utilizarse como fuentes de calor energía solar, calor ambiente o calor residual de algún proceso industrial. El funcionamiento de estos sistemas se basa en la transferencia cíclica de hidrógeno gaseoso entre los hidruros y en la extracción y producción de calor que ocurre durante la disociación y formación de los hidruros. El diseño detallado de estos dispositivos requiere la selección cuidadosa de los materiales formadores de hidruros de acuerdo con las condiciones de operación del ciclo termodinámico. Básicamente (Fig. 1.3) un sistema refrigerador extrae calor de la fuente a refrigerar y lo utiliza para disociar el hidruro 1 (punto a en Fig. 1.3). Con el gas extraído se forma el hidruro 2 a la misma presión pero a una temperatura intermedia T_m (b). Luego, se pone al hidruro 2 en contacto con la fuente de alta temperatura y se lo disocia a una presión mayor (c). El hidrógeno así obtenido es transferido al hidruro 1 que se forma a la misma presión, pero a la temperatura intermedia T_m (d). Luego, se pone al hidruro 1 en contacto con la fuente de temperatura baja y se lo vuelve a disociar (a), cerrándose el ciclo. El efecto neto es la extracción de calor de las fuentes de temperatura baja y alta, y la entrega de calor a la fuente de temperatura intermedia.

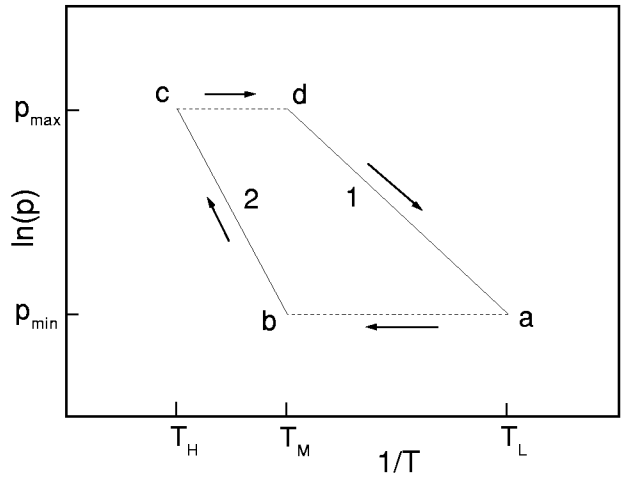


Figura 1.3 Ciclo de un sistema refrigerador.

En cuanto a los sensores/actuadores de temperatura, un ejemplo que ha tenido bastante eco en el mercado es el desarrollo de sensores de alta temperatura empleados en aviación (detectores de incendios) [War84]. El sensor se compone de un material formador de hidruros encapsulado en acero inoxidable y en contacto con el equipo cuya temperatura se quiere monitorear. Cuando la temperatura del detector/actuador aumenta por encima de un

límite preestablecido, el aumento de la presión de hidrógeno activa un dispositivo sensible a la presión que emite una alarma.

1.2.3 Purificadores de hidrógeno

Otra aplicación de los sistemas MH es la purificación o separación de hidrógeno contenido en mezclas gaseosas [San92, Dan97]. La purificación puede realizarse con hidrógeno gaseoso conteniendo impurezas en el rango de hasta miles de ppm, mientras que la separación se aplica a mezclas gaseosas con impurezas entre el 1 y el 90% del gas. El principio activo a partir del cual esta purificación/separación es posible es la alta selectividad que presentan los materiales formadores de hidruro a la absorción y reacción con hidrógeno respecto a otros gases.

Los compuestos típicos que se usan en sistemas de purificación son los hidruros de uranio, de paladio y compuestos intermetálicos como el FeTi. En cuanto a la separación, los candidatos son muchos más, dependiendo de la mezcla de gases en cuestión. Algunos de los intermetálicos más empleados son los compuestos del tipo $LaNi_5$ o $MmNi_5$ (Mm: mischmetal), en los cuales el Ni puede ser sustituido por uno o varios elementos para adecuar los parámetros de la aleación a los requerimientos del sistema. Utilizando purificadores de hidrógeno basados en sistemas MH es posible obtener hidrógeno con un grado de pureza de 99.9999% a partir de un gas con una pureza de 99.9%.

La principal desventaja de estos sistemas depuradores o separadores de hidrógeno radica en la posible pasivación de los metales reactivos debida a contaminación con las impurezas contenidas en el gas. Dependiendo del sistema los compuestos pueden ser reactivados mediante calentamiento en atmósfera de hidrógeno de alta pureza o en vacío.

1.2.4 Baterías Ni-MH

Una de las áreas de mayor desarrollo en las aplicaciones de los sistemas MH en la actualidad son las baterías del tipo Ni-MH [Bit83, San92, Dan97, Bus99]. Estas baterías han desplazado del mercado a las tradicionales baterías recargables de Ni-Cd debido a la ausencia del cadmio (altamente tóxico), porque no presentan el indeseable efecto memoria y por incrementar considerablemente la densidad de energía almacenable. Actualmente, el uso de estos dispositivos se encuentra bastante difundido en aparatos de telefonía celular y en computadoras personales móviles, previéndose su aplicación en el corto plazo en máquinas herramientas portátiles y en el mediano plazo en el almacenamiento de energía para transporte.

Los hidruros más empleados son compuestos de la familia del $LaNi_5$. La reacción neta en los electrodos es

$$2NiOOH + H_2 \leftrightarrow 2Ni(OH)_2, \tag{1.2}$$

donde la reacción hacia la derecha corresponde a la descarga de la batería y la reacción inversa a la carga.

Las investigaciones actuales están encaminadas a mejorar la vida útil de estos dispositivos incrementando la resistencia al ciclado, y a aumentar la capacidad de descarga y la densidad de energía almacenada.

1.3 Cinética de absorción y desorción del hidrógeno

La cinética asociada a los procesos de absorción y desorción del hidrógeno en materiales formadores de hidruros despierta interés tanto desde el punto de vista de las ciencias básicas como de las aplicaciones concretas [Ale78b, Keh78, Ger92, Gra97, Wip97b,

Bus99]. En el primer caso interesan entre otros aspectos fenómenos como la elevada difusión del hidrógeno en los metales a bajas temperaturas. Este hecho, debido al pequeño tamaño del átomo de hidrógeno, está fuertemente relacionado con movilidad por efecto túnel. Desde el punto de vista de las aplicaciones, la velocidad de las reacciones de hidruración y descomposición es un aspecto fundamental. Como un ejemplo puede considerarse el caso de un vehículo de transporte que utiliza como combustible hidrógeno almacenado en forma de hidruro metálico. En esta aplicación, el suministro de gas debería poder realizarse a la velocidad que es requerido por el motor, de otra forma el sistema interrumpiría su funcionamiento.

Es usual hacer una distinción entre los procesos cinéticos propios de los materiales en cuestión (cinética intrínseca) y los procesos cinéticos ligados a las características del diseño de una aplicación particular [Ger92]. Los principales problemas vinculados con la cinética no intrínseca se originan en la baja conductividad térmica de los hidruros. Esta última es una consecuencia de que los hidruros usualmente se presentan en forma de polvos muy finos, producto de la fractura con los consecutivos ciclos de carga y descarga de hidrógeno. Esta característica dificulta el establecimiento de condiciones isotérmicas en el reactor y hace que el intercambio térmico pueda ser el factor de control de la velocidad de la reacción de interés. Otra consecuencia de la formación de polvos finos es que las partículas del material formador de hidruros suelen empacarse de manera muy compacta y esto puede dificultar el transporte del hidrógeno hasta la interfase con el metal. Este tipo de problemas no suelen presentarse en los estudios de cinética de sistemas MH que se realizan en escala de laboratorio, principalmente porque las cantidades de muestra empleadas son mucho menores que las involucradas en aplicaciones concretas.

En cuanto a la cinética intrínseca, su estudio consiste principalmente en: 1) determinar cuál de los procesos fundamentales que ocurren cuando se forma y/o descompone un hidruro es crítico y 2) obtener las constantes cinéticas asociadas a este proceso. En este trabajo nos centraremos en la cinética intrínseca de los procesos de descomposición de hidruros metálicos.

En los sistemas MH, los procesos de absorción y desorción del gas ocurren mediante una serie de pasos consecutivos (en serie). Así, para llegar a la formación del hidruro a partir de una aleación e hidrógeno gaseoso es necesario que las moléculas del gas lleguen hasta la superficie del metal (transporte difusivo en fase gaseosa), se adsorban y disocien en la superficie del metal (adsorción y disociación en la superficie), ingresen en forma atómica al interior del material (pasaje superficie-interior luego de, eventualmente, un proceso de difusión superficial), migren en el interior del material mediante un mecanismo difusivo (difusión en el interior) y finalmente contribuyan a la nucleación y crecimiento del hidruro metálico en un sitio apropiado. Durante la desorción los pasos se revierten. Así, en primer lugar debe descomponerse el hidruro, luego los átomos de hidrógeno deben migrar a través del interior hacia la superficie del material, una vez en la superficie los átomos deben recombinarse para formar una molécula de H_2 y finalmente superar una barrera de activación para poder desorber desde la superficie hacia el gas. Debido a la ocurrencia consecutiva de todos estos procesos la cinética global está controlada por el proceso más lento.

De los procesos mencionados anteriormente, sólo algunos de ellos usualmente controlan la cinética. Para la absorción son: la disociación de la molécula de hidrógeno, los procesos de pasaje de la superficie al interior del material, el proceso de difusión en el interior del material y la formación del hidruro. En general la difusión en fase gaseosa y la adsorción en la superficie ocurren mucho más rápidamente que cualquiera de los otros pasos, ya que usualmente no requieren activación. Para la desorción los posibles procesos limitantes son:

descomposición del hidruro (transformación de fase hidruro→solución sólida), difusión en el interior del material, y recombinación y desorción en la superficie.

El objetivo inicial del análisis de la cinética de absorción/desorción en un sistema MH particular será entonces identificar el/los mecanismos elementales más lentos. Una vez individualizados éstos, se deberá proceder a su caracterización cinética mediante la determinación de constantes de reacción, coeficientes de difusión o cantidad representativa. La determinación del mecanismo limitante y del parámetro cinético relevante permite analizar la utilidad de un sistema en cuanto a una aplicación determinada y conocer qué aspectos del sistema deben ser mejorados para perfeccionar el sistema bajo estudio cuando exista alguna aplicación que así lo demande.

Las mediciones cinéticas son en general de difícil interpretación, en primer lugar por la compleja sucesión de procesos que ocurre durante la absorción y desorción del hidrógeno y, en segundo lugar, porque algunas características particulares de los sistemas MH hacen la interpretación más complicada. Entre estas características cabe destacarse la reacción exotérmica de formación del hidruro, las reacciones rápidas aún a temperatura ambiente, la baja conductividad térmica de los hidruros y la fragilización de los productos [Ger92]. Además, los sistemas suelen ser muy sensibles a cambios en la morfología y a la presencia de impurezas en el sólido o en el gas.

Tradicionalmente el análisis de la cinética de reacción se realiza a través de estudios de absorción y desorción a temperatura y presión constantes [Ger92]. Existen dos métodos principales para realizar estas mediciones: el método volumétrico y el método termogravimétrico. Un experimento volumétrico de absorción consiste en ubicar una muestra del material de interés en un recipiente cerrado y termalizado, dejar entrar una cantidad de hidrógeno gaseoso en el recipiente y luego medir la evolución de alguna propiedad proporcional a la cantidad de hidrógeno que ha reaccionado con el material. Típicamente se mide la presión en la cámara o la resistividad de la muestra. Durante un experimento de desorción la muestra que se ubica en el reactor es forzada a desorber hidrógeno o bien reduciendo la presión por debajo del valor de equilibrio o bien elevando la temperatura por sobre la correspondiente al equilibrio. Los métodos termogravimétricos utilizan microtermobalanzas con temperatura controlada para detectar la composición del hidruro como función del tiempo mediante mediciones de la masa de la muestra. En este caso presión y temperatura permanecen constantes. En una medición clásica de cinética se obtiene una curva que indica el grado de reacción como función del tiempo. Estas curvas se adquieren generalmente en un rango de presiones y temperaturas. La realización de experimentos a distintas presiones permite determinar el mecanismo limitante del proceso cinético, mientras que la medición de curvas a distintas temperaturas permite obtener la energía de activación asociada a la constante de reacción (dependencia con temperatura del tipo Arrhenius).

Los fenómenos de difusión del hidrógeno en los metales merecen una mención aparte [Ale78b, Keh78, Gra97, Wip97b, Bus99]. Gracias al pequeño tamaño del átomo de hidrógeno se registra movimiento difusivo de una importante magnitud en un rango muy amplio de temperaturas. Típicamente se observan coeficientes de difusión entre 15 y 20 órdenes de magnitud por encima de los correspondientes al oxígeno o al nitrógeno. Además, aún a 10 K es posible observar fenómenos difusivos. En este caso, el movimiento no ocurre vía saltos clásicos sobre las barreras de potencial que separan sitios de absorción, sino que se produce gracias a procesos cuánticos como efecto túnel coherente e incoherente.

Otro rasgo interesante de la difusión del hidrógeno en los metales es la posibilidad de estudiar la difusión con distintos isótopos del hidrógeno. Esto permite analizar las variaciones de la difusividad con los cambios en la masa de la partícula móvil. En algunos

de estos experimentos se ha observado un efecto isotópico inverso. En lugar de observarse una disminución de los coeficientes de difusión proporcional a la raíz cuadrada del cociente de las masas de los isótopos, se han encontrado rangos de temperatura en los que el deuterio difunde mucho más rápido que el hidrógeno (por debajo de 375K para Pd-H). Este fenómeno estaría relacionado también con mecanismos de difusión cuánticos. Estas propiedades han generado interés en la comunidad científica motivando el estudio de la teoría de la difusión y la observación experimental de los coeficientes de difusión en distintos sistemas [Ale78b, Keh78, Gra97 y Wip97b].

La determinación experimental de los coeficientes de difusión se realiza mediante métodos de permeación, métodos que utilizan el efecto Gorsky y otros métodos que se basan en la difracción de neutrones. Todo el esfuerzo involucrado y los resultados obtenidos hacen que el conocimiento de los mecanismos y los coeficientes de difusión en una gran cantidad de sistemas sea bastante amplio [Ale78b, Keh78, Gra97 y Wip97b].

1.4 Espectroscopía de Desorción Térmica (TDS)

Los métodos isotérmicos de caracterización de la cinética de absorción y desorción descriptos anteriormente tienen como desventaja principal los tiempos de medición involucrados. Una alternativa para analizar la cinética de *desorción* en sistemas MH es la Espectroscopía de Desorción Térmica (TDS), también conocida como desorción térmica programada (TPD) [Pet72, Kin75, Men81, Chr91, Min92, Mas96]. Esta técnica tiene como ventajas su rapidez (usualmente se adquiere un espectro en un tiempo cercano a una hora) y la obtención de información correspondiente a un rango amplio de temperaturas en una sola curva de desorción. La desventaja, frente a las mediciones isotérmicas, es la complejidad en la interpretación de los datos.

La técnica se originó en el área de la física de superficies, donde se la utiliza para analizar gases adsorbidos en superficies de muestras monocristalinas [Pet72, Kin75, Chr91, Mas96]. Comenzó a aplicarse a sistemas MH a partir de la década de los ochenta [Men81, Min92]. Sintéticamente, el experimento consiste en calentar controladamente una muestra de un material de interés para estimular la desorción de un gas adsorbido o absorbido en él y medir el flujo de gas desorbido como función de la temperatura del sistema. Antes del experimento se carga la muestra con el gas, se enfría el sistema hasta temperaturas lo suficientemente bajas para minimizar los procesos de transporte y se evacua la cámara que contiene la muestra. Luego, comienza el experimento calentando la muestra y midiendo el flujo desorbido. El calentamiento se realiza usualmente mediante relaciones temperatura–tiempo lineales y la cámara se mantiene durante la experiencia en condiciones de vacío estático o dinámico. El experimento finaliza cuando todo el gas contenido en la muestra ha sido desorbido. El gráfico de flujo vs. temperatura se conoce como espectro de TDS.

La curva de desorción más sencilla que puede obtenerse en un experimento de TDS consiste en un único pico de desorción, con forma similar a una campana gaussiana. Para considerar un ejemplo sencillo, puede analizarse la desorción de un gas monoatómico adsorbido sobre una superficie. En un caso simplificado se puede considerar que el flujo de partículas desorbidas como función de la temperatura puede describirse por la ecuación

$$\text{flujo} = \frac{dn}{dt} = -k(T)n\,, \tag{1.3}$$

donde n es la cantidad de partículas adsorbidas en la superficie y

$$k(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{T}\right) \tag{1.4}$$

es una constante de reacción. Esta ecuación expresa que el flujo desorbido es proporcional a la cantidad de partículas en la muestra y a una función de la temperatura que representa la probabilidad que una partícula desorba. La aparición de un pico en el espectro de desorción puede comprenderse mediante el siguiente análisis. Al comienzo del experimento se observa un flujo aproximadamente nulo, ya que la constante de reacción es pequeña porque la temperatura del sistema es baja. Durante esta etapa inicial, la cantidad de partículas adsorbidas permanece aproximadamente constante, alrededor del valor inicial. A medida que transcurre el tiempo, la constante de reacción aumenta, debido al aumento de la temperatura. Como consecuencia de este aumento, el flujo comienza a incrementarse y la cantidad de partículas en la muestra empieza a disminuir. Esto produce el flanco ascendente del pico de desorción. Esta situación continúa hasta que la disminución de la cantidad de partículas en la muestra es más importante que el aumento de la constante de reacción. A partir de este momento, el flujo comienza a disminuir dando lugar a la aparición del flanco descendente del pico. Si no hay más procesos involucrados, este decrecimiento sigue hasta la finalización del experimento, cuando se registra un flujo nulo debido a la desorción total de las partículas adsorbidas (Fig. 1.4).

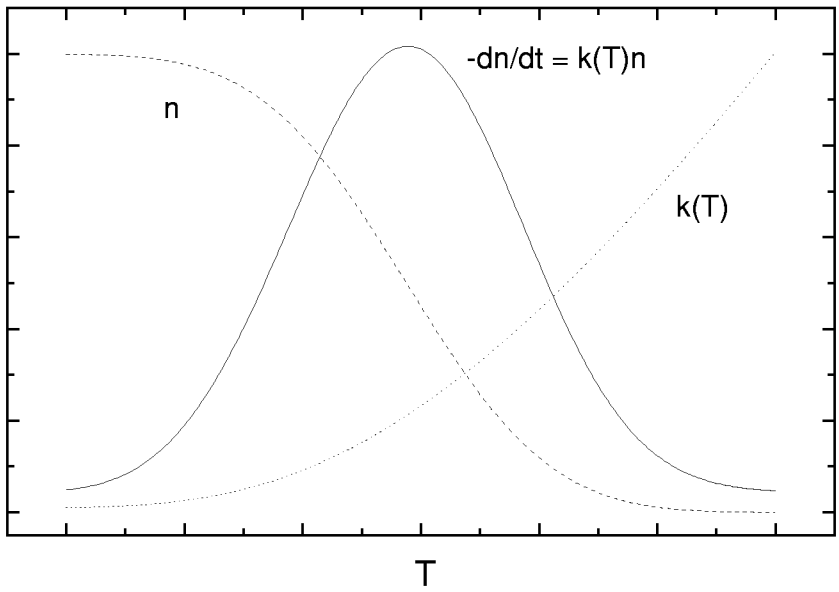


Figura 1.4 Gráfico de la concentración (n) de partículas en una superficie, la constante de reacción (k) y el flujo de partículas desorbidas como función de la temperatura (espectro de TDS).

En la descripción realizada, el origen de la desorción es el juego entre la constante de reacción, que aumenta con la evolución, y la concentración de partículas en la superficie, que disminuye con el progreso del experimento. En un caso más general, el origen de los picos de desorción puede atribuirse a la competencia entre los coeficientes o constantes de transporte, que aumentan con la temperatura (constantes de reacción en la superficie, coeficientes de difusión, coeficientes cinéticos de transformaciones de fase, etc.), y los factores que motivan la desorción (gradientes de concentración en el interior del material, diferencias entre el potencial químico en la superficie y en el gas, etc.), que disminuyen con la evolución.

Los principales objetivos de una medición de TDS son: 1) determinar a partir de la forma de la curva de desorción cuál es el proceso que controla la cinética de desorción y 2) obtener el valor de las constantes de reacción asociadas al mismo: energía de activación y prefactores. Para ello se utilizan distintos modelos que describen las características de los espectros como función de los procesos cinéticos involucrados, las propiedades del sistema bajo estudio y las condiciones experimentales.

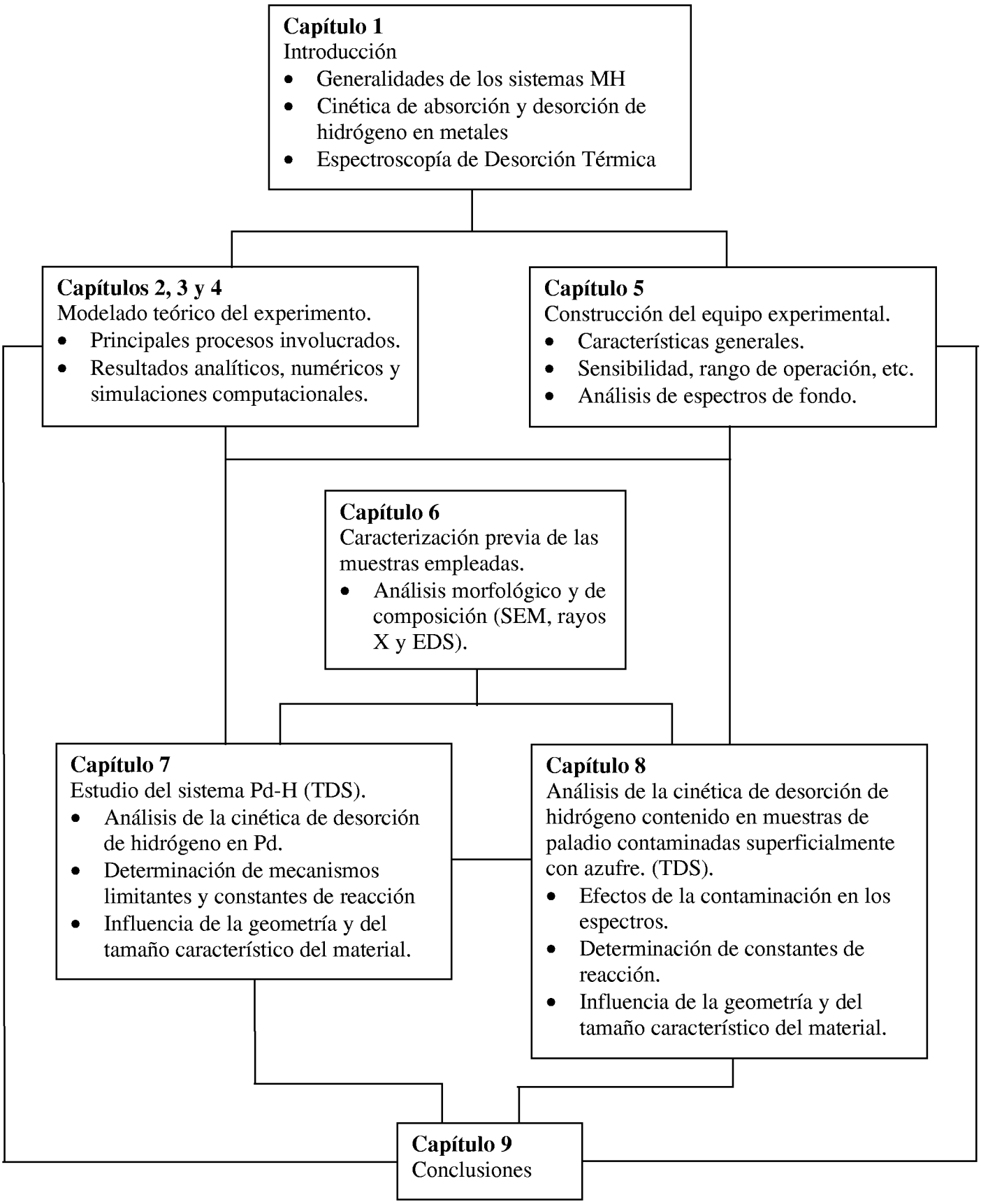
En el caso general, la interpretación de un espectro de desorción térmica no es sencilla, debido a la cantidad de procesos implicados en la desorción del hidrógeno. Además, los cambios estructurales y/o morfológicos que produce la interacción con el hidrógeno, el aumento de la densidad de defectos en el material o la degradación de la reactividad de la superficie por contaminación con alguna impureza no son más que una pequeña muestra de la cantidad de fenómenos que pueden oscurecer la interpretación y la extracción de información de un espectro de TDS. Sin embargo, la utilización de técnicas experimentales complementarias para caracterizar el sistema bajo estudio, el empleo de modelos que capturen la esencia de los procesos involucrados y el control cuidadoso de las condiciones experimentales permite, utilizando esta técnica, obtener resultados valiosos para el estudio y la caracterización de la cinética de desorción en sistemas MH.

1.5 Objetivos

Los principales objetivos durante la realización de este trabajo fueron:

1. El diseño, construcción, implementación y caracterización de un equipo experimental original para obtener espectros de desorción térmica de hidruros metálicos. Las características más salientes del equipo propuesto son: versatilidad (posibilidad de realizar mediciones sobre polvos, alambres y láminas), precisión, sensibilidad, simpleza y bajo costo. Capítulo 5.
2. El desarrollo de modelos teóricos que consideren los diferentes procesos cinéticos involucrados en la desorción del hidrógeno y permitan identificar el /los mecanismos limitantes y obtener los parámetros cinéticos relevantes a partir de mediciones de TDS. Capítulos 2, 3 y 4.
3. La utilización del equipo propuesto y de los modelos desarrollados para el estudio de la cinética de desorción del hidrógeno en un sistema MH real (sistema Pd-H). Capítulos 7 y 8.

La organización del trabajo se esquematiza en el diagrama que se encuentra a continuación.


Capítulo 1
Introducción
• Generalidades de los sistemas MH
• Cinética de absorción y desorción de hidrógeno en metales
• Espectroscopía de Desorción Térmica
Capítulos 2, 3 y 4
Modelado teórico del experimento.
• Principales procesos involucrados.
• Resultados analíticos, numéricos y simulaciones computacionales.
Capítulo 5
Construcción del equipo experimental.
• Características generales.
• Sensibilidad, rango de operación, etc.
• Análisis de espectros de fondo.
Capítulo 6
Caracterización previa de las muestras empleadas.
• Análisis morfológico y de composición (SEM, rayos X y EDS).
Capítulo 7
Estudio del sistema Pd-H (TDS).
• Análisis de la cinética de desorción de hidrógeno en Pd.
• Determinación de mecanismos limitantes y constantes de reacción
• Influencia de la geometría y del tamaño característico del material.
Capítulo 8
Análisis de la cinética de desorción de hidrógeno contenido en muestras de paladio contaminadas superficialmente con azufre. (TDS).
• Efectos de la contaminación en los espectros.
• Determinación de constantes de reacción.
• Influencia de la geometría y del tamaño característico del material.
Capítulo 9
Conclusiones

Referencias

[Ale78a] G. Alefeld and J. Völkl (Ed.) *Hydrogen in Metals I and II* (Topics in Applied Physics, vols. 28 and 29), Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1978.

[Ale78b] J. Völkl and G. Alefeld. *Diffusion of Hydrogen in Metals*, en Hydrogen in Metals II (G. Alefeld and J. Völkl, ed.), Springer, Berlín, Heidelberg, New York, 1978.

[Bit83] H. F. Bittner, C. C. Badcock. *J. Electrochem. Soc.* **130** 193c (1983).

[Bra83] D. H. Bradhurst. *Metals Forum* **6** 139 (1983).

[Bus99] K. H. J. Buschow (Ed.). Proceedings of the International Symosium on Metal-Hydrogen Systems – Fundamentals and Applications, Hangzhou, China, Octubre 1998. *J. Alloys Comp.* **293-295** (1999).

[Chr91] K. Christmann. *Introduction to Surface Physical Chemistry*, Springer-Verlag, New York, 1991.

[Dan97] P. Dantzer *Metal-Hydride Technology: A Critical Review*, en Hydrogen in Metals III (H. Wipf, Ed.), Springer, Berlín, Heidelberg, New York, 1997.

[Fuk93] Y. Fukai. *The Metal-Hydrogen System*, Springer-Verlag, Berlín, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, Budapest, 1993.

[Ger92] N. Gérard and S. Ono. *Hydride Formation and Decomposition Kinetics*, en Hydrogen in Intermetallic Compounds II (L. Schlapbach, Ed.), Springer, Berlín, Heidelberg, New York, 1992.

[Gra97] H. Grabert and H. R. Schober *Theory of Tunneling and Diffusion of Light Interstitials in Metals*, en Hydrogen in Metals III (H. Wipf, Ed.), Springer, Berlín, Heidelberg, New York, 1997.

[Keh78] K. W. Kehr. *Theory of the Diffusion of Hydrogen in Metals*, en Hydrogen in Metals II (G. Alefeld and J. Völkl, Ed.), Springer, Berlín, Heidelberg, New York, 1978.

[Kin75] D. A. King. Surf. Sci. **47** 384 (1975).

[Mas96] R. Masel. *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*, John Wiley & Sons, 1996.

[Men81] M. H. Mendelsohn and D. M. Gruen. *Mater. Res. Bull.* **16** 1027 (1981).

[Min92] M. H. Mintz, I. Jacob and D. Shaltiel *Experimental Techniques II: Adaptation of New techniques to Study Surface and Bulk Properties of H-Metal Systems*, en Hydrogen in Intermetallic Compounds II (L. Schlapbach, Ed.), Springer, Berlín, Heidelberg, New York, 1992.

[Mey96] G. Meyer, D. Rodríguez, F. Castro and G. Fernández. *Proceedings of the 11th World Hydrogen Energy Conference*, Stuttgart, Germany, Junio 1996, **2** 1293.

[Pet72] L. A. Pétermann. *Thermal Desorption Kinetics of Chemisorbed Gases*, en Progress in Surface Science vol. 3 (S. G. Davison, Ed.), Pergamon Press, 1972.

[Rei80] J. J. Reilly and G. D. Sandrock. *Sci. Am.* **242** 118 (1980).

[San92] G. Sandrock, S. Suda and L. Schlapbach *Applications*, en Hydrogen in Intermetallic Compounds II (L. Schlapbach, Ed.), Springer, Berlín, Heidelberg, New York, 1992.

[Sch92] L. Schlapbach (Ed.) *Hydrogen in Intermetallic Compounds I and II* (Topics in Applied Physics, vols. 63 and 67), Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1992.

[War84] D. E. Warren et al. *J. Less-Common Met.* **104** 375 (1984).

[Wes78] D. G. Westlake, C. B. Satterthwaite and J. H. Weaver. *Phys. Tod.* **31 (Nov 78)** 32 (1978).

[Wic87] E. Wicke and J. Blaurock. *J. Less-Common Met.* **130** 351 (1987).

[Wip97a] H. Wipf (Ed.) *Hydrogen In Metals III* (Topics in Applied Physics, vol. 73), Springer, Berlín, Heidelberg, New York, 1997.

[Wip97b] H. Wipf. *Diffusion of Hydrogen inMetals*, en Hydrogen in Metals III (H. Wipf, Ed.), Springer, Berlín, Heidelberg, New York, 1997.

[Wis78] R. Wiswall. *Hydrogen storage in Metals*, en Hydrogen in Metals II (G. Alefeld and J. Völkl, Ed.), Springer, Berlín, Heidelberg, New York, 1978.

Capítulo 2

Modelos del experimento I

En este capítulo se describen y analizan diferentes modelos para experimentos de TDS. Se comienza resumiendo brevemente los modelos más importantes que se encuentran en la literatura. Luego, se presenta el modelo RD, propuesto en este trabajo para analizar experimentos de TDS en sistemas MH en un campo de una fase termodinámica. Más adelante, se derivan dos aproximaciones analíticas del modelo RD. A partir de estas aproximaciones se estudian en detalle las características principales de los espectros y la influencia sobre éstos de parámetros del material (energías de activación, prefactores, geometría) y de parámetros experimentales (velocidad de calentamiento, concentración inicial). También se presentan diferentes métodos para obtener información cinética de los espectros de TDS.

2.1 Introducción

Recordemos brevemente en que consiste un experimento de TDS. Se comienza con una muestra que contiene gas adsorbido en su superficie o absorbido en su interior, a una temperatura cercana a la del nitrógeno líquido y en una atmósfera evacuada. Seguidamente, se calienta el sistema de manera controlada y se registra el flujo de hidrógeno desorbido de la muestra como consecuencia del incremento de la temperatura. El experimento finaliza cuando todo el hidrógeno contenido en la muestra se agota. El gráfico del flujo desorbido como función de la temperatura de la muestra es lo que se denomina un espectro de TDS. Uno de estos espectros se compone típicamente de uno o más picos de desorción, cada uno de ellos asociado a los distintos procesos cinéticos que tienen lugar durante el experimento.

En un sistema MH que presenta una única fase termodinámica los principales procesos cinéticos que pueden influir en la desorción del gas son: la difusión de los átomos de hidrógeno en el interior del material, el pasaje de un átomo de hidrógeno desde el interior del material hacia la superficie y la recombinación de dos átomos en la superficie, seguida de la desorción al vacío. Cuando el sistema presenta más de una fase termodinámica, la transformación entre las distintas fases se convierte en un nuevo proceso cinético posible. Además, en este caso, los procesos cinéticos se diversifican, ya que generalmente cada fase presenta propiedades de transporte diferentes.

En este capítulo presentamos un primer modelo para experimentos de TDS. Para simplificar el análisis consideramos un sistema MH que evoluciona en una única fase termodinámica. Es decir, examinamos el caso de un conjunto de átomos de hidrógeno adsorbidos y absorbidos en un material, que pueden difundir en el interior y recombinarse y desorber en la superficie del material. En el capítulo cuatro se tratará un caso más general en el cual se considera un sistema MH en un campo de dos fases termodinámicas.

Antes de introducir el modelo propuesto analizamos los modelos existentes en la literatura.

2.2 Antecedentes

La mayor parte de los modelos teóricos para experimentos de TDS que se encuentran en la literatura tratan el problema de un conjunto de partículas adsorbidas sobre la superficie de un material sólido, casi siempre una cara bien caracterizada de un material monocristalino. La razón principal para esto es que la técnica surgió en el ámbito de la Física de Superficies, donde fue utilizada inicialmente para determinar las cantidades de gas que podían adsorberse en metales de alto punto de fusión [Hic58, Ehr61a, Ehr61b] y hasta hace pocos años siguió esencialmente circunscripta a esta área. En la actualidad, la aplicación de TDS en este campo permite: determinar los sitios de adsorción y las energías de adsorción para diversos adsorbatos sobre distintas caras de sustratos monocristalinos, caracterizar las reacciones de desorción (determinando el orden de la reacción y las constantes cinéticas asociadas), determinar los pasos elementales en reacciones químicas complejas producidas sobre catalizadores, analizar distintas estructuras de fases, etc. Luego de la década de los ochenta, la técnica comenzó a expandirse hacia otras áreas de la física, particularmente hacia el área de la Física de los Materiales. Allí comenzó a aplicarse a problemas de cinética de desorción de hidrógeno contenido en metales.

Dentro del área de la Física de Superficies, uno de los modelos más sencillos considera un conjunto de partículas no interactuantes distribuidas al azar sobre un sustrato cristalino. Debido a la presencia de fluctuaciones térmicas, las partículas adsorbidas siempre se encuentran "bien mezcladas" y, dependiendo de su naturaleza, desorben del sustrato solas o combinadas con alguna partícula vecina. Este modelo, propuesto por Redhead [Red62], pone de manifiesto las principales características de los espectros de TDS. Entre ellas, muestra la dependencia de los espectros con el orden de la reacción y la relación entre la temperatura del máximo de desorción y la energía de activación asociada al proceso. Algunos años más tarde, aparecieron modelos más sofisticados que fueron incorporando otros ingredientes del problema [Mas96]. Se incluyó, por ejemplo, la posibilidad de que las partículas pudieran encontrarse adsorbidas en diferentes sitios del sustrato. Esto permitió explicar algunos espectros con picos múltiples, cada uno de ellos asociados a la desorción desde los distintos sitios. Luego, se consideró que los adsorbatos podían interactuar entre sí atractiva o repulsivamente. Esto permitió explicar la aparición de distintas fases caracterizadas por diferentes grados de orden. En general, estos ingredientes se incorporan en los modelos mediante simulaciones de tipo Monte Carlo. Estas simulaciones han permitido explicar una gran cantidad de espectros experimentales de diferentes sistemas adsorbato/sustrato [Mas96].

Una segunda serie de modelos para el experimento surgió al analizar problemas relacionados con la tecnología del vacío. Alrededor de los años sesenta, se desarrolló un modelo que permitió estudiar cómo evolucionaba el proceso de desgasado de un material, a medida que la temperatura del mismo aumentaba [Far66a y Far66b]. Este modelo también resultó útil para analizar la evolución de iones implantados en materiales sólidos [Don76, Don77 y Don79]. Estos modelos son los primeros que consideran como etapa importante para la desorción la difusión de partículas en el interior del material. Es interesante remarcar que en los modelos utilizados en Física de Superficies no es común considerar esta posibilidad. Esto es así porque generalmente la adsorción se realiza sobre sustratos previamente desgasados y a temperaturas muy bajas, con lo cual se impide la pérdida de adsorbatos por difusión hacia el interior del material.

Cuando se quiere analizar mediante experimentos de TDS la cinética de desorción del hidrógeno contenido en un hidruro metálico, la situación cambia de manera apreciable. En este caso no se quieren estudiar las características del hidrógeno adsorbido sobre la superficie de un material cristalino con superficies bien caracterizadas. Tampoco se busca conocer a qué temperatura se eliminará por completo una pequeña cantidad de hidrógeno

inicialmente ubicada en el interior de un material. En los estudios de TDS sobre sistemas MH se busca caracterizar la cinética de desorción del hidrógeno desde un punto de vista integral. En estos sistemas el metal es usualmente policristalino y el hidrógeno está presente en concentraciones cercanas a un átomo de hidrógeno por fórmula de metal. Además, es necesario tener en cuenta simultáneamente los procesos que ocurren en la superficie (reacción) y los que ocurren en el interior del material (difusión). También es necesario considerar que el sistema metal-hidrógeno puede presentar diferentes fases termodinámicas, cada una caracterizada por procesos de transporte distintos. Al mismo tiempo, los materiales utilizados presentan una cantidad importante de defectos y tensiones residuales como consecuencia de la importante expansión volumétrica que acompaña la formación de los hidruros. La consideración de todos estos aspectos hace al problema de muy difícil tratamiento. Esto hace que los pocos modelos presentes en la literatura generalmente se restrinjan a alguno de estos aspectos en particular, asumiendo que ese es el aspecto crítico para el sistema bajo estudio.

A continuación se realiza una breve reseña de los modelos más representativos de cada una de las áreas mencionadas anteriormente.

2.2.1 Física de superficies: el modelo de Redhead

El modelo de Redhead [Red62] considera para describir el flujo de partículas desorbidas la ecuación

$$\frac{d\sigma}{dt} = -\nu(T)\sigma^n = -\nu_0\sigma^n \exp\left(-\frac{E}{T}\right), \tag{2.1}$$

donde σ es la cobertura (átomos de absorbato por sitios disponibles en la superficie), n es el orden de la reacción y $\nu(T)$ es una constante de reacción (compuesta de ν_0, prefactor y E, energía de activación). Esta ecuación trata el problema de la desorción como una reacción química de orden n en la que la temperatura varía con el tiempo. En el modelo se asume que las partículas no interactúan entre sí, que están adsorbidas al azar sobre un único tipo de sitios (máximo una por sitio), y que no hay diferentes fases accesibles.

Para el caso que representa la desorción de un gas biatómico (n = 2, hidrógeno), la ecuación 2.1 puede resolverse de manera exacta. De esta forma, puede analizarse la estructura de los espectros en general y la dependencia del espectro con las cantidades relevantes del problema. En particular, se obtiene la ecuación clásica de Redhead para la dependencia de la temperatura del máximo de desorción con la energía de activación. La relación es aproximada y para un proceso de segundo orden resulta:

$$\frac{2\sigma_0 T_m^2 \nu_0}{\alpha E} = \exp\left(\frac{E}{T_m}\right), \tag{2.2}$$

donde T_m es la temperatura a la que ocurre el máximo de desorción y α es la velocidad de calentamiento. Para valores típicos de experimentos de adsorción vale la siguiente aproximación [Mas96]:

$$E \approx 30 T_m . \tag{2.3}$$

2.2.2 Física del vacío: el modelo de Farrell y Carter

El modelo de Farrell y Carter [Far66a, Far66b] trata la difusión de un conjunto de partículas inicialmente contenidas en un plano interior de un material formando una especie

de monocapa. El material está ubicado en una atmósfera evacuada y la temperatura aumenta con el tiempo. Se consideran dos clases de programas de calentamiento diferentes: uno recíproco, de la forma $1/T = 1/T_0 - bt$, y otro lineal, de la forma $T = T_0 + at$. Se asume que hay una sola dimensión relevante (problema unidimensional) y que la muestra es semi–infinita. Este modelo se desarrolló especialmente para analizar el comportamiento de un gas absorbido en un material a medida que el material era calentado, pensando específicamente en problemas de desgasado de componentes de equipos de vacío.

Bajo las condiciones mencionadas, la ecuación de difusión asociada al problema puede resolverse de manera analítica. Esto permite analizar la dependencia del espectro con las cantidades características del proceso cinético. Para los dos tipos de programas de calentamiento considerados los resultados son similares. La expresión más importante obtenida en el trabajo es la que indica la dependencia de la temperatura del máximo con los parámetros del problema. En el caso del programa de calentamiento lineal esta expresión resulta:

$$\frac{T_m^2 D_0}{pQ\alpha} = \exp\left(\frac{Q}{T_m}\right), \tag{2.4}$$

donde Q es la energía de activación para la difusión, D_0 el prefactor, α la velocidad de calentamiento y p es la profundidad de la ubicación de la capa inicial de partículas (en capas atómicas).

2.2.3 Sistemas metal-hidrógeno I: el modelo de Malinowski

El modelo de Malinowski [Mal83] es uno de los modelos más sencillos desarrollados para interpretar experimentos de TDS en sistemas MH. Específicamente el modelo fue concebido para analizar experimentos de TDS en el sistema Ti-D. La idea básica parte de considerar un sistema MH en equilibrio dinámico. En esta situación, considerando un balance entre los procesos de absorción y desorción, la cantidad de hidrógeno que desorbe del metal es igual a la cantidad de gas que se absorbe. Esta última cantidad está determinada fundamentalmente por el flujo de partículas incidentes y el coeficiente de pegado. La idea de Malinowski es asumir que durante un experimento de TDS el flujo de gas que desorbe es igual al que se tendría bajo condiciones de equilibrio dinámico. A partir de esta suposición, es posible obtener el flujo desorbido mediante el conocimiento de la temperatura del sistema, de la presión de equilibrio asociada a esa temperatura y del coeficiente de pegado en el material. De esta forma se obtiene la expresión

$$\frac{dN}{dt} = \frac{1}{4}\left(\frac{8N_A}{\pi M}\right)^{1/2} \sigma(T,x,p) T^{-1/2} p(T,x)\,, \tag{2.5}$$

en la que N_A es el número de Avogadro, M es la masa molecular del gas, $\sigma(T,x,p)$ es el coeficiente de pegado y el producto de la raíz de la temperatura y la presión representan el número de partículas que impactan sobre la superficie por unidad de tiempo en condiciones de equilibrio. Con esta formulación, ajustando el valor del coeficiente de pegado y usando la dependencia de la presión con la temperatura obtenida del diagrama de equilibrio del sistema Ti-D, Malinowski logra reproducir muy bien los espectros experimentales del sistema Ti-D.

2.2.4 Sistemas metal-hidrógeno II: el modelo de Stern et al.

El modelo de Stern et al. [Ste84], desarrollado para analizar experimentos de TDS en el sistema Pd-H, considera la cinética de desorción del hidrógeno controlada por los procesos que ocurren en la superficie del material. El modelo puede utilizarse en un amplio rango de concentraciones de hidrógeno, incluyendo la fase hidruro. Se asume que las transformaciones de fase ocurren mucho más rápido que los procesos de la superficie y que el interior se encuentra en un estado de cuasi-equilibrio con la superficie. De esta manera se propone la siguiente expresión para el flujo de hidrógeno desorbido

$$\frac{dN}{dt} = M^* \nu_0 \Theta_p^2(x) \exp\left[-\frac{2(f^* - f_p)}{T}\right]. \tag{2.6}$$

Aquí M^* es el número de sitios activos para la desorción, ν_0 es la frecuencia de intentos de reacción, Θ_p es la ocupación promedio de los sitios en la superficie precursores a la desorción, y f^* y f_p son las energías libres del estado de transición y del estado precursor para el hidrógeno, respectivamente. Esta expresión es similar a la ecuación 2.1 del modelo de Redhead, con la diferencia de que en este caso el interior del material es tenido en cuenta mediante la dependencia de la cobertura superficial Θ_p con la concentración de hidrógeno en el interior (x). Esta dependencia se obtiene a partir de la condición de cuasi-equilibrio entre la superficie y el interior y de asumir que los átomos de hidrógeno en la superficie se comportan como un gas de red. Así se obtiene

$$\Theta_p = \frac{\exp\left[(\mu(x) - f_p)/T\right]}{1 + \exp\left[(\mu(x) - f_p)/T\right]}, \tag{2.7}$$

donde μ es el potencial químico del hidrógeno disuelto en el interior del material.
La aparición explícita del potencial químico incluye en el modelo la consideración de la estructura de fases del sistema Pd-H.

Realizando aproximaciones importantes sobre este modelo los autores logran explicar los principales rasgos cualitativos de los espectros experimentales observados en el sistema Pd-H. Las conclusiones que se derivan de la interpretación de los resultados no están del todo de acuerdo con propiedades básicas del sistema Pd-H.

2.2.5 Sistemas metal-hidrógeno III: el modelo de Pick y Davenport

El modelo de Pick y Davenport [Pic79, Pic81, Dav82] es uno de los primeros modelos de la literatura que tratan simultáneamente los procesos que ocurren en la superficie y en el interior del material. El modelo surgió al intentar explicar datos de absorción y desorción de hidrógeno en Nb y Ta recubiertos por unas pocas capas atómicas de Pd o Pt. En el modelo se considera que los átomos de hidrógeno no interactúan entre sí, y que la difusión en el volumen es lo suficientemente rápida para asegurar una distribución uniforme de los átomos de hidrógeno disueltos en el interior del material. Estas suposiciones limitan el rango de aplicación de este modelo a bajas concentraciones de hidrógeno (solución sólida). Bajo estas condiciones se considera una ecuación para la evolución de la concentración de hidrógeno en el interior del material, y otra ecuación para la evolución de la cobertura de la superficie. Estas ecuaciones consideran intercambio de partículas entre la atmósfera gaseosa que rodea al material y la superficie del material, y entre la superficie y el interior del material:

$$\frac{d\Theta}{dt} = 2K_1(1-\Theta)^2 - K\Theta^2 - \nu\Theta + \beta(1-\Theta)x \tag{2.8}$$

y

$$N_1\frac{dx}{dt} = \nu\Theta - \beta(1-\Theta)x\,, \tag{2.9}$$

donde Θ y x representan las fracciones atómicas de hidrógeno en la superficie y en el volumen, respectivamente; K_1, K, ν y β son los coeficientes de transferencia de átomos de hidrógeno del gas a la superficie, de la superficie al gas, de la superficie al interior del material y del interior del material a la superficie, respectivamente; y N_1 es el cociente entre el total de átomos en el sustrato y la cantidad de átomos en la superficie.

En el trabajo [Dav82] se consideran los casos de absorción y desorción a temperatura constante, analizando algunos casos particulares en los que el modelo se puede resolver analíticamente, y resolviendo numéricamente las ecuaciones en el caso general. También se considera específicamente qué ocurre al realizar un experimento de desorción mientras se aumenta la temperatura linealmente con el tiempo (TDS). En este último caso se llega a una ecuación de evolución para la concentración de hidrógeno en el interior de la forma

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{K_0\beta_0^2}{\nu_0^2}\frac{1}{N_1}\exp\left(-\frac{2E_s}{T}\right)x^2, \tag{2.10}$$

donde K_0, β_0 y ν_0 son los prefactores de K, β y ν, respectivamente, y E_s es el calor de solución del hidrógeno en el metal.

2.2.6 Sistemas metal-hidrógeno IV: el modelo de Mavrikakis et al.

El modelo de Mavrikakis et al. [Mav96a, Mav96b, Mav96c] es uno de los más completos que han aparecido en la literatura. Esencialmente es similar al modelo de Pick y Davenport pero incluye la posibilidad de que existan gradientes de concentración en el interior del material. Las ecuaciones del modelo son:

$$\begin{aligned}\frac{D_0}{L^2}\frac{dX_2}{d\tau} &= F_{12}(T)Y_{z=1}(1-X_2) - F_{21}(T)X_2(1-Y_{z=1}) \\ &\quad + \Phi(p,T)(1-X_2)^2 - F_{2g}(T)X_2^2 x_{2s}\end{aligned} \tag{2.11}$$

y

$$\frac{\partial Y}{\partial\tau} = \exp\left(-\frac{E_{dif}}{T}\right)\frac{\partial^2 Y}{\partial z^2}, \tag{2.12}$$

donde τ y z son tiempos y longitudes adimensionalizadas; X_2 e Y son concentraciones normalizadas en la superficie y en el interior del material, respectivamente; F_{12} y F_{21} son los coeficientes de transporte desde el interior a la superficie, y viceversa, respectivamente; F_{2g} es el coeficiente de transporte desde la superficie hacia el gas y $\Phi(p,T)$ es el número de partículas por unidad de tiempo que impactan sobre la superficie desde el gas.

Indiscutiblemente la ventaja del modelo es la inclusión de los procesos que ocurren en la superficie y en el volumen, pero la desventaja que esta formulación trae aparejada radica en la complejidad de sus ecuaciones. La única posibilidad que este modelo presenta es la resolución numérica. Si bien esto permite, en principio, describir un conjunto amplio de fenómenos, el análisis de la influencia de los diferentes parámetros del modelo es más complejo si no puede realizarse de manera analítica.

Para finalizar esta sección resumimos en la Tabla 2.1 las principales características de los modelos descriptos.

Modelo	Superficie	Interior	Transformaciones de Fase
Redhead [Red62]	Desorción de partículas hacia el exterior	No se considera	No se consideran
Farrell y Carter [Far66a, Far66b]	Concentración nula	Difusión	No se consideran
Malinowski [Mal83]	Desorción igual a absorción en equilibrio	En equilibrio	En equilibrio
Stern et al. [Ste84]	Desorción de partículas hacia el exterior e intercambio de partículas con el interior del material	En equilibrio	En equilibrio
Han y Pezat† [Han 87]	En equilibrio	En equilibrio	Controlan la desorción
Davenport et al. [Dav82]	Intercambio de partículas con la atmósfera gaseosa exterior y con el interior del material	Distribución uniforme de partículas. Intercambio de partículas con la superficie	No se consideran
Mavrikakis et al. [Mav96a, b y c]	Intercambio de partículas con la atmósfera gaseosa exterior y con el interior del material	Difusión. Intercambio de partículas con la superficie	No se consideran
RD (este trabajo) [Cas98]	Desorción de partículas hacia el exterior e intercambio con el interior del material	Difusión. Intercambio de partículas con la superficie	No se consideran

† ver Capítulo 4

Tabla 2.1 Principales características de los modelos analizados.

2.3 Modelo RD

El modelo RD propuesto en este trabajo se inscribe en la línea de los trabajos de Pick y Davenport [Pic79, Pic81, Dav82] y de Mavrikakis et al. [Mav96a, Mav96b, Mav96c]. Considera simultáneamente procesos difusivos en el interior del material y procesos de recombinación y desorción en la superficie. El modelo asume que el sistema no experimenta transformaciones de fase durante la desorción. Sus principales ventajas son: simplicidad, posibilidad de deducir dos aproximaciones analíticas válidas en los casos de cinética controlada por difusión en el interior o por reacción en la superficie, y provisión de un criterio para identificar el mecanismo limitante en la desorción.

La expresión matemática que representa al modelo es la ecuación diferencial

$$\frac{\partial c(r,t)}{\partial t} = D(T)\nabla^2 c(r,t) - R(r,T)c^2(r,t)\,. \qquad (2.13)$$

Aquí c(r, t) es la concentración de hidrógeno en la muestra (número de átomos de hidrógeno por átomo de metal), D(T) es el coeficiente de difusión y R(r, T) es el coeficiente de reacción en la superficie. El primer término del miembro de la derecha es la contribución difusiva a la variación de la concentración y el segundo término es la contribución reactiva. La consideración de un coeficiente de reacción dependiente de la coordenada espacial permite restringir la desorción a la superficie del material. El cuadrado de la concentración en el término reactivo representa la desorción molecular del hidrógeno (desorción con recombinación). La dependencia en temperatura de los coeficientes de difusión y reacción (tipo Arrhenius) refleja que ambos mecanismos son procesos térmicamente activados:

$$R(r,T) = f(r)R(T) = f(r)R_0 Exp\left[\frac{-E_r}{T}\right] \qquad \text{y} \qquad D(T) = D_0 Exp\left[\frac{-E_d}{T}\right]. \qquad (2.14)$$

E_r y E_d son las energías de activación en la superficie y de difusión en el interior, respectivamente[†], y R_0 y D_0 son los correspondientes prefactores. La función f(r) asegura que el coeficiente de reacción sea cero en el interior del material y distinto de cero en la superficie; queda definida como una función escalón que vale cero en el interior y uno en la superficie de la muestra.

Como condición inicial consideramos una concentración uniforme $c(r, 0) = c_0$ en toda la muestra y una condición de contorno reflectiva en la superficie (flujo de partículas nulo). Durante la evolución, la temperatura de la muestra aumenta con el tiempo según una relación lineal dada por $T = T_0 + \alpha t$, donde α es la velocidad de calentamiento.

El flujo total en concentración

$$\frac{dc(T)}{dt} = \frac{1}{M}\frac{d}{dt}N(t) = \frac{1}{M}\frac{d}{dt}\int_{vol}\rho c(r,t)dv = \frac{1}{V}\frac{d}{dt}\int_{vol}c(r,t)dv \qquad (2.15)$$

donde V es el volumen de la muestra, M es la cantidad total de átomos de metal, N(t) la cantidad total de átomos de hidrógeno y ρ es la densidad del metal (supuesta constante y uniforme), puede escribirse teniendo en cuenta la ecuación 2.13 y las condiciones de contorno como

$$\frac{dc(T)}{dt} = -\frac{1}{V}\int_{vol}R(r,T)c^2(r,t)dv\,. \qquad (2.16)$$

A partir de la definición de la función f(r) y suponiendo que la concentración varía solamente en la dirección perpendicular a la superficie se obtiene:

$$\frac{dc(T)}{dt} = -R(T)\frac{A}{V}\int_{L_{sup}}c^2(r,t)dl\,, \qquad (2.17)$$

[†] En todo este trabajo se considera para la desorción desde la superficie la energía de activación por molécula de hidrógeno, mientras que para el resto de los procesos se consideran energías por átomo.

donde A es el área de la muestra y la integral debe realizarse en la dirección perpendicular a la superficie sobre la región en la cual la función f(r) es distinta de cero (L_{sup} profundidad de la superficie).

El caso general del modelo se analizó mediante la resolución numérica de la ecuación 2.13. La característica más interesante de los espectros obtenidos en ese caso fue la aparición de dos picos de desorción: uno asociado a gas adsorbido en la superficie (contenido inicialmente en la superficie) y otro asociado a gas absorbido (inicialmente contenido en el interior del material). La aparición de un pico o dos picos en el espectro está supeditada a las condiciones del experimento y a las características del material, introducidas en el modelo principalmente mediante las energías de activación y los prefactores. En el capítulo 3, se realiza un análisis de los resultados de la resolución numérica de este modelo y se comparan estos resultados con los obtenidos mediante simulaciones computacionales del experimento. En lo que sigue se analizan dos aproximaciones analíticas que se derivan del modelo.

2.4 Aproximaciones analíticas del modelo RD

Cuando alguno de los procesos que ocurren en serie durante la desorción es mucho más lento que los otros, la cinética de desorción se encuentra muy aproximadamente controlada por este proceso. En este caso se dice que el proceso en cuestión actúa como mecanismo limitante para la desorción. Cuando ésto ocurre, la descripción matemática del problema generalmente se simplifica, ya que es usual encontrar expresiones matemáticas mas sencillas que permiten describir el proceso de desorción. Este es el caso para el modelo RD, tanto cuando la difusión es más lenta que la reacción en superficie, como cuando la reacción es más lenta que la difusión. Bajo estas condiciones, el modelo RD se simplifica y puede resolverse analíticamente. Denominamos estos dos casos límite modelo D y modelo R, respectivamente.

2.4.1 Desorción limitada por los procesos de la superficie: el modelo R

Cuando los procesos de reacción en la superficie son mucho más lentos que los de difusión en el interior, puede considerarse que en el tiempo característico asociado a la reacción en la superficie el interior de la muestra alcanza un estado de cuasi-equilibrio. La idea es que en ese intervalo de tiempo las partículas de gas alcanzan a distribuirse aproximadamente de manera uniforme en toda la muestra, sin dar lugar a la formación de gradientes de concentración en el interior que produzcan difusión. En este caso, una aproximación de la ecuación 2.17 nos permite obtener una expresión simple para el flujo desorbido.

Asumiendo una concentración uniforme en la superficie, la integral en la Ec. 2.17 se resuelve fácilmente y se obtiene la expresión:

$$\frac{dc}{dt} = -R(T)\frac{AL_{sup}}{V}c^2(t) = -\gamma R(T)c^2(t)\,. \qquad (2.18)$$

Aquí γ es un factor geométrico que refleja la relación superficie/volumen de la muestra y que surge por la consideración de estados para el gas en el interior del material. Algunos valores de γ para distintas geometrías son (Tabla 2.2).

Geometría	γ
Lámina de profundidad H	$2L_{sup}/H$
Cilindro de radio R	$2L_{sup}/R$
Esfera de radio R	$3L_{sup}/R$

Tabla 2.2 Valores del parámetro γ para distintas geometrías.

Si las partículas están confinadas a la superficie, el factor γ vale 1.
La ecuación 2.18 tiene una forma similar a la ecuación 2.1 del modelo de Redhead y a la ecuación 2.10 del modelo de Pick y Davenport. Mas aún, la cantidad N_l en el modelo de Pick y Davenport juega un papel similar a γ.

La solución de la ecuación 2.18 puede obtenerse de manera analítica por integración directa. La expresión para la concentración de gas como función de la temperatura resulta:

$$c(T) = \frac{c_0}{1 + \frac{E_r R_0 c_0 \gamma}{\alpha}\left[\Theta\left(\frac{E_r}{T}\right) - \Theta\left(\frac{E_r}{T_0}\right)\right]}, \tag{2.19}$$

y el flujo en concentración esta dado por:

$$\frac{dc(T)}{dt} = -\gamma R(T) c^2(T) = \frac{-\gamma R_0 c_0^2 \exp\left(-\frac{E_r}{T}\right)}{\left\{1 + \frac{E_r R_0 c_0 \gamma}{\alpha}\left[\Theta\left(\frac{E_r}{T}\right) - \Theta\left(\frac{E_r}{T_0}\right)\right]\right\}^2}. \tag{2.20}$$

La función Θ que resulta de la integración de la ecuación 2.18 se encuentra definida en el Apendice A.

Un espectro típico obtenido con este modelo puede observarse en la figura 2.1

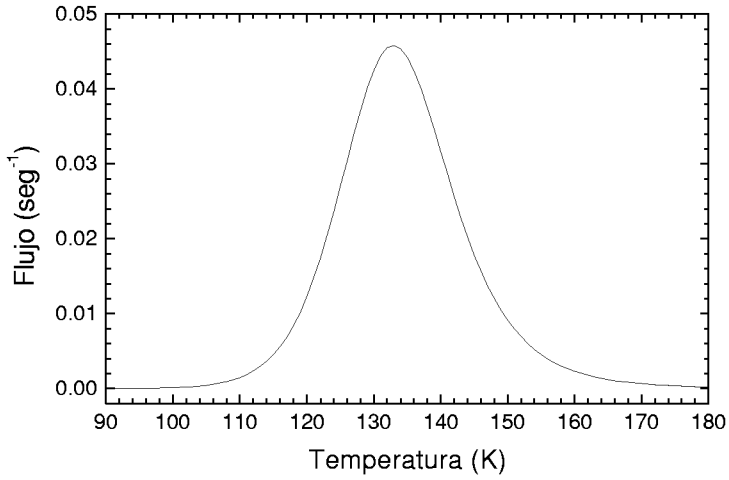


Figura 2.1 Espectro obtenido con el modelo R.

La estructura del espectro refleja tanto las características del proceso de desorción como los parámetros del experimento y del material.

Los parámetros accesibles del experimento son dos: concentración inicial en la muestra y velocidad de calentamiento. Si se cambia la concentración inicial de partículas, los espectros cambian en ubicación y en intensidad. El cambio en ubicación es característico del proceso de dos partículas que describe este modelo. A medida que la concentración inicial es más baja el espectro se desplaza hacia temperaturas mayores, ya que en ese caso la probabilidad de que dos partículas se encuentren en la superficie y desorban es menor. Como el área bajo el espectro (como función del tiempo) es la concentración inicial, a medida que disminuye la concentración inicial, el espectro además cambia de tamaño (Fig. 2.2).

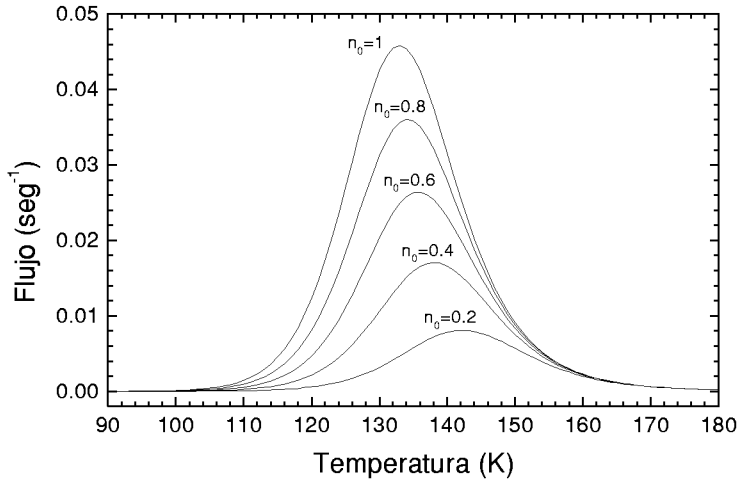


Figura 2.2 Espectros de TDS para distintas concentraciones iniciales (modelo R).

Si se cambia la velocidad de calentamiento el espectro se desplaza en temperatura y cambia en intensidad. Considerando el flujo en temperatura (variación de la concentración por unidad de temperatura) esta característica es más evidente. En este caso, la velocidad de calentamiento aparece en todas las ecuaciones dividiendo al prefactor del coeficiente de reacción. De esta forma, puede considerarse un prefactor efectivo igual al prefactor original dividido por la velocidad de calentamiento. Como el prefactor está directamente relacionado con la frecuencia de intentos de reacción, un aumento en la velocidad de calentamiento produce una disminución del prefactor efectivo, y viceversa. En consecuencia se espera que un espectro se desplace a temperaturas mayores si se aumenta la velocidad de calentamiento, y que se desplace a temperaturas menores si se disminuye la velocidad de calentamiento. Al analizar un espectro en términos del flujo temporal el efecto es similar, agregándose un aumento de la intensidad al aumentar la velocidad de calentamiento y una disminución al disminuir α (Fig. 2.3).

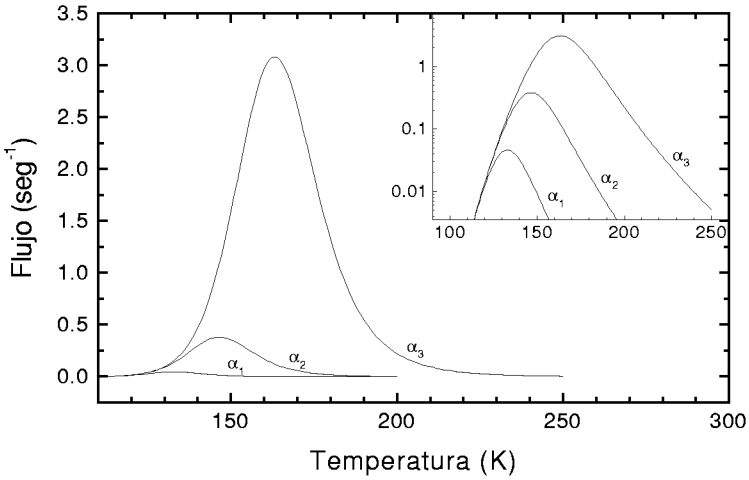


Figura 2.3 Espectros de TDS obtenidos con el modelo R para diferentes velocidades de calentamiento α ($\alpha_3>\alpha_2>\alpha_1$). El gráfico insertado muestra en escala logarítmica un detalle de los máximos.

Los parámetros disponibles del material son: geometría y tamaño de la muestra, y coeficiente de reacción (prefactor y energía). Analizando la ecuación 2.20 que describe la dependencia del espectro con los parámetros del modelo, se puede observar que el factor geométrico γ y el prefactor del coeficiente de reacción aparecen multiplicados entre sí. De esta forma, una variación en γ producirá el mismo efecto que una variación en el prefactor. El análisis de este efecto es similar al realizado en el párrafo anterior, pero en esta ocasión con una variación diferente de la intensidad. El efecto puede apreciarse en la figura 2.4.

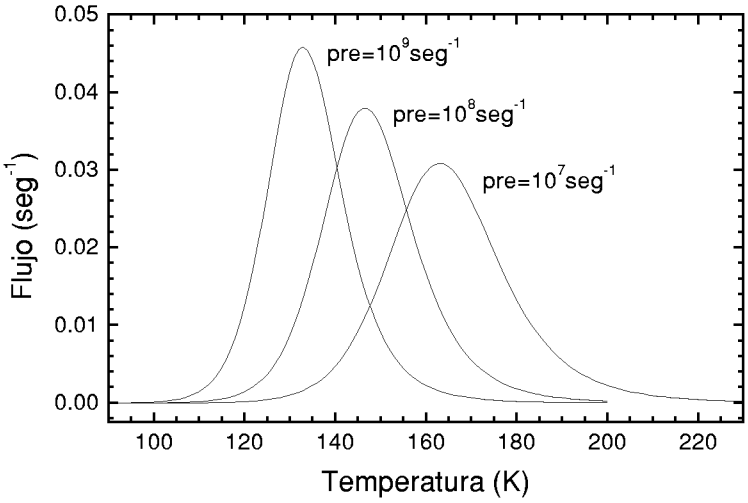


Figura 2.4 Espectros de TDS obtenidos con el modelo R para diferentes valores del prefactor o del parámetro γ.

En cuanto al efecto de la energía de activación del coeficiente de reacción, puesto que esta energía representa la altura de la barrera de potencial que deben superar las partículas para desorber desde la superficie, se espera que un aumento de la energía de activación demore la desorción y por lo tanto produzca picos de desorción ubicados a temperaturas mayores (Fig. 2.5).

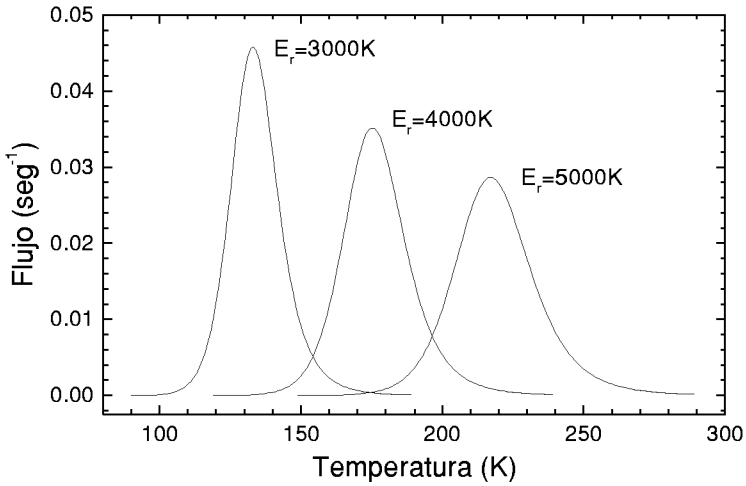


Figura 2.5 Espectros de TDS obtenidos con el modelo R para diferentes valores de energía de activación.

La forma particular de los espectros, así como la dependencia con los parámetros del experimento (velocidad de calentamiento, concentración inicial), pueden utilizarse para obtener información de interés desde el punto de vista de la cinética de desorción. Para ello hay una serie de métodos que se basan principalmente en la característica más saliente de los espectros: el máximo del flujo de desorción. A partir de la ecuación 2.20 puede derivarse la condición de flujo máximo, de la cual se extrae la temperatura de máxima desorción. La condición resulta:

$$\frac{\alpha E_r}{2R_0 c_0 \gamma T_m^2} = \frac{\exp\left(-\frac{E_r}{T_m}\right)}{1+\frac{E_r R_0 c_0 \gamma}{\alpha}\left[\Theta\left(\frac{E_r}{T_m}\right)-\Theta\left(\frac{E_r}{T_0}\right)\right]}. \tag{2.21}$$

Usando esta expresión en las ecuaciones 2.20 y 2.19 se obtienen los valores del flujo evaluado en la temperatura del máximo (flujo máximo) y de la concentración evaluada en la temperatura del máximo:

$$\frac{dc(T_m)}{dt} = \frac{-\alpha^2 E_r^2}{4R_0 \gamma T_m^4} \exp\left(\frac{E_r}{T_m}\right) \tag{2.22}$$

y

$$c(T_m) = \frac{\alpha E_r}{4R_0 \gamma T_m^2} \exp\left(\frac{E_r}{T_m}\right). \tag{2.23}$$

Diferentes combinaciones de estas expresiones permiten derivar un conjunto de métodos para analizar los espectros. Algunos de ellos se detallan a continuación.

2.4.1.1 Método 1: directo

Tomando logaritmos en la ecuación 2.19 se obtiene

$$\ln\left[-\frac{dc(T)}{dt}\frac{1}{c^2(T)}\right]=\ln[\gamma R_0]-\frac{E_r}{T}. \qquad (2.24)$$

Esta expresión permite hallar la energía de activación y el prefactor efectivo mediante una regresión lineal.

2.4.1.2 Método 2: calentamiento variable

Empleando las expresiones para la temperatura del máximo (Ec. 2.21) y para el flujo máximo (Ec. 2.22) se llega a la expresión:

$$-\frac{T_m^4}{\alpha^2}\frac{dc(T_m)}{dt}=\frac{E_r^2}{4\gamma R_0}\exp\left(\frac{E_r}{T_m}\right). \qquad (2.25)$$

Considerando las variables

$$y_1=-\frac{T_m^4}{\alpha^2}\frac{dc(T_m)}{dt} \qquad \text{y} \qquad x_1=\frac{1}{T_m}, \qquad (2.26)$$

las cuales toman distintos valores para diferentes velocidades de calentamiento, y tomando logaritmos en la ecuación 2.25 queda:

$$\ln[y_1]=\ln\left[\frac{E_r^2}{4\gamma R_0}\right]+E_r x_1 \quad . \qquad (2.27)$$

De esta forma, a partir de un conjunto de espectros adquiridos para diferentes velocidades de calentamiento, se obtiene un conjunto de pares de valores (x_i, y_i) que graficados como $\ln(y_i)$ vs. x_i forman una recta. De la pendiente de esa recta se obtiene la energía de activación y de la ordenada al origen el prefactor.

2.4.1.3 Método 3: método de Redhead

El método [Red62] se basa en la simetría que presentan los picos de desorción. Esta característica se traduce en que muy aproximadamente la concentración evaluada en la temperatura del máximo es la mitad de la concentración inicial. De esa forma, igualando a $c_0/2$ la ecuación 2.23 para la concentración en la temperatura del máximo se obtiene:

$$\frac{c_0 R_0 \gamma T_m^2}{\alpha E_r}=\exp\left(\frac{E_r}{T_m}\right). \qquad (2.28)$$

Tomando logaritmos:

$$E_r=T_m\ln\left(\frac{c_0 R_0 \gamma T_m^2}{\alpha E_r}\right)=T_m\ln\left(\frac{Q T_m^2}{E_r}\right). \qquad (2.29)$$

Para el rango de energías de activación y de temperaturas de máxima desorción que se encuentran usualmente, el logaritmo en la ecuación 2.29 resulta muy aproximadamente

constante. De esta forma, se tiene una relación aproximadamente lineal entre la temperatura del máximo y la energía de activación. Esta relación permite obtener una idea aproximada de la energía. La propiedad se ilustra en la figura 2.6, para diferentes valores del parámetro Q.

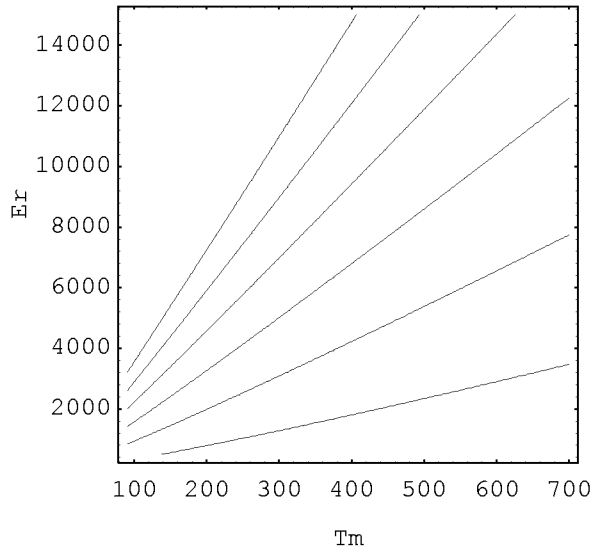


Figura 2.6 Variación de la temperatura del máximo con la energía de activación para diferentes valores del parámetro Q (modelo R).

2.4.1.4 Método 4: método de Chan exacto

Este método es una modificación del método original propuesto por Chan et al. [Cha78]. Utilizando la expresión para el flujo máximo (Ec. 2.22) y la condición para la temperatura del máximo (Ec. 2.21) se puede eliminar la cantidad $R_0\gamma$ y llegar a la siguiente expresión:

$$-\frac{1}{c_0}\frac{1}{\alpha}\left.\frac{dc}{dt}\right|_{Tm} = \frac{E_r}{2T_m^2}\left\{1-\frac{E_r^2}{2T_m^2}\exp\left(\frac{E_r}{T_m}\right)\left[\Theta\left(\frac{E_r}{T_m}\right)-\Theta\left(\frac{E_r}{T_0}\right)\right]\right\}. \qquad (2.30)$$

Utilizando esta expresión y con los datos experimentales del flujo máximo, la temperatura del máximo y la concentración inicial puede encontrarse numéricamente el valor de la energía de activación. Luego, mediante la condición de máximo, se puede hallar el producto $R_0\gamma$.

2.4.1.5 Método 5: cociente directo

Consiste en aprovechar los datos experimentales del flujo y la concentración en la temperatura del máximo. Según las expresiones 2.22 y 2.23, el cociente de esas cantidades resulta:

$$\frac{1}{c(T_m)}\left.\frac{dc}{dt}\right|_{Tm} = -\frac{\alpha E_r}{2T_m^2}. \qquad (2.31)$$

A partir de esta expresión puede obtenerse la energía de activación y luego, como en el método de Chan, utilizando la condición de máximo, puede hallarse el producto $R_0\gamma$.

2.4.1.6 Método 6: flanco inicial

El único método que no se basa en la ubicación del máximo del flujo para determinar los parámetros de interés del problema se basa en el flanco inicial del pico de desorción. Cuando la desorción apenas está comenzando, puede suponerse que la principal contribución al espectro proviene de las variaciones en el coeficiente de reacción, ya que la concentración permanece esencialmente constante durante ese período. De esta forma, el flujo puede considerarse como el producto de una constante y el coeficiente de reacción. Así, realizando un gráfico del logaritmo del flujo como función de la recíproca de la temperatura, el comienzo del espectro puede ajustarse por una línea recta cuya pendiente indica la energía de activación, y cuya ordenada al origen es proporcional al prefactor. Esta propiedad se muestra en la figura 2.7.

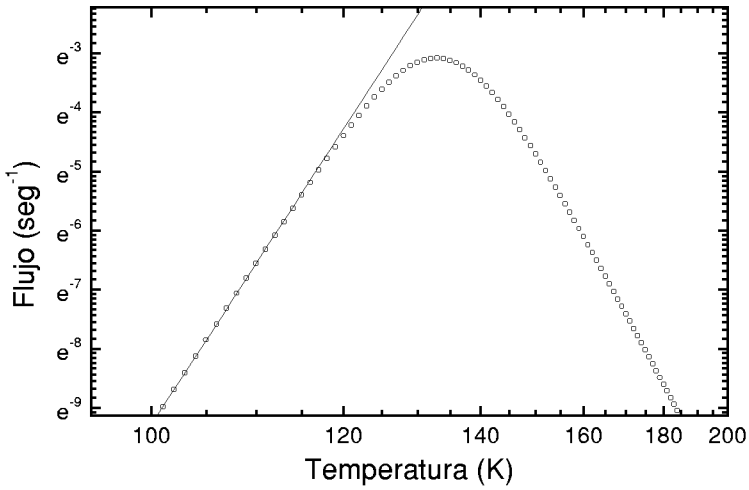


Figura 2.7 Gráfico del flujo (escala logarítmica) como función de la temperatura (escala recíproca) para un espectro obtenido con el modelo R (símbolos). La línea representa al coeficiente de reacción.

2.4.2 Desorción limitada por difusión en el interior: el modelo D

Cuando los procesos de difusión en el interior son mucho más lentos que los procesos de reacción en la superficie se puede obtener otra aproximación de la ecuación 2.13 que caracteriza al modelo completo. En este caso, en los tiempos propios del proceso de difusión, dado que la reacción es mucho más rápida, se puede considerar que la concentración en la superficie se reduce hasta valores mucho menores que en el interior del material. Por lo tanto, puede reemplazarse la ecuación original 2.13 por una ecuación de difusión estándar considerando la reacción en la superficie mediante una nueva condición de contorno: concentración en el borde nula. De esta forma se tiene:

$$\frac{\partial c(r,T)}{\partial t} = D(T)\nabla^2 c(r,t)\,, \tag{2.32}$$

con las condiciones de contorno:

$$c(r,t)\big|_{sup} = 0 \tag{2.33}$$

y la condición inicial $c(r, 0) = c_0$.

La ecuación 2.32 caracteriza al modelo D, y puede resolverse de manera exacta para algunas geometrías, aún cuando el coeficiente de difusión dependa del tiempo. El método

de resolución consiste en realizar un cambio de variables en la ecuación 2.32 que permite escribirla con un coeficiente de difusión constante. Para ello se considera la nueva variable

$$z = \int_{t_0}^{t} D(v)dv = \int_{T_0}^{T} \frac{D(u)}{\alpha} du = \frac{D_0}{\alpha} \int_{T_0}^{T} \exp\left(-\frac{E_d}{u}\right) du = \frac{D_0}{\alpha} E_d \left[\Theta\left(\frac{E_d}{T}\right) - \Theta\left(\frac{E_d}{T_0}\right)\right], \qquad (2.34)$$

con la cual la ecuación (Ec. 2.32) queda:

$$\frac{\partial c(r,z)}{\partial z} = \nabla^2 c(r,z), \qquad (2.35)$$

con las mismas condiciones de contorno mencionadas anteriormente.

Esta ecuación es conocida en la literatura sobre difusión y la solución para la concentración total en la muestra (Ec. 2.15) es [Jos60]:

$$c(t) = A \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{a^2(j)} \exp\left\{-a^2(j) B \left[\Theta\left(\frac{E_d}{T}\right) - \Theta\left(\frac{E_d}{T_0}\right)\right]\right\}, \qquad (2.36)$$

donde las constantes A y B y la función a(j) se indican en la tabla 2.3, como función de la geometría de la muestra.

Geometría	A	B	a(j)
Lámina de profundidad H	$8c_0/\pi^2$	$\frac{D_0 E_d \pi^2}{\alpha H^2}$	2j-1
Cilindro de radio R	$4c_0$	$\frac{D_0 E_d}{\alpha R^2}$	Raíz j de la función de Bessel de orden cero $J_0(x)$
Esfera de radio R	$6c_0/\pi^2$	$\frac{D_0 E_d \pi^2}{\alpha R^2}$	j

Tabla 2.3 Constantes A y B, y función a(j) para distintas geometrías.

A partir de la ecuación 2.36 el valor del flujo como función de la temperatura resulta:

$$\frac{dc(t)}{dt} = -AB \frac{\alpha}{E_d} \exp\left[-\frac{E_d}{T}\right] \sum_{j=1}^{\infty} \exp\left\{-a^2(j) B \left[\Theta\left(\frac{E_d}{T}\right) - \Theta\left(\frac{E_d}{T_0}\right)\right]\right\}. \qquad (2.37)$$

Algunos espectros obtenidos para distintas geometrías utilizando el primer término del desarrollo de la expresión 2.37 se presentan en la figura 2.8.

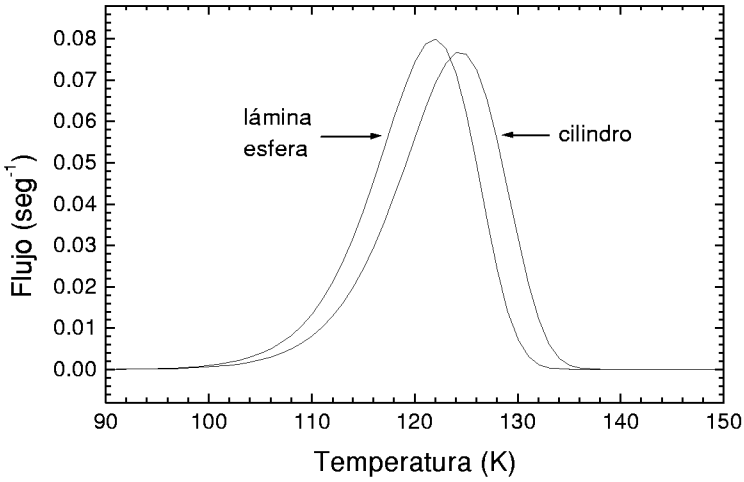


Figura 2.8 Espectros obtenidos con el modelo D para una lámina, una esfera y un cilindro.

La comparación de los espectros de los modelos R y D para un mismo conjunto de parámetros se muestra en la figura 2.9.

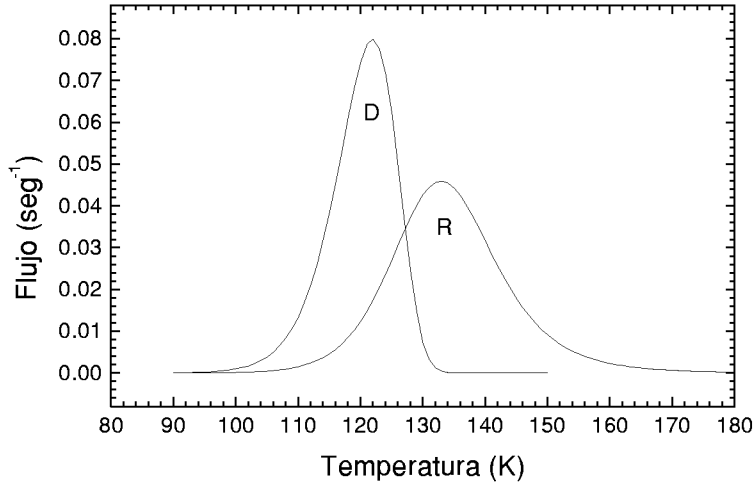


Figura 2.9 Comparación de los espectros obtenidos con los modelos R y D para un conjunto de parámetros similares.

Se observa que el pico del modelo R es más ancho y menos intenso que el del modelo D y que además presenta el máximo de desorción a una temperatura mayor. En cuanto a la forma, ambos picos son aproximadamente gaussianos, aunque el pico del modelo R es más simétrico que el del modelo D, que presenta un flanco descendente más abrupto que el flanco ascendente. Podríamos decir que el proceso de difusión es más eficiente que el de reacción, probablemente debido a que se trata de un proceso de una partícula.

Una diferencia importante entre los espectros producidos con los dos modelos es la dependencia de los mismos con la variación de la concentración inicial. Vimos anteriormente que a medida que se disminuía la concentración inicial el modelo R producía picos de menor intensidad que se desplazaban hacia temperaturas mayores. El modelo D, debido a que la difusión es un proceso de una sola partícula no presenta este efecto. A medida que se disminuye la concentración inicial los picos disminuyen de intensidad, pero no se desplazan en temperatura (Fig. 2.10). De hecho, si se los normaliza con la concentración inicial, los picos coinciden exactamente.

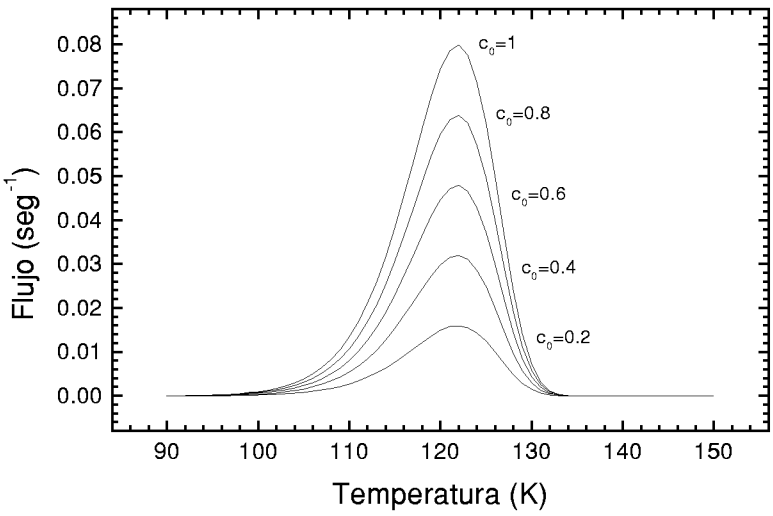


Figura 2.10 Espectros de TDS para diferentes concentraciones iniciales (modelo D).

De manera similar a lo realizado con el modelo R, se analizan a continuación los efectos que produce en los espectros la variación de los parámetros característicos del modelo.

En general, se verifican las mismas tendencias que se observaron durante el análisis del modelo R. El aumento de la velocidad de calentamiento produce corrimientos de los espectros hacia temperaturas mayores (figura 2.11)

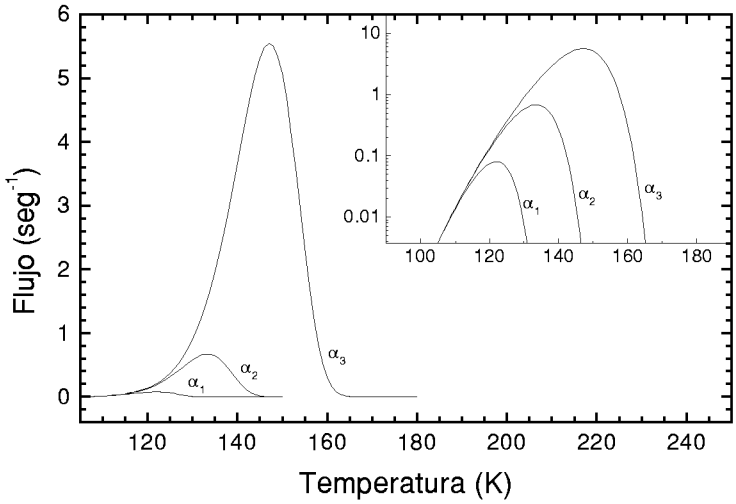


Figura 2.11 Espectros de TDS obtenidos con el modelo D para diferentes velocidades de calentamiento α (α_3>α_2>α_1). El gráfico insertado muestra un detalle de los máximos en escala logarítmica.

El efecto de la variación del prefactor del coeficiente de difusión (o de la longitud característica de difusión que aparece siempre dividiendo al prefactor) es el de correr los picos hacia temperaturas mayores cuando se disminuye el valor del prefactor (o aumenta la longitud de difusión) (Fig. 2.12).

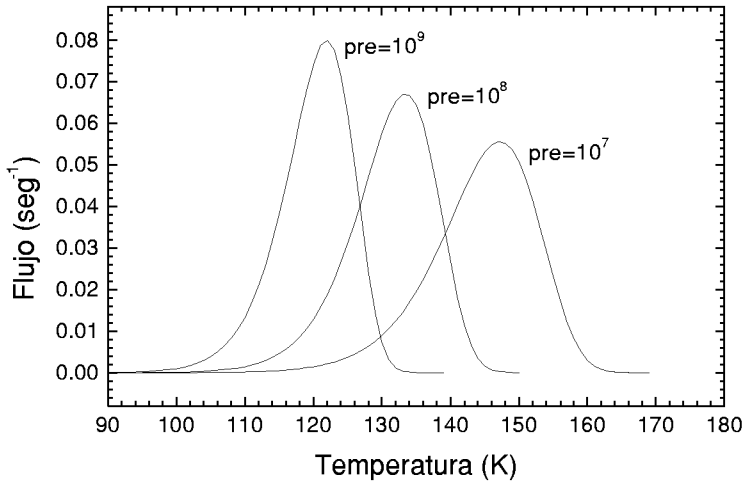


Figura 2.12 Espectros de TDS obtenidos con el modelo D para diferentes valores del prefactor.

El aumento de la energía de difusión produce el corrimiento de los picos de desorción hacia temperaturas mayores (Fig. 2.13).

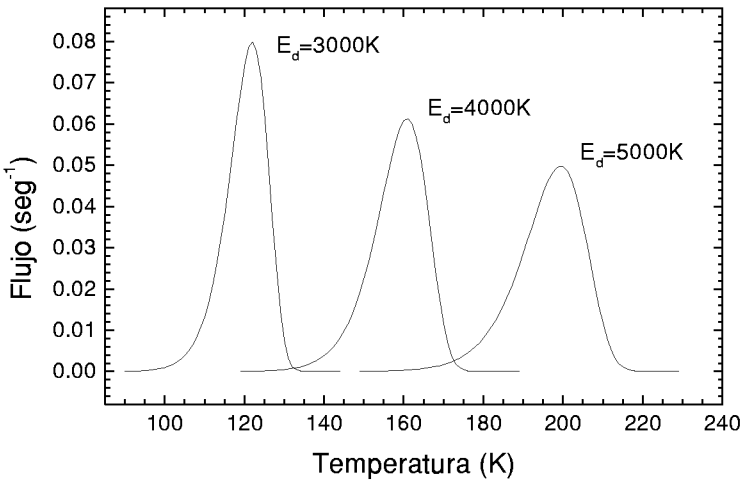


Figura 2.13 Espectros de TDS obtenidos con el modelo D para diferentes energías de activación.

De manera similar a lo realizado con el modelo R, a partir de la dependencia de las características del espectro con los parámetros de la medición y del material es posible derivar métodos que permiten extraer información de interés desde el punto de vista cinético. Los métodos, como en el caso anterior, se basan mayoritariamente en la ubicación del máximo del espectro y los cambios de esta posición bajo diferentes situaciones.

La condición de flujo máximo está dada por:

$$0 = \sum_{j=1}^{\infty} \left[a^2(j) \exp\left(-\frac{E_d}{T_m} \right) - \frac{E_d^2}{T_m^2} \frac{1}{B} \right] \exp\left\{ -a^2(j) B \left[\Theta\left(\frac{E_d}{T_m} \right) - \Theta\left(\frac{E_d}{T_0} \right) \right] \right\}. \qquad (2.38)$$

El flujo y la concentración evaluados en la temperatura del máximo resultan:

$$\frac{dc(T_m)}{dt} = -AB\frac{\alpha}{E_d}\exp\left[-\frac{E_d}{T_m}\right]\sum_{j=1}^{\infty}\exp\left\{-a^2(j)B\left[\Theta\left(\frac{E_d}{T_m}\right)-\Theta\left(\frac{E_d}{T_0}\right)\right]\right\} \tag{2.39}$$

y

$$c(T_m) = A\sum_{j=1}^{\infty}\frac{1}{a^2(j)}\exp\left\{-a^2(j)B\left[\Theta\left(\frac{E_d}{T_m}\right)-\Theta\left(\frac{E_d}{T_0}\right)\right]\right\}. \tag{2.40}$$

Para poder derivar métodos aplicables es necesario realizar aproximaciones en estas expresiones, de manera de evitar las series que allí aparecen. En las condiciones en las que se realizan los experimentos de TDS, es una muy buena aproximación considerar solo el primer término de los desarrollos en serie. Esto es así gracias al rápido decaimiento que asegura la presencia de las funciones exponenciales en los términos de las series. De esta forma, las expresiones se simplifican considerablemente quedando:
Condición de máximo flujo:

$$0 = a^2(1)\exp\left(-\frac{E_d}{T_m}\right)-\frac{E_d^2}{T_m^2}\frac{1}{B}. \tag{2.41}$$

Flujo evaluado en la temperatura del máximo:

$$\frac{dc(T_m)}{dt} = -AB\frac{\alpha}{E_d}\exp\left[-\frac{E_d}{T_m}\right]\exp\left\{-a^2(1)B\left[\Theta\left(\frac{E_d}{T_m}\right)-\Theta\left(\frac{E_d}{T_0}\right)\right]\right\}. \tag{2.42}$$

Concentración evaluada en la temperatura del máximo:

$$c(T_m) = A\frac{1}{a^2(1)}\exp\left\{-a^2(1)B\left[\Theta\left(\frac{E_d}{T_m}\right)-\Theta\left(\frac{E_d}{T_0}\right)\right]\right\}. \tag{2.43}$$

2.4.2.1 Método 1: calentamiento variable

En la condición de máximo flujo se pueden considerar las variables

$$y_2 = \frac{\alpha}{T_{max}^2} \qquad \text{y} \qquad x_2 = \frac{1}{T_{max}}. \tag{2.44}$$

Tomando logaritmos se obtiene:

$$\ln[y_2] = \ln\left[a^2(1)\frac{\alpha B}{E_d^2}\right] - E_d x_2. \tag{2.45}$$

Si se adquieren varios espectros con distintas velocidades de calentamiento se obtiene un conjunto de valores diferentes para las variables y_2 y x_2. De la realización de un gráfico $\ln(y_2)$ vs. x_2 se obtiene una recta cuya pendiente es la energía de difusión y cuya ordenada al origen es el prefactor.

2.4.2.2 Método 2: método de Redhead difusivo

La condición de máximo flujo provee una expresión similar a la usada en el método de Redhead para el modelo R. Se tiene,

$$a^2(1)\frac{T_m^2 B}{E_d^2} = \exp\left(\frac{E_d}{T_m}\right). \tag{2.46}$$

Tomando logaritmos:

$$E_d = T_m \ln\left(a^2(1)\frac{T_m^2 B}{E_d^2}\right). \tag{2.47}$$

Una vez más, el logaritmo resulta muy aproximadamente constante para los valores usuales involucrados. Como consecuencia, se tiene una relación lineal entre la energía de difusión y la temperatura del máximo de desorción. Un gráfico de la energía como función de la temperatura del máximo resulta idéntico a la figura 2.6 presentada anteriormente.

2.4.2.3 Método 3: método de Chan difusivo

Usando la condición de máximo flujo se puede obtener una expresión para la constante B y reemplazarla en la expresión del flujo máximo. Se obtiene:

$$-\frac{1}{A}\frac{1}{\alpha}\frac{dc(T_m)}{dt} = \frac{1}{a^2(1)}\frac{E_d}{T_m^2}\exp\left\{-\frac{E_d^2}{T_m^2}\exp\left(\frac{E_d}{T_m}\right)\left[\Theta\left(\frac{E_d}{T_m}\right)-\Theta\left(\frac{E_d}{T_0}\right)\right]\right\}. \tag{2.48}$$

Tenemos así una expresión en la que pueden reemplazarse los valores experimentales de flujo máximo, T_m y c_0. Luego, mediante una resolución numérica, puede obtenerse el valor de la energía de difusión. El prefactor se halla después utilizando la condición de máximo flujo.

2.4.2.4 Método 4: cociente directo

Consiste en aprovechar los datos experimentales de flujo máximo y concentración en la temperatura del máximo. Según las expresiones 2.42 y 2.43, el cociente de esas cantidades resulta:

$$\frac{1}{c(T_m)}\frac{dc(T_m)}{dt} = -\frac{\alpha E_d}{T_m^2}. \tag{2.49}$$

A partir de esta expresión puede obtenerse la energía de activación y luego, como en el método de Chan, a partir de la condición de máximo, hallarse la constante B.

2.4.2.5 Método 5: flanco inicial

Durante el comienzo del espectro, la temperatura baja de la muestra asegura un coeficiente de difusión pequeño que hace que los gradientes de concentración presentes en la muestra no cambien demasiado. De esta forma, un gráfico del logaritmo del flujo como función de la recíproca de la temperatura debería ser una línea recta cuya pendiente debería reflejar la energía de difusión. Este comportamiento puede apreciarse en la figura 2.14.

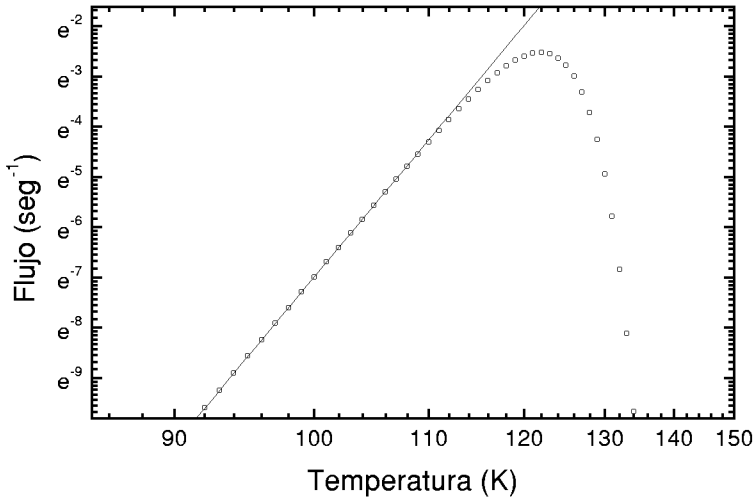


Figura 2.14 Gráfico del flujo (escala logarítmica) como función de la temperatura (escala recíproca) para un espectro obtenido con el modelo D (símbolos). La línea corresponde al coeficiente de difusión.

2.5 Conclusiones

Se analizaron los principales modelos para experimentos de TDS reportados en la literatura. Se describieron modelos de Física de Superficies, que se aplican al caso de desorción de partículas adsorbidas sobre superficies monocristalinas, modelos de Física del Vacío, utilizados para determinar las características de desgasado de componentes de equipos de alto vacío, y modelos desarrollados específicamente para analizar espectros de desorción de hidrógeno adsorbido y absorbido en metales.

Luego, se presentó un modelo para analizar espectros de TDS en sistemas MH evolucionando en una única fase termodinámica. El modelo incluye el tratamiento simultáneo de procesos de difusión en el interior del material y de recombinación y reacción en la superficie. El formalismo matemático se basa en una ecuación diferencial del tipo reacción-difusión.

Más adelante, se analizaron en detalle las características de los espectros obtenidos a partir de dos aproximaciones analíticamente resolubles del modelo RD propuesto. Estas aproximaciones son válidas en los casos de desorción limitada por difusión en el interior (modelo D) o de desorción limitada por reacción en la superficie (modelo R). En particular, se analizaron los efectos en los espectros de las variaciones de parámetros del material (energías de activación y prefactores, geometría) y de parámetros experimentales (concentración inicial y velocidad de calentamiento). En ambos modelos el aumento de las energías de activación produce espectros que se desplazan hacia temperaturas mayores y el aumento de los prefactores (o la disminución de la velocidad de calentamiento) produce espectros que se desplazan hacia temperaturas menores. Las variaciones producidas por la concentración inicial son diferentes en el modelo D y en el modelo R. En el modelo D, puesto que la difusión es un proceso de una partícula, las características del espectro (salvo el área) no dependen de c_0. Por el contrario, en el modelo R, que considera procesos de recombinación de dos partículas, la probabilidad de formar un par en la superficie de la muestra depende de la concentración inicial. Así, se observa un corrimiento de los picos de desorción hacia temperaturas mayores cuando se disminuye la concentración inicial en la muestra. Esta dependencia diferente de los espectros con la concentración inicial puede utilizarse como criterio para identificar cuál de los dos procesos considerados influye más sobre la desorción.

Se presentaron también diferentes métodos para analizar la información contenida en los espectros de manera de extraer las cantidades cinéticas de interés. Los métodos descriptos explotan casi mayoritariamente la ubicación del máximo de desorción y sus variaciones ante diferentes situaciones (variación de la velocidad de calentamiento, modificación de la concentración inicial de partículas, etc.).

Referencias

[Abr65] M. Abramowitz and I. A. Stegun (eds.). *Handbook of Mathematical Functions*, Dover, New York, 1965.

[Cas98] F. J. Castro, G. Meyer and A. D. Sánchez. *J. Chem. Phys.* **109** 6940 (1998).

[Cha78] C. M. Chan, R. Aris and W. H. Weinberg. *Appl. Surf. Sci.* **1** 360 (1978)

[Dav82] J. W. Davenport, G. J. Dienes and R. A. Johnson. *Phys. Rev. B* **25** 2165 (1982).

[Don76] S. E. Donnelly and D. G. Armour. *Vacuum* **27** 21 (1976).

[Don77] S. E. Donnelly and D. C. Ingram. *Vacuum* **28** 69 (1977).

[Don79] S. E. Donnelly, D. C. Ingram, R. P. Webb and D. G. Armour. *Vacuum* **29** 303 (1979).

[Ehr61a] G. Ehrlich. *J. Appl. Phys.* **32** 4 (1961).

[Ehr61b] G. Ehrlich. *J. Chem. Phys.* **34** 29 (1961).

[Far66a] G. Farrell, W. A. Grant, K. Erents and G. Carter. *Vacuum* **16** 295 (1966).

[Far66b] G. Farrell and G. Carter. *Vacuum* **17** 15 (1966).

[Han87] J. S. Han, M. Pezat and J. Young Lee. *J. Less-Common Met.* **130** 395 (1987).

[Hic58] T. W. Hickmott and G. Ehrlich. *J. Phys. Chem. Solids* **5** 47 (1958).

[Jos60] W. Jost. *Diffusion in Solids, Liquids and Gases*, Academic Press, New York, 1960.

[Mal83] M. E. Malinowski. *J. Less-Common Met.* **89** 27 (1983).

[Mas96] R. Masel. *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*, John Wiley & Sons, 1996.

[Mav96a] M. Mavrikakis, J. W. Schwank and J. L. Gland. *J. Chem. Phys.* **105** 8398 (1996).

[Mav96b] M. Mavrikakis, J. W. Schwank and J. L. Gland. *Surf. Sci.* **355** L385 (1996).

[Mav96c] M. Mavrikakis, J. W. Schwank and J. L. Gland. *J. Phys. Chem.* **100** 11389 (1996).

[Pic79] M. A. Pick, J. W. Davenport, M. Strongin and G. J. Dienes. *Phys. Rev. Lett.* **43** 286 (1979).

[Pic81] M. A. Pick. *Phys. Rev. B* **24** 4287 (1981).

[Red62] P. A. Redhead. *Vacuum* **12** 203 (1962).

[Ste84] A. Stern, A. Resnik and D. Shaltiel. *J. Phys. F: Met. Phys.* **14** 1625 (1984).

Apéndice A

La función Θ(u)

La función Θ(u) surge de la resolución de la siguiente integral:

$$\int_{T_0}^{T} \exp\left(-\frac{E}{T}\right) dT = E\left[\Theta\left(\frac{E}{T}\right) - \Theta\left(\frac{E}{T_0}\right)\right], \tag{A1}$$

donde Θ(u) es:

$$\Theta(u) = \frac{\exp(-u)}{u} - E_1(u) = \frac{E_2(u)}{u} \tag{A2}$$

con $E_n(u)$ la función Exponencial Integral definida como [Abr65]:

$$E_n(u) = \int_1^{\infty} \frac{e^{-uz}}{z^n} dz \qquad (n=0,1,2,\ldots \ \mathrm{Re}(u)>0). \tag{A3}$$

Algunas propiedades de la función Θ(u) son las siguientes:

$$\Theta(u) > 0 \ \text{ para } \ (u > 0) \tag{A4}$$

$$\lim_{u\to\infty} \Theta(u) = 0 \tag{A5}$$

$$E_2(0) = 1 \tag{A6}$$

$$\frac{d\Theta(u)}{du} = -\frac{\exp(-u)}{u^2} \tag{A7}$$

$$\frac{d}{dT}\left[\Theta\left(\frac{E}{T}\right)\right] = \frac{1}{E}\exp\left(-\frac{E}{T}\right) \tag{A8}$$

Desarrollo en serie:

$$\Theta(u) = \gamma + \frac{\exp(-u)}{u} + \ln(u) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n u^n}{n\,n!} \qquad (|\arg u| < \pi) \tag{A9}$$

$$\gamma = 0.5772156649 \qquad \text{(constante de Euler)} \tag{A10}$$

Desarrollo asintótico:

$$\Theta(u) = \frac{\exp(-u)}{u}\left\{\frac{1}{u} - \frac{2}{u^2} + \frac{6}{u^3} - \frac{n(n+1)(n+2)(n+3)}{u^4} + \ldots\right\} \quad (|\arg u| < 1.5\pi) \tag{A11}$$

$$\Theta(u) = -\frac{\exp(-u)}{u}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{n!}{(-u)^n} \tag{A12}$$

Algunos gráficos de la función se muestran a continuación.

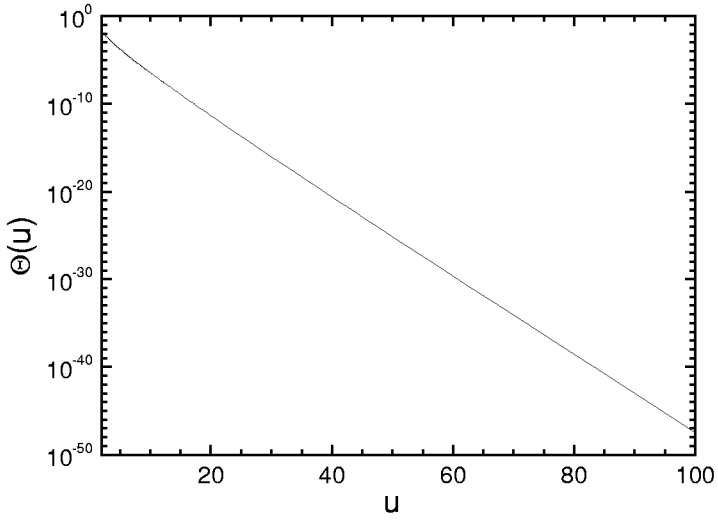


Figura A.1 Gráfico de la función Θ(u).

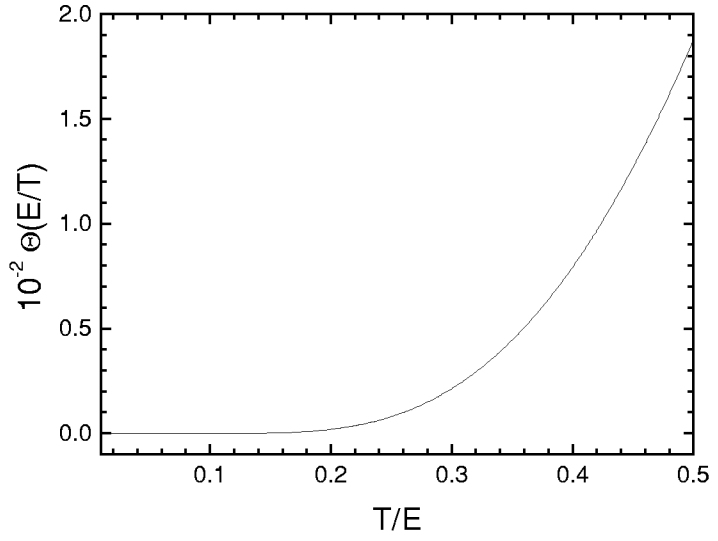


Figura A.2 Gráfico de Θ(E/T) como función de T/E.

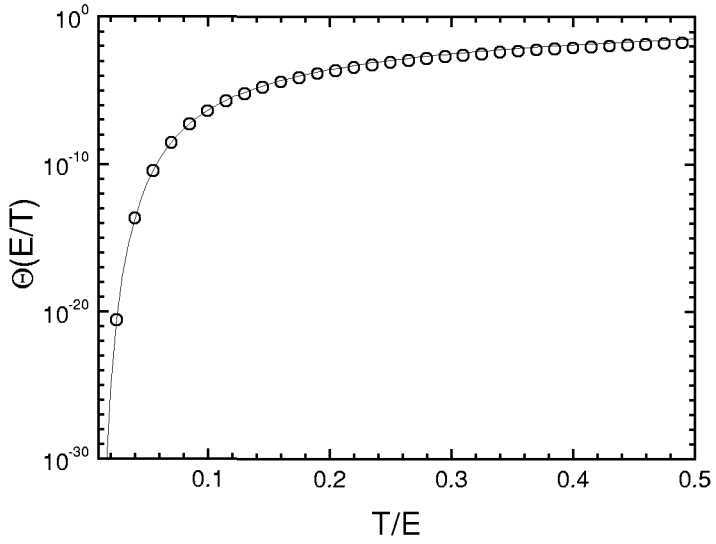


Figura A.3 Gráfico de Θ(E/T) como función de T/E (círculos) y primer término del desarrollo asintótico (línea).

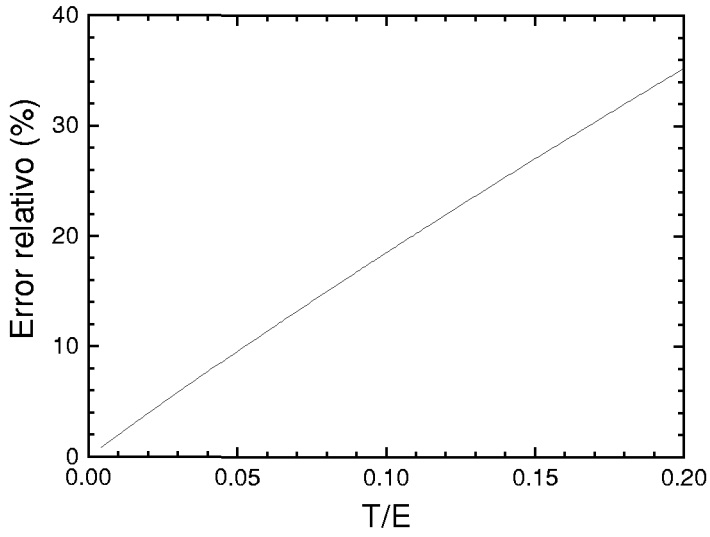


Figura A.4 Error relativo por aproximar la función Θ por el primer término del desarrollo asintótico.

Capítulo 3

Modelo RD: resultados numéricos y simulaciones

En este capítulo se analiza el modelo RD mediante simulaciones computacionales y resultados numéricos. Se estudian las características generales de los espectros y se los compara entre sí. Luego se analizan las condiciones bajo las cuales se espera que exista un mecanismo limitante en la desorción. Finalmente, se examina la aproximación de los espectros obtenidos con el modelo RD por los espectros hallados utilizando los modelos R y D.

3.1 Introducción

Una vez analizados los modelos R y D, que permitieron realizar una primera aproximación teórica a la descripción de un experimento de TDS, en este capítulo examinamos el modelo RD completo mediante dos líneas principales: simulaciones computacionales del experimento y resolución numérica de la ecuación del modelo. Sin pérdida de generalidad restringimos el análisis a muestras con forma de lámina. La consideración de un caso más general, en el que además de procesos reactivos en la superficie y difusivos en el interior del material se consideran transformaciones entre dos fases termodinámicas, se presenta en el Capítulo 4.

3.2 Simulaciones

En la literatura especializada se encuentran numerosos trabajos en los que se reportan simulaciones computacionales de experimentos de TDS [Sal87, Lom88, Uña91, Men94, Cab94, Hou95, Wei96, Sal96, Men97]. Algunos de estos trabajos buscan obtener un conocimiento más profundo de los complejos procesos que ocurren durante un experimento de TDS, otros intentan ajustar espectros experimentales mediante simulaciones que buscan acercarse cada vez más a la situación experimental real. Al igual que los modelos desarrollados para explicar el experimento, las simulaciones están fuertemente orientadas a reproducir problemas de gases adsorbidos sobre superficies bien caracterizadas de materiales monocristalinos. En particular, mediante simulaciones que explotan el algoritmo de Metrópolis-Monte Carlo, se analiza el efecto en los espectros de TDS de interacciones atractivas o repulsivas entre los adsorbatos que dan lugar a diferentes estructuras o fases. Hasta donde nosotros sabemos, no se encuentran en la literatura simulaciones de experimentos de TDS que consideren simultáneamente estados de adsorción en la superficie y de absorción en el interior del material. En este capítulo se presentan resultados obtenidos bajo estas condiciones.

Las simulaciones implementadas [Cas98] consideran los mismos procesos que el modelo RD. Se permite a las partículas moverse en todo el material mediante un proceso difusivo y recombinarse para desorber en la superficie del material. El algoritmo empleado no utiliza una discretización del tiempo por lo cual los resultados son más precisos que lo acostumbrado.

3.2.1 Algoritmo

3.2.1.1 Generalidades

La muestra metálica se representó por una red cúbica tridimensional de dimensiones LxLx2H (medida en sitios), donde 2H es el espesor de la lámina. De las seis caras del paralelepípedo de simulación, sólo las caras de área LxL son reactivas (figura 3.1a). Las condiciones de contorno reflectantes en el resto de las caras hacen que la geometría de la simulación sea comparable a una lámina de espesor 2H y longitud L_{ef} (Fig. 3.1b) mucho mayor que H (problema unidimensional efectivo).

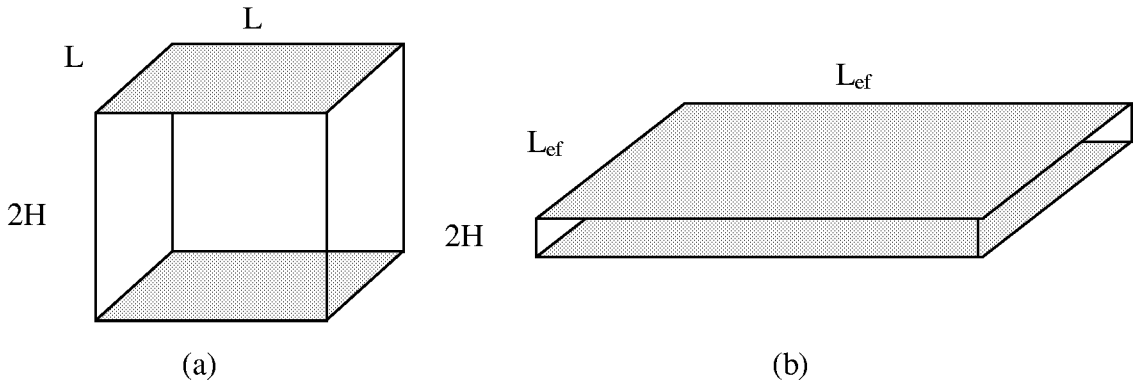


Figura 3.1 Geometría usada durante las simulaciones (a) y equivalencia teniendo en cuenta las condiciones de contorno reflectantes (b). Las superficies grises son activas para la reacción.

Las partículas disueltas en el material tienen dos posibilidades en cuanto a su evolución: en el interior del material pueden difundir mediante una caminata al azar entre sitios primeros vecinos, en las superficies reactivas pueden reaccionar para desorber. La reacción de desorción involucra el paso de recombinación, es decir, dos partículas primeras vecinas deben formar un par en la superficie y recién en esa condición pueden llegar a desorber de la muestra.

El algoritmo empleado para realizar la evolución, implementado en lenguaje Fortran, aprovecha una técnica que elimina la necesidad de discretizar el tiempo al realizar la simulación. Esta técnica utiliza la distribución estadística de tiempos de difusión y reacción para generar un conjunto de tiempos de evolución en los cuales el sistema cambia. Es decir, se asume que los procesos de difusión y de reacción tienen una determinada distribución estadística y se genera un conjunto de tiempos de difusión y de reacción acordes con estas distribuciones, luego, se deja transcurrir el tiempo y cada vez que se llega a uno de los tiempos predeterminados, se realiza el paso correspondiente. La evolución del sistema desde la condición inicial hasta la finalización del experimento, de acuerdo con un conjunto particular de tiempos de evolución, es lo que se denomina una realización de la simulación. Para asegurar una buena descripción del proceso los resultados que se analizan corresponden al promedio de un número grande de estas realizaciones (típicamente 10000).

Cronológicamente los pasos que se siguen en una realización son los siguientes. Primero se distribuye la cantidad inicial de partículas de manera aleatoria entre los sitios disponibles de la red. En segundo lugar, se generan para cada partícula tiempos de difusión y de reacción (esto último sólo en el caso en el que la partícula se encuentre en la superficie de la muestra y forme un par con alguna partícula primera vecina). Luego, comienza la evolución propiamente dicha. Los tiempos generados se ordenan de menor a mayor y los procesos asociados a esos tiempos se van ejecutando en forma secuencial. Si se trata de un proceso de difusión, se selecciona al azar uno de los sitios primeros vecinos y si ese sitio está disponible, se realiza el salto difusivo. Luego, se generan nuevos tiempos de difusión y

reacción, según corresponda, para la partícula en su nueva ubicación. Si se trata de una reacción, se verifica que el par para el cual se había generado ese tiempo no se haya desarmado por efecto de la difusión; si no es así, se lo elimina del sistema. La evolución finaliza o bien cuando todas las partículas han desorbido, o bien cuando se alcanza una temperatura predeterminada. Durante toda la evolución la temperatura aumenta linealmente con el tiempo.

3.2.1.2 Distribución de tiempos/temperaturas de evolución

La clave de las simulaciones se encuentra en la distribución de tiempos de evolución. Es necesario obtener dos distribuciones de tiempos de evolución: una para el proceso difusivo y otra para el proceso reactivo en la superficie. Ambas distribuciones, similares en su naturaleza, se encuentran mediante la formulación de una ecuación maestra para la cantidad $p_e(t, t_A)$, la probabilidad que una partícula permanezca en un sitio dado hasta el tiempo t, sabiendo que estaba en ese sitio en el tiempo t_A. Esta cantidad excluye procesos en los que la partícula se va del sitio y vuelve antes del tiempo t. La ecuación maestra para esta probabilidad se encuentra considerando que la probabilidad de estar en el sitio en el tiempo $t + \Delta t$ es la probabilidad de estar allí en el tiempo t menos la probabilidad de haber dejado ese sitio en el intervalo Δt. Esto es:

$$p_e(t+\Delta t, t_A) = p_e(t, t_A) - n_v\, p_e(t, t_A)\, q(T)\, \Delta t\,. \tag{3.1}$$

Según se quiera analizar la probabilidad de permanencia en un sitio ante procesos de difusión o de reacción, las cantidades involucradas en la ecuación (3.1) cambian. Así, en el caso de la difusión, n_v es el número de vecinos hacia los cuales la partícula puede saltar, y q(T) es la probabilidad de salto por unidad de tiempo. En el caso de la reacción, n_v vale uno y q(T) es la probabilidad de reacción por unidad de tiempo. Pasando al continuo esta ecuación maestra se transforma en:

$$\frac{dp_e(t, t_A)}{dt} = -n_v\, q(T)\, p_e(t, t_A)\,. \tag{3.2}$$

Suponiendo que la probabilidad de realizar un salto difusivo o de reaccionar en la superficie tiene una dependencia con la temperatura del tipo Arrhenius:

$$q(T) = q_0 \exp\left(-\frac{E_q}{T}\right), \tag{3.3}$$

donde q_0 es el prefactor y E_q la energía de activación asociada al proceso, y cambiando la variable tiempo por temperatura, la ecuación maestra en el continuo queda (α velocidad de calentamiento):

$$\frac{dp_e(T, T_A)}{dT} = -\frac{n_v\, q_0}{\alpha} \exp\left(-\frac{E_q}{T}\right) p_e(T, T_A)\,. \tag{3.4}$$

Integrando entre T_A y T se obtiene:

$$p_e(T,T_A) = \exp\left\{-\frac{n_v q_0 E_q}{\alpha}\left[\Theta\left(\frac{E_q}{T}\right) - \Theta\left(\frac{E_q}{T_A}\right)\right]\right\}, \tag{3.5}$$

donde usamos $p_e(T_A, T_A) = 1$, y la función Θ definida previamente.
La probabilidad que el salto ocurra a una temperatura T o menor, sabiendo que la partícula estaba en el sitio a la temperatura T_A es 1 - $p_e(T,T_A)$. Esta es la probabilidad acumulada correspondiente a la distribución de probabilidad de temperaturas de evolución. Su fórmula es:

$$p_s(T,T_A) = 1 - \exp\left\{-\frac{n_v q_0 E_q}{\alpha}\left[\Theta\left(\frac{E_q}{T}\right) - \Theta\left(\frac{E_q}{T_A}\right)\right]\right\}. \tag{3.6}$$

A partir de la distribución acumulada de las temperaturas de evolución se puede generar un conjunto de temperaturas de evolución utilizando un generador de números aleatorios uniformemente distribuidos. Si p(x) = f(x) es la distribución acumulada de una variable x, un conjunto de valores de x compatibles con esa distribución acumulada se puede obtener a partir de la relación $x = f^{-1}(u)$, donde u es un número aleatorio con distribución uniforme en el intervalo [0,1). Aplicando esta propiedad a la distribución acumulada de temperaturas de evolución se tiene:

$$T = \frac{E_q}{\Theta^{-1}\left\{\Theta\left(\frac{E_q}{T_A}\right) - \frac{\alpha}{n_v q_0 E_q}\ln(u)\right\}}. \tag{3.7}$$

Teniendo en cuenta que para la difusión $n_v = 6$, $q_0 = D_0 / l_0^2$ y $E_q = E_d$, donde D_0 es el prefactor del coeficiente de difusión, l_0 es la distancia de salto y E_d es la energía de activación para la difusión; y para la reacción $n_v = 1$, $q_0 = R_0$ y $E_q = E_r$, con R_0 el prefactor del coeficiente de reacción y E_r la correspondiente energía de activación, se tienen las siguientes fórmulas para generar las correspondientes temperaturas de evolución para la difusión y para la reacción:

$$T_D = \frac{E_d}{\Theta^{-1}\left\{\Theta\left(\frac{E_d}{T_A}\right) - \frac{\alpha l_0^2}{6 D_0 E_d}\ln(u)\right\}} \tag{3.8}$$

y

$$T_R = \frac{E_r}{\Theta^{-1}\left\{\Theta\left(\frac{E_r}{T_A}\right) - \frac{\alpha}{R_0 E_r}\ln(u)\right\}}. \tag{3.9}$$

Utilizando la ecuación 3.6 es posible obtener la función de distribución de probabilidades de temperaturas de salto (FDP). Esta es:

$$f_s(T,T_A)=\frac{n_v q_0}{\alpha}\exp\left\{-\frac{n_v q_0 E_q}{\alpha}\left[\Theta\left(\frac{E_q}{T}\right)-\Theta\left(\frac{E_q}{T_A}\right)\right]-\frac{E_q}{T}\right\}. \tag{3.10}$$

Eligiendo como escala de temperatura/energía a aquella que toma como unidad a la temperatura inicial del experimento T_0, esto es: $\tilde{T}=T/T$, y definiendo la cantidad adimensional: $\zeta=\frac{n_v q_0}{\alpha}$, la ecuación 3.10 se transforma en:

$$f_s(\tilde{T},\tilde{T}_A)=\zeta\exp\left\{-\zeta\tilde{E}_q\left[\Theta\left(\frac{E_q}{\tilde{T}}\right)-\Theta\left(\frac{E_q}{\tilde{T}_A}\right)\right]-\frac{E_q}{\tilde{T}}\right\}. \tag{3.11}$$

El máximo de esta FDP cumple:

$$\exp\left(-\frac{E_q}{\tilde{T}_{max}}\right)=\frac{E_q}{\zeta\tilde{T}_{max}^2}\ . \tag{3.12}$$

Siempre puede obtenerse una raíz real para esta ecuación. Sin embargo, hay que recordar que las temperaturas que tienen sentido son aquellas mayores a T_A. Este hecho produce el siguiente efecto. Supongamos que para los parámetros del problema se obtiene mediante la ecuación 3.12 una temperatura de máxima probabilidad T_{max} mayor que T_0. Al comienzo del experimento los valores de T_A que tienen sentido se sitúan alrededor de T_0 y por lo tanto T_{max} resulta mayor que T_A. Luego, a medida que el experimento avanza, los valores de T_A relevantes empiezan a acercarse a T_{max} hasta que llegan a igualarse y eventualmente a ser mayores. A partir de este instante la FDP deja de tener un máximo local para convertirse en una función monótona decreciente (figura 3.2). La explicación física de este fenómeno es la siguiente. La temperatura de máxima probabilidad queda determinada por los parámetros relevantes del problema: energía de activación y frecuencia de intento de salto. Mientras la temperatura es insuficiente para superar la barrera de potencial, las temperaturas de salto más probables son mayores a la temperatura actual. Por el contrario, cuando la temperatura es suficiente para superar la barrera ($T>T_{max}$), el salto se producirá con mas probabilidad a la temperatura actual. Esta descripción cualitativa del comportamiento de la FDP permite entender desde otro punto de vista la formación de picos en los espectros de TDS.

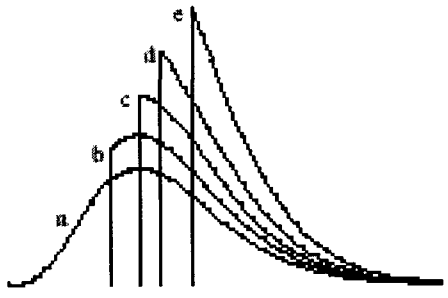


Figura 3.2 Variación de la FDP con T_A . Los parámetros usados son $\zeta = 1$, $E_q = 10$ y $T_A = 1$ (a), $T_A = 5.5$ (b), $T_A = 6.68259$ (c), T

Analicemos ahora la dependencia de la FDP con los parámetros de la distribución. En primer lugar un aumento en la energía de activación produce un corrimiento de toda la distribución hacia temperaturas mayores, y en particular un corrimiento de la temperatura de máxima probabilidad (figura 3.3). Conjuntamente con el corrimiento hacia temperaturas mayores se observa también un ensanchamiento de la distribución.

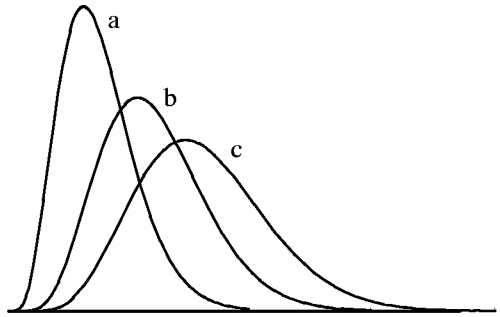


Figura 3.3 Variación de la FDP con $\tilde{E}_q$. Los parámetros usados son $\zeta = 1$, $\tilde{T}_A = 1$ y $\tilde{E}_q = 10$ (a), $\tilde{E}_q = 20$ (b) y $\tilde{E}_q = 30$ (c).

Las variaciones en el parámetro ζ también producen desplazamientos de las distribuciones y variaciones de su ancho. En efecto, la cantidad ζ puede interpretarse como el número efectivo de intentos de difusión/reacción por unidad de temperatura. De esta forma, un aumento de ζ se traduce en procesos de difusión/reacción más eficientes y en consecuencia en distribuciones que se corren hacia temperaturas menores y se angostan (figura 3.4).

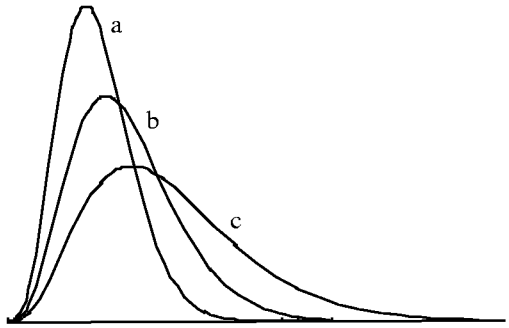


Figura 3.4 Variación de la FDP con ζ. Los parámetros usados son $\tilde{E}_q = 10$, $\tilde{T}_A = 1$ y $\zeta = 2$ (a), $\zeta = 1$ (b) y $\zeta = 0.5$ (c).

Finalmente es interesante remarcar que es posible, variando simultáneamente la energía de activación y ζ, obtener distribuciones de probabilidad con máximos ubicados en la misma temperatura. Así, un aumento adecuado de los valores de E_q y ζ produce distribuciones de probabilidad más intensas y correspondientemente más angostas (figura 3.5).

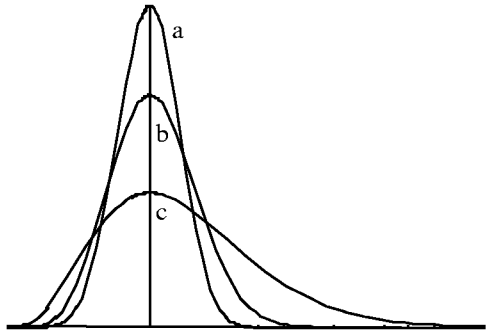


Figura 3.5 FDP para diferentes valores de $\tilde{E}_q$ y ζ ($\tilde{T}_A = 1$) de modo de mantener la ubicación del máximo. Los valores de $\tilde{E}_q$ y ζ son los siguientes: $\tilde{E}_q = 30$, $\zeta = 59.8274$ (a), $\tilde{E}_q = 20$, $\zeta = 8.93139$ (b) y $\tilde{E}_q = 10$ $\zeta = 1$ (c).

Todos estos efectos están en completo acuerdo con lo analizado en el capítulo anterior (y lo analizado más adelante para los espectros simulados y numéricos) respecto a las consecuencias sobre los espectros de las variaciones de las cantidades relevantes para el experimento.

3.2.2 Resultados

Utilizando el algoritmo descripto previamente se realizaron simulaciones del experimento. Se analizaron las características principales de los espectros obtenidos y su dependencia con los parámetros de interés del problema. La unidad elegida para describir las temperaturas y las energías de activación fue la temperatura inicial (típicamente 90K en un experimento real), la unidad de tiempo considerada fue el segundo y la unidad de distancia el parámetro de la red. Las concentraciones de partículas ad/absorbidas se refieren en partículas por sitio de la red.

En todos los casos los resultados de las simulaciones coincidieron muy bien con los resultados obtenidos mediante la resolución numérica de la ecuación característica del modelo RD. De esta forma, para evitar repeticiones innecesarias, se describen en detalle principalmente los resultados de las simulaciones. De todas maneras, más adelante se realiza una comparación explícita entre los resultados de ambos métodos y se comentan las pequeñas diferencias observadas.

El rasgo más llamativo de los resultados obtenidos es la observación de espectros con uno o dos picos de desorción. El número de picos depende de las energías de activación para la difusión y la reacción, y del tamaño de la muestra. Cuando se observan dos picos, el de menor temperatura se origina en la desorción de partículas inicialmente ubicadas en la superficie (átomos adsorbidos) mientras que el de mayor temperatura se debe a la desorción de partículas inicialmente ubicadas en el interior de la muestra (átomos absorbidos). Esta interpretación pudo verificarse realizando simulaciones en una muestra con espesor de una unidad de red (sólo superficie) y una muestra con volumen (figura 3.6).

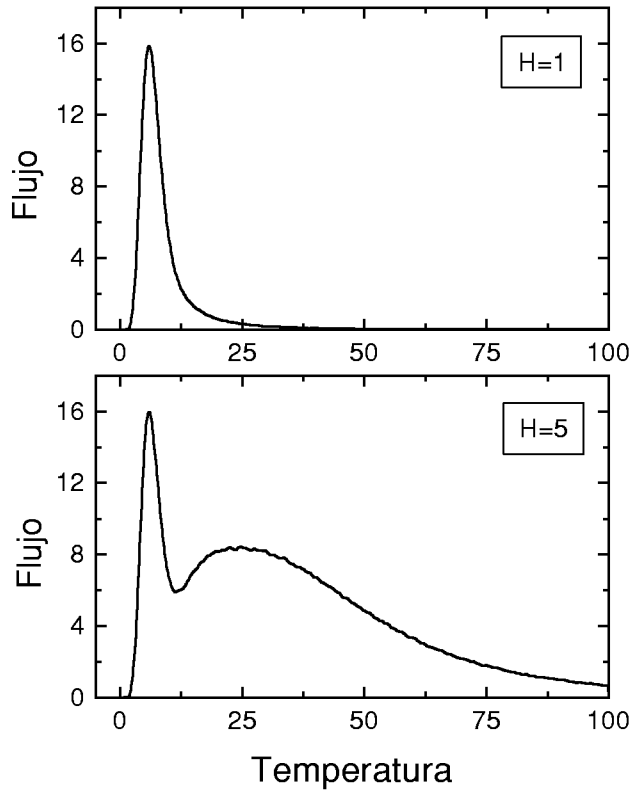


Figura 3.6 Simulaciones con una muestra compuesta sólo de superficie (panel superior) y una muestra con volumen (panel inferior). Se comprueba que el pico de mayor temperatura se origina en partículas del interior difundiendo hacia la superficie.

Para poder distinguir en el espectro estos dos picos es necesario que la energía de reacción sea inferior a la energía de difusión. De esta manera, el primer pico se forma durante el vaciamiento de la superficie, luego el flujo disminuye ya que la temperatura no alcanza para permitir la difusión de las partículas contenidas en el interior (esto produce el valle entre los dos picos), y finalmente, cuando la temperatura activa la difusión, se forma el segundo pico. A mayor diferencia entre las dos energías más profundo el valle y más separados los dos picos. Cuando las energías son comparables, o la energía de difusión es menor a la de reacción, no se observan dos picos sino uno solo al que contribuyen las partículas adsorbidas y las absorbidas, figura 3.7.

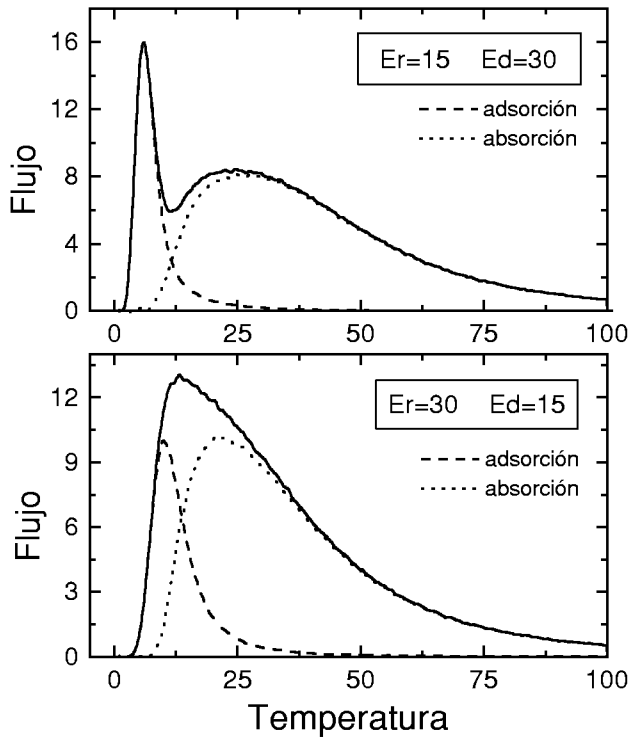


Figura 3.7 Simulación de espectros de TDS para diferentes valores de energías de reacción y difusión. En la figura de arriba la energía de reacción es menor a la de difusión y se forman dos picos. En la figura inferior la energía de reacción es mayor a la de difusión y los dos picos no alcanzan a resolverse. En línea de trazos se presenta el pico de desorción de las partículas adsorbidas y en línea de puntos el pico de desorción de las partículas absorbidas.

Luego de analizar las características básicas de los espectros se analizaron los cambios producidos en ellos por variaciones en los parámetros de la simulación. Como en el análisis de los modelos R y D agrupamos los parámetros en parámetros de la medición: velocidad de calentamiento (α) y concentración inicial (c_0) y parámetros del material: área de la superficie reactiva (L), espesor de la muestra (H) y coeficientes de reacción y difusión. Los valores de los parámetros empleados fueron elegidos de manera de resaltar las características de los espectros minimizando el tiempo de cálculo. De esta forma, en algunos casos, los valores no corresponden a los observados en experimentos reales. La mayor discrepancia surge por la restricción de considerar redes de a lo sumo 2000 sitios y prefactores del orden de la unidad (típicamente son del orden de 10^9). A partir de esto se observan temperaturas de desorción entre 10 y 30 T_0, equivalentes a 1000 y 3000 K. Las velocidades de calentamiento elevadas (~100K/seg) también contribuyen a la obtención de espectros desplazados hacia temperaturas altas.

3.2.2.1 Simulaciones variando parámetros de la medición

En primer lugar se analizó un conjunto de espectros obtenido para diferentes concentraciones iniciales de partículas (figura 3.8). Los valores de las energías de activación elegidos producen la aparición de los picos de adsorción y absorción. Se observa que a medida que la concentración inicial disminuye los picos disminuyen su intensidad quedando incluidos en el interior de los espectros correspondientes a mayores concentraciones iniciales (recordemos que el área bajo el espectro es proporcional a la concentración inicial). Además de la disminución del área, se observa que las características de los espectros no cambian significativamente: se conserva el número y la

ubicación aproximada de los picos, cambiando solamente la relación de intensidades entre el pico de adsorción y el de absorción. Respecto a la posición de los picos se observa una característica muy importante: el máximo del pico de adsorción (esencialmente controlado por los procesos en la superficie) se desplaza a temperaturas mayores a medida que la concentración inicial disminuye, mientras que el pico de absorción (esencialmente controlado por la difusión en el interior de la muestra) permanece aproximadamente en la misma posición. Esta característica, como se verá más adelante, permitirá determinar el mecanismo limitante para la cinética de desorción.

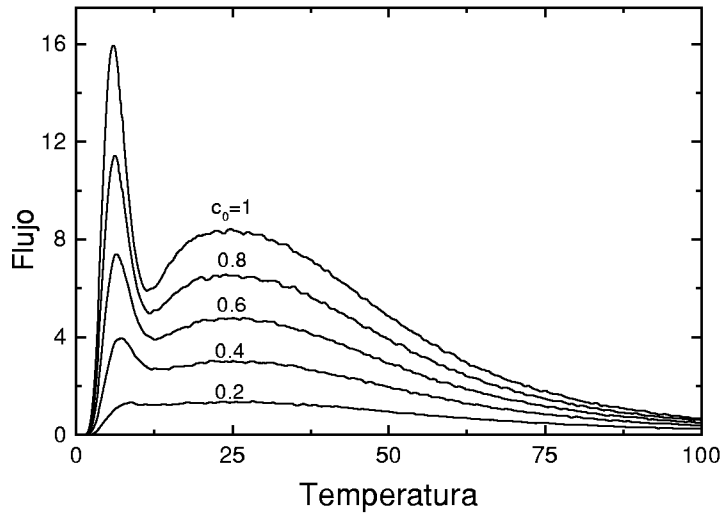


Figura 3.8 Simulación de espectros de TDS para diferentes concentraciones iniciales (indicadas en la figura). Los valores de los parámetros empleados son: L = 10, H = 5, α=1, R_0 = 1, D_0 = 1, E_r = 15 y E_d = 30.

El comportamiento de los espectros con la variación de la concentración inicial es interesante ya que difiere del comportamiento observado para partículas adsorbidas en monocristales con distintos estados en la superficie. En este caso la desorción desde cada estado en la superficie representa un proceso cinético diferente. En consecuencia se observan tantos picos en el espectro como estados haya en el material. La población de estos estados (que generalmente difieren en energía) depende fuertemente de la concentración de partículas ya que primero se poblarán aquellos estados de mayor energía de ligadura y recién cuando estos sitios se encuentren saturados el próximo estado comenzará a poblarse. De esta forma, dependiendo de las energías y de la concentración inicial se observa en los espectros un número de picos que típicamente va disminuyendo a medida que la concentración inicial decrece [Chr91, Mas96].

El siguiente paso fue variar la velocidad de calentamiento. En la figura 3.9 se presenta un conjunto de espectros para c_0 = 1 y diferentes valores de velocidad de calentamiento.

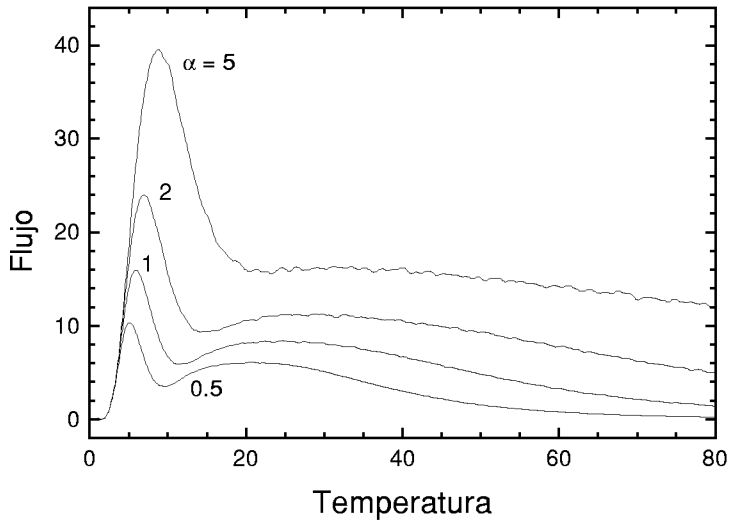


Figura 3.9 Simulación de espectros de TDS para diferentes velocidades de calentamiento α. Los valores de los parámetros empleados son: L = 10, H = 5, c_0=1, R_0 = 1, D_0 = 1, E_r = 15 y E_d = 30.

Puede verse que a medida que α aumenta, los picos se ensanchan, se desplazan hacia temperaturas mayores y aumentan de intensidad. Este efecto es similar al observado cuando analizamos la dependencia de los espectros de los modelos R y D con la velocidad de calentamiento y como en ese caso está ligado a la variación del número de intentos por unidad de tiempo de superar la barrera de reacción o difusión.

3.2.2.2 Simulaciones variando parámetros del material

En lo que respecta al tamaño de la muestra las variaciones que producen efectos interesantes en los espectros son aquellas que modifican la relación superficie/volumen de la muestra. En la figura 3.10 se muestran espectros obtenidos para diferentes espesores (H).

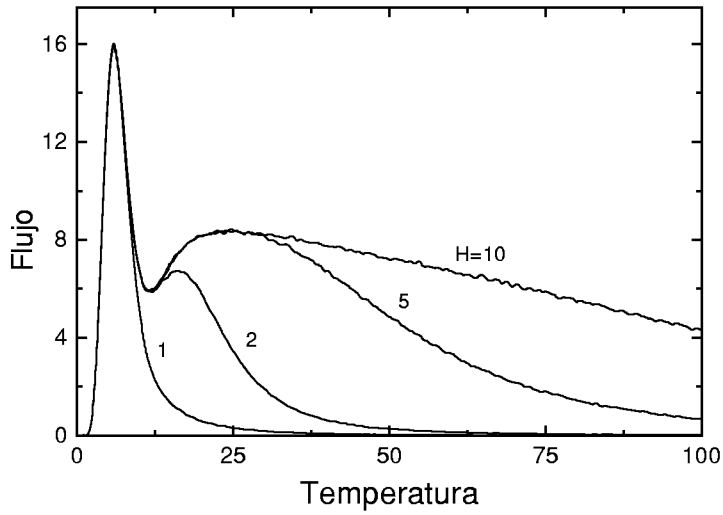


Figura 3.10 Simulaciones de espectros de TDS para muestras con diferentes espesores (indicados en la figura). El resto de los parámetros son: L = 10, α = 1, c_0 = 1, R_0 = 1, D_0 = 1, E_r = 15 y E_d = 30.

Puede verse claramente el efecto del volumen en los espectros. En el caso de la muestra con H = 10, el espectro está compuesto de los picos correspondientes a la desorción de

partículas adsorbidas y absorbidas. A medida que el espesor de la muestra se va haciendo más chico (mayor relación superficie/volumen) el área bajo el pico de absorción se va reduciendo. El caso H = 5 aún presenta un pico de absorción cuyo máximo se ubica en la misma temperatura que en el espectro para H = 10; sin embargo, en el caso H = 2, la disminución del volumen es crítica, al punto de producir un pico de absorción desplazado hacia temperaturas menores. Este efecto parecería sugerir la existencia de un espesor característico (H = 5) a partir del cual, si bien el pico de absorción cambia su área, no cambia su ubicación. El caso H = 1 corresponde a una muestra que tiene sólo superficie.

Otro efecto interesante observado es que los espectros correspondientes a muestras con poco espesor coinciden con los de mayor espesor hasta una temperatura dada (T_s) y luego se apartan. El espectro de H = 10 se comporta como una especie de envolvente para los espectros de menor espesor. Esto se debe a que las partículas que están a una dada profundidad L_1 en la muestra, tardan un tiempo t_1 (temperatura T_1) en llegar a la superficie; por lo tanto, se espera que a temperaturas menores a T_1 los espectros coincidan, debido a que las partículas que están más allá de L_1 aún no llegan a la superficie, mientras que a temperaturas mayores a T_1 se espera que la desorción de las partículas inicialmente ubicadas a profundidades mayores a L_1 diferencie los espectros. De este modo, puede interpretarse que a una temperatura relativa de alrededor de 20 en el espectro de H = 10 aparecen sólo las contribuciones de una capa de hasta cinco sitios de profundidad (los espectros de H = 5 y H = 10 coinciden hasta allí); luego, a temperaturas mayores, llegan las contribuciones de partículas inicialmente ubicadas a mayor profundidad (los espectros se separan). Esta interpretación puede verificarse comparando la temperatura de separación (T_s) con la temperatura de difusión (T_D), calculada como la temperatura a la que se espera que una partícula que está difundiendo en el interior del material recorra una distancia cuadrática media x (Fig. 3.11). Esta temperatura queda definida por la siguiente expresión:

$$x^2(T_D) = \frac{2}{\alpha}\int_{T_0}^{T_D} D(T)dT = \frac{2D_0E_D}{\alpha}\left[\Theta\left(\frac{E_D}{T_D}\right) - \Theta\left(\frac{E_D}{T_0}\right)\right]. \qquad (3.13)$$

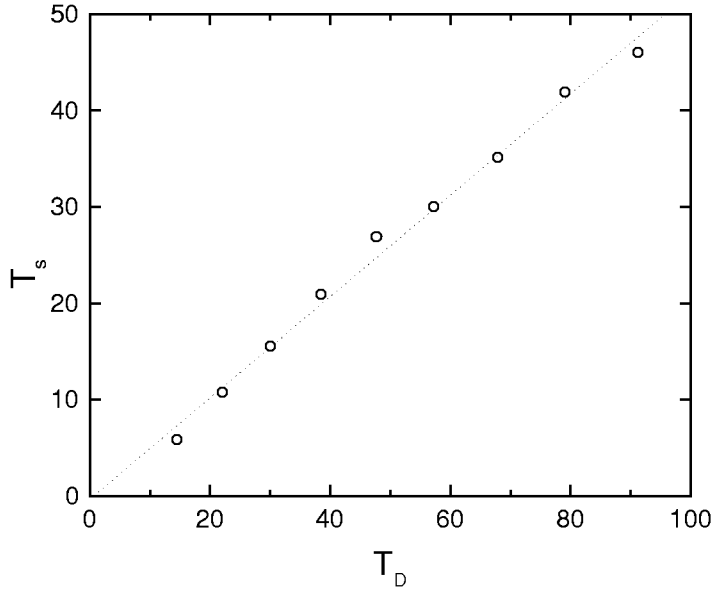


Figura 3.11 Relación entre la temperatura de separación de los espectros T_S y la temperatura de difusión T_D. La línea es el ajuste lineal de los datos.

La correlación entre ambas cantidades indica que la interpretación propuesta es correcta.

La variación de los prefactores no se reporta en detalle ya que produjo cambios en los espectros similares a los observados al variar la velocidad de calentamiento y a los cambios observados al analizar los modelos R y D.

Los resultados más interesantes se obtuvieron al variar las energías de activación. En la figura 3.12 se pueden observar los espectros obtenidos variando las energías de activación para la difusión y la reacción entre 1 y 30 unidades.

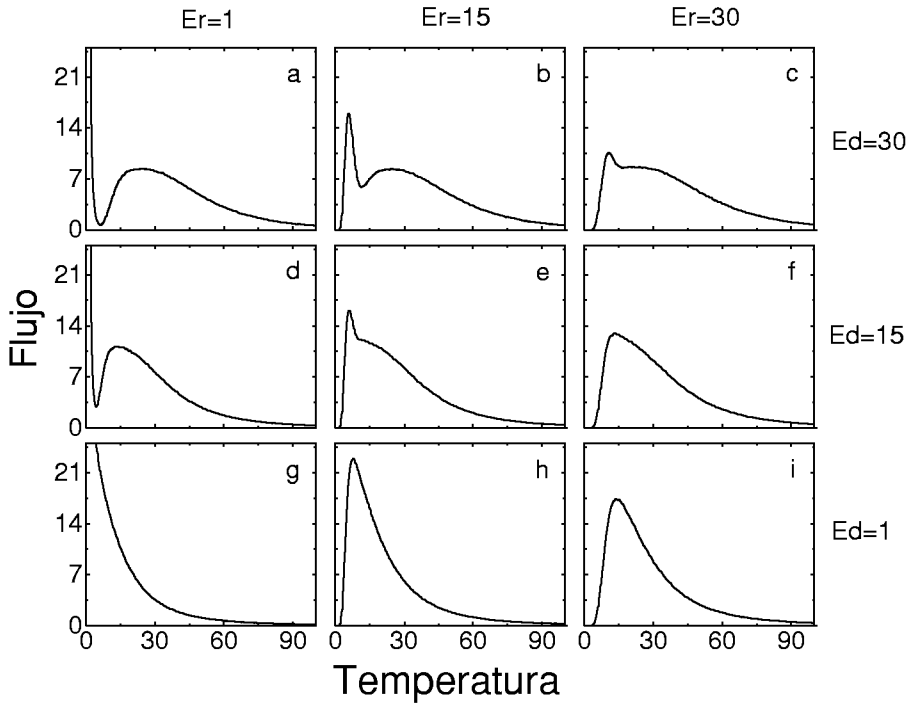


Figura 3.12 Simulaciones de espectros de TDS para diferentes valores de energías de reacción y difusión. Las columnas corresponden a energía de reacción constante y las filas a energía de difusión constante. Los valores del resto de los parámetros son: L = 10, α = 1, c_0 = 1, R_0 = 1 y D_0 = 1.

En primer lugar, puede verse que cuando la energía de reacción es menor que la de difusión los espectros tienen dos picos: uno de superficie y otro de volumen. Por el contrario, cuando la energía de reacción es mayor que la de difusión se observa un sólo pico. Esto se debe a que cuando la energía de reacción es menor que la de difusión, primero se activa la reacción, lo que produce el primer pico formado por la desorción de las partículas adsorbidas en la superficie y luego, cuando la temperatura es suficiente para activar la difusión, las partículas en el volumen comienzan a moverse y al llegar a la superficie desorben dando origen al segundo pico. Por el contrario, cuando la energía de difusión es menor a la energía de reacción, las partículas comienzan a difundir a temperaturas bajas, pero como la reacción todavía no está activada no pueden desorber de la muestra; más adelante, cuando la temperatura alcanza para activar la reacción, desorben tanto las partículas de la superficie como las del volumen por lo que se observa un solo pico. En los casos en los que ambas energías son iguales sólo se observa un hombro a continuación del pico de superficie.

En segundo lugar, puede observarse en el gráfico el corrimiento de los picos de superficie con el cambio de la energía de reacción (casos b y c) y el de los picos de volumen con el de la energía de difusión (casos a y d). Como en el caso de la variación de la velocidad de calentamiento, el desplazamiento de los picos está directamente relacionado

con la eficiencia de los procesos de difusión y reacción en diferentes rangos de temperatura. A mayor energía de activación picos corridos hacia temperaturas mayores.

Finalmente, se observa en los casos a, d y g que a temperaturas bajas, en lugar de verse un pico de superficie, el flujo comienza con un valor grande que luego disminuye. Esto se debe a que la energía de reacción tiene un valor igual a la temperatura inicial y por lo tanto, al estar activada la reacción desde el comienzo de la simulación, no alcanza a formarse un pico de superficie. Esta situación, que no se busca al realizar un experimento de TDS, podría llegar a darse si los procesos que controlan la cinética de desorción tuvieran energías extremadamente bajas.

3.3 Resultados numéricos

3.3.1 Algoritmo

Las soluciones numéricas de la ecuación que define al modelo RD se obtuvieron mediante un esquema estándar de resolución explícito por diferencias finitas. A diferencia de lo realizado en las simulaciones tanto el espacio como el tiempo fueron discretizados.

3.3.2 Resultados

Los espectros obtenidos mediante la resolución numérica, en cuanto a la dependencia con los parámetros de la medición y del material, mostraron las mismas tendencias y propiedades que los resultados obtenidos de la simulación del experimento. Para no reiterar conceptos ya expuestos se presenta a continuación solamente una comparación entre los resultados numéricos y los simulados obtenidos para el mismo conjunto de energías de activación que se usó en la figura 3.12. Este conjunto de valores incluye situaciones en las que los procesos de la superficie controlan la cinética, los procesos del volumen dominan la desorción, y situaciones en las que no hay un claro mecanismo limitante. La figura 3.13 presenta la comparación de los espectros.

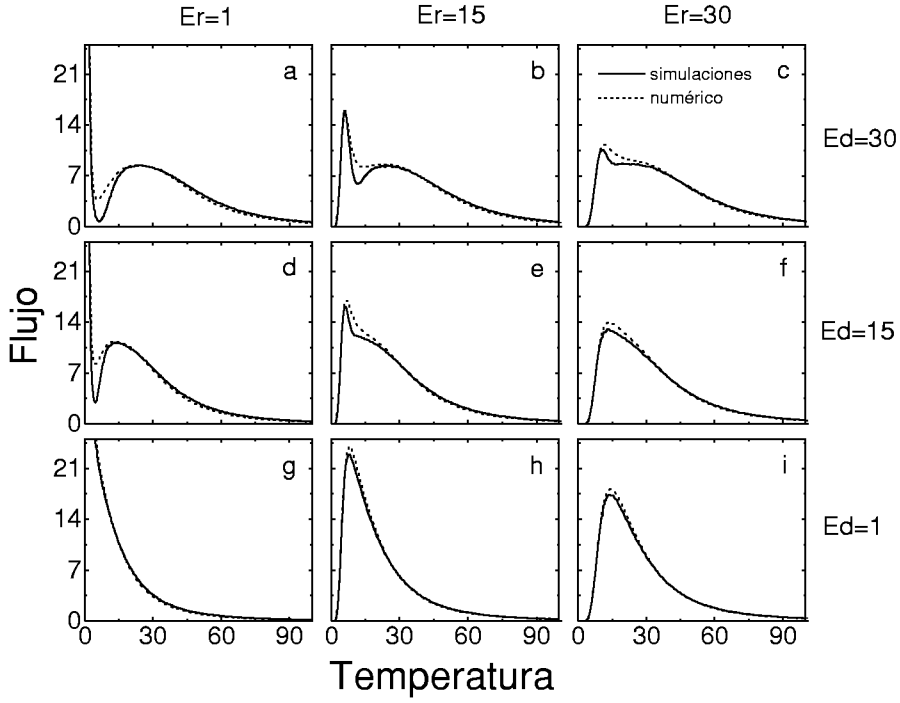


Figura 3.13 Comparación de espectros de TDS simulados, con los obtenidos con el modelo RD. Se presentan los mismos casos que en la figura 3.12.

Puede observarse un muy buen acuerdo. El número de picos, la posición, forma e intensidad son similares en todos los casos. La mayor diferencia apreciable es que los espectros obtenidos numéricamente son más "suaves" que los obtenidos con las simulaciones, particularmente en los valles entre picos. Este efecto se debe principalmente a que el modelo es de tipo campo medio, es decir considera que la concentración de partículas es una variable continua y que el término de reacción puede aproximarse por un término que depende de la concentración al cuadrado (probabilidad de que dos partículas estén apareadas). Esto contrasta con el algoritmo usado en las simulaciones en las que la reacción se produce únicamente cuando se forma un par. Esto produce que los picos simulados sean más agudos y estén más definidos respecto a los numéricos. A menos de este efecto de "suavizado" consideramos que el acuerdo es excelente.

3.4 Análisis de mecanismos limitantes

3.4.1 "Diagrama de fases" para el mecanismo limitante

Analizamos en esta sección bajo qué condiciones los procesos en la superficie o los procesos en el interior dominan la desorción. Para realizar este análisis utilizamos las ecuaciones 2.23 y 2.41 correspondientes a las condiciones de máximo en los modelos R y D. El criterio aplicado para definir un mecanismo limitante consiste en identificar como tal a aquel proceso que tenga una temperatura de máxima desorción mayor. A partir de esta idea analizamos para qué conjuntos de valores un proceso u otro domina. Esto permite obtener una especie de "diagrama de fases" para el sistema que a partir de los parámetros de la medición y del material permite conocer el mecanismo limitante.

Utilizamos entonces las siguientes expresiones para las condiciones de máxima desorción (en el caso del modelo D consideramos un solo término en la expansión de la solución, y para el modelo R consideramos válida la aproximación de Redhead que considera una concentración igual a la mitad de la concentración inicial en la temperatura del máximo).

$$\frac{c_0 R_0 \gamma T_m^2}{\alpha E_r} = \exp\left(\frac{E_r}{T_m}\right). \qquad \text{(modelo R)} \qquad (3.14)$$

$$\frac{D_0 \pi^2 T_m^2}{\alpha L^2 E_d} = \exp\left(\frac{E_d}{T_m}\right). \qquad \text{(modelo D)} \qquad (3.15)$$

En primer lugar buscamos para qué espesor de lámina ambos modelos producen la misma temperatura de máxima desorción cuando las energías de activación y los prefactores efectivos son iguales. Esto es:

$$E_r = E_d \qquad (3.16)$$

y

$$D_0/\lambda^2 = \gamma R_0, \qquad (3.17)$$

donde λ representa la unidad de longitud considerada.

Utilizando las ecuaciones 3.14, 3.15, 3.16 y 3.17 y la expresión para la relación superficie/volumen correspondiente a una lámina (tabla 2.2) se obtiene:

$$\frac{c_0 L^2}{(\pi\lambda)^2} = 1. \tag{3.18}$$

Es decir que para una concentración inicial unitaria la longitud a la cual ambos procesos dan un mismo máximo de desorción es $\pi\lambda$. Llamamos a esta longitud L_0. Fijados los prefactores de cada proceso, puede definirse un espesor de superficie que verifique la igualdad entre los prefactores efectivos (ecuación 3.17). A partir de esta igualdad definimos entonces la cantidad L_{so} y la relación superficie/volumen γ_0 que se obtiene con L_{so} y L_0.

Utilizando estas definiciones es posible analizar el caso general en el cual las energías, los prefactores, el tamaño de la muestra y las condiciones experimentales (velocidad de calentamiento, concentración inicial) son arbitrarios. Para ello utilizamos la cantidad:

$$\eta = L_s / L_{so}\,, \tag{3.19}$$

que verifica la relación

$$\gamma = \gamma_0 \eta L_0/L = D_0/(\lambda^2 R_0)\ \eta L_0/L. \tag{3.20}$$

Así las expresiones de los máximos (Ecs. 3.14 y 3.15) quedan:

$$c_0 \frac{D_0}{\lambda^2} \frac{\eta L_0}{L} \frac{T_m^2}{\alpha E_r} = \exp\left(\frac{E_r}{T_m}\right) \tag{3.21}$$

y

$$\frac{D_0}{\lambda^2} \frac{L_o^2}{L^2} \frac{T_m^2}{\alpha E_d} = \exp\left(\frac{E_d}{T_m}\right). \tag{3.22}$$

Cuando las energías de activación son iguales el cociente de estas expresiones resulta:

$$\frac{T_d^2 \exp\left(-\dfrac{E}{T_d}\right)}{T_r^2 \exp\left(-\dfrac{E}{T_r}\right)} = c_0 \frac{\eta L}{L_0}. \tag{3.23}$$

Puesto que la función $T^2\exp(-E/T)$ es una función creciente de la temperatura, para valores de $c_0\eta L/L_0$ mayores a uno la difusión controla la cinética, y para valores menores a uno la reacción en la superficie es el proceso dominante.

Analicemos ahora qué ocurre con las temperaturas del máximo cuando se cumple la relación:

$$c_0 \frac{\eta L}{L_0} = \frac{E_r}{E_d}. \tag{3.24}$$

Del cociente de las ecuaciones 3.21 y 3.22 se obtiene:

$$\frac{T_d^2 \exp\left(-\frac{E_d}{T_d}\right)}{T_r^2 \exp\left(-\frac{E_r}{T_r}\right)} = 1. \qquad (3.25)$$

La función $T^2\exp(-E/T)$, considerando dos valores de energía distintos y un valor fijo de T, es mayor para la energía menor. De esta forma, si Er > Ed, Tr > Td, y si Er < Ed, Tr < Td. Es decir que para valores de Er/Ed mayores a 1, por encima de la línea definida por la ecuación 3.24, la reacción controla la desorción y para valores de Er/Ed menores a 1, por debajo de la línea, la difusión domina. La línea definida por la ecuación 3.24 divide exactamente las zonas de control en el caso en el que las energías de activación tienden a cero manteniendo un cociente finito. En el caso general es sólo una cota para las zonas de control.

Lo obtenido hasta aquí se resume en el siguiente "diagrama de fases" (figura 3.14).

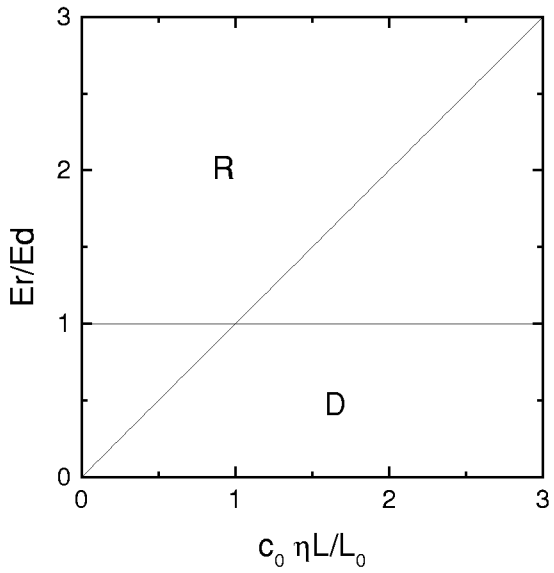


Figura 3.14 "Diagrama de fases" para el mecanismo limitante en la desorción dentro del modelo RD. Las regiones marcadas con R y D corresponden a zonas en las que la reacción en superficie o la difusión en el interior, respectivamente, controlan la cinética.

Este diagrama presenta como función de las variables adimensionales Er/Ed y $c_0\eta L/L_0$ dos regiones en las que independientemente de los valores individuales de los parámetros del problema la reacción o la difusión controlan la cinética (zonas R y D, respectivamente).

El límite exacto entre esas dos zonas no puede expresarse como una función analítica de Er/Ed y $c_0\eta L/L_0$, su ubicación depende de las propiedades particulares del material y de la medición. Para hallarlo es necesario resolver numéricamente las ecuaciones 3.21 y 3.22 (ver más adelante). De todas maneras las zonas R y D cubren una región importante del diagrama y permiten rápida y eficientemente determinar qué proceso se espera que controle la desorción.

Estrictamente las zonas determinadas son regiones en las que un proceso tiene mayor temperatura de máximo que el otro y las líneas que dividen esas zonas (no mostradas en esta figura) son líneas sobre las que ambos procesos presentan la misma temperatura de máximo. De esta manera un proceso dominará sobre el otro en mayor grado a medida que

nos hallemos sobre un punto del diagrama más alejado de las líneas de separación. En este sentido el diagrama no es un diagrama de fases convencional.

A continuación se muestran resultados obtenidos para el límite exacto entre las dos regiones para algunos casos particulares. En primer lugar se fijaron las condiciones experimentales, el coeficiente de difusión y el espesor de la superficie (η). De esta forma, en la ecuación 3.22 las únicas variables son el espesor de la muestra y la temperatura del máximo. Así a cada tamaño de muestra le corresponde una única temperatura de máximo según el modelo D. En la expresión 3.21 las variables son tres: L, E_r y T_m. Es decir que para un espesor definido se puede encontrar una energía de reacción tal que la temperatura del máximo sea igual a la obtenida con el modelo D. Estos valores de energía como función del espesor de la muestra determinan el límite exacto de las zonas de control. Para valores de E_r mayores al hallado la reacción controla la desorción, para valores menores la difusión domina. Las figuras 3.15 y 3.16 muestran resultados hallados a partir de la solución numérica de las ecuaciones 3.21 y 3.22 para D_0=1; E_d=500, 5000; c_0=1; α=1; η=1,10.

La figura 3.15 muestra la dependencia con η del límite de fases. Para valores mayores de η (mayor relación superficie/volumen) el límite se acerca más a la línea horizontal de separación de zonas y se parece más al límite intuitivo de mayor energía de activación. La figura 3.16 muestra la variación del límite de zona con la energía de difusión. Se observa que a medida que la energía de difusión se hace más chica el límite se acerca a la recta de pendiente 1, según lo visto anteriormente. Por el contrario, para valores de energía altos el límite de zonas tiende a confundirse con el límite intuitivo de mayor energía de activación.

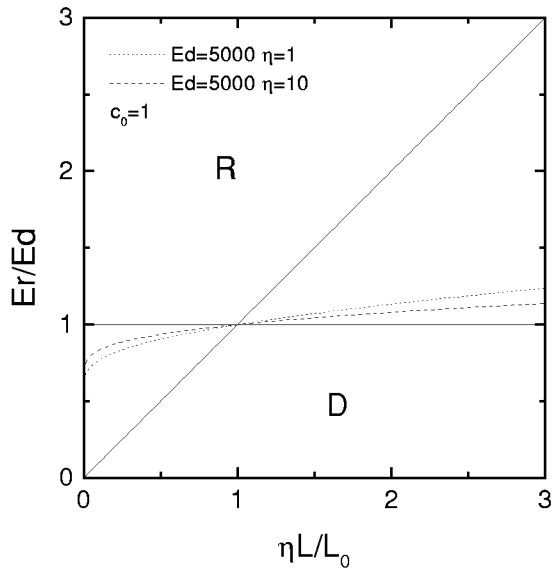


Figura 3.15 "Diagrama de fases" para la desorción en el modelo RD. En línea de puntos se presentan los límites exactos entre las regiones R y D para diferentes valores de los parámetros. La figura muestra la dependencia con η.

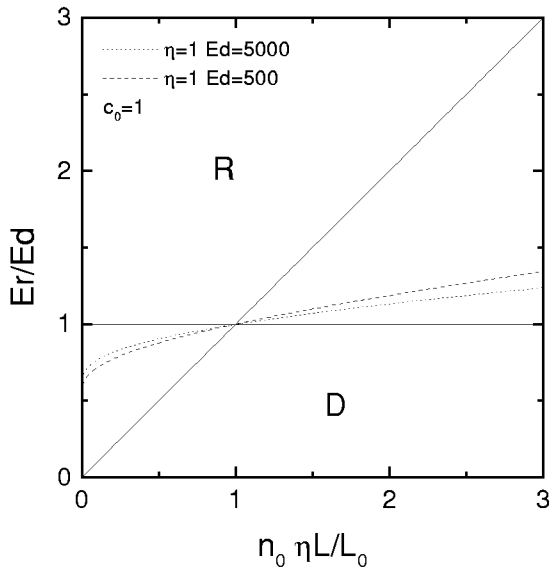


Figura 3.16 "Diagrama de fases" para la desorción en el modelo RD. En línea de puntos se presentan los límites exactos entre las regiones R y D para diferentes valores de parámetros. La figura muestra la dependencia con la energía de difusión.

3.4.2 Identificación del mecanismo limitante

A partir de lo expuesto, una posibilidad para determinar el mecanismo limitante es utilizar el "diagrama de fases" obtenido. Otra opción es utilizar un criterio de identificación del mecanismo limitante basado principalmente en las características del espectro experimental. Al analizar la modificación de los espectros con la concentración inicial se observó que la temperatura de los máximos cambiaba para los picos de adsorción (controlados por la reacción) y no lo hacía para los picos de absorción (cuando estaban controlados por la difusión). Este fenómeno permitiría identificar el mecanismo limitante en la cinética de desorción mediante la realización de experimentos de TDS para diferentes concentraciones iniciales. Esta idea tiene sustento adicional a partir de los resultados obtenidos con los modelos analíticos R y D donde se vio que en el primer modelo la temperatura del máximo de desorción aumentaba con la disminución de la concentración inicial, mientras que dentro del segundo modelo esa temperatura era independiente de la cantidad inicial de partículas.

Para evaluar este criterio analizamos los resultados presentados en la figura 3.8 que corresponden a los espectros obtenidos para diferentes concentraciones iniciales en un caso en el cual se observan dos picos. En principio esperamos que el primer pico se encuentre controlado por los procesos de reacción en la superficie y que el segundo pico refleje las características de la difusión en el interior de la muestra. En la figura 3.17 presentamos las temperaturas de los máximos de desorción para los dos picos observados junto con las predicciones de los modelos R y D para los parámetros utilizados en las simulaciones de la figura 3.8.

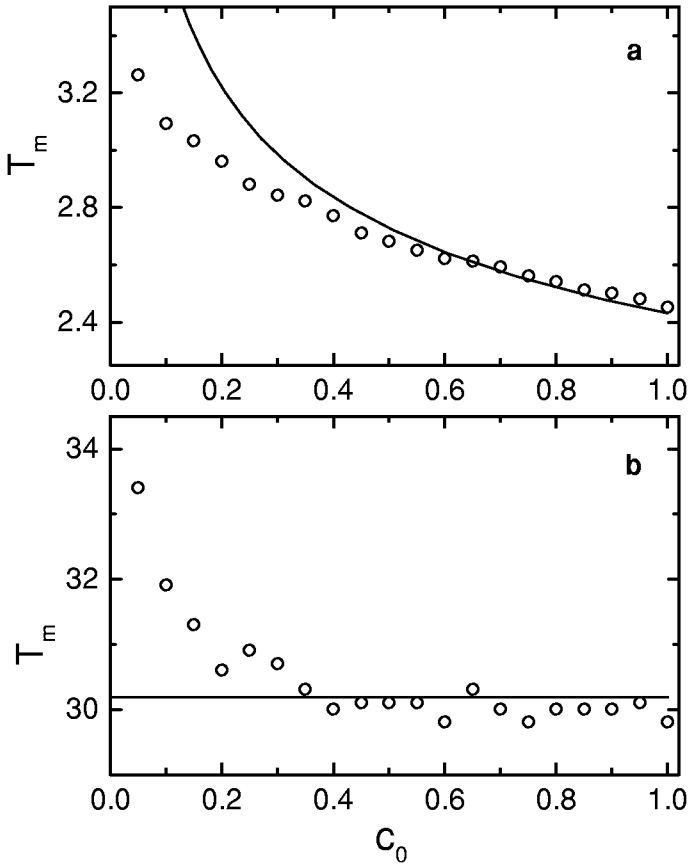


Figura 3.17 Temperaturas de los máximos de los picos de adsorción (a) y de absorción (b) de la figura 3.8 (símbolos) como función de la concentración inicial. Se muestran además los valores predichos por los modelos R (a) y D (b) (líneas).

Comprobamos que la posición del pico de adsorción concuerda muy bien con la predicción del modelo R y que la posición del pico de absorción concuerda con la predicción del modelo D. En el caso del pico de adsorción el acuerdo es mejor para concentraciones iniciales mayores a $c_0 = 0.5$. Esto es lógico, ya que para concentraciones bajas la influencia de la difusión (despreciada en el modelo R) es considerable. En el caso del pico de absorción, para las concentraciones iniciales más bajas, el pico de las simulaciones se ubica a temperaturas mayores que las predichas por el modelo. A medida que la concentración inicial aumenta el acuerdo mejora, y cuando la concentración inicial es mayor a $c_0 = 0.4$ el acuerdo es muy bueno. Este comportamiento se explica teniendo en cuenta que el modelo D considera que la partícula que llega a la superficie es desorbida sin necesidad de formar un par con un vecino próximo (condición de contorno absorbente en la ecuación de difusión). De este modo, para concentraciones bajas, los valores obtenidos con las simulaciones necesariamente deben apartarse de la predicción del modelo puesto que la probabilidad de formar un par en esas condiciones es menor que cuando la concentración supera cierto umbral.

3.5 Aproximación por los modelos R y D

A partir de haber comprobado el excelente acuerdo entre los resultados de las simulaciones y de la resolución numérica de la ecuación del modelo RD, y teniendo en cuenta lo analizado respecto a los mecanismos limitantes para la desorción, analizamos

cuán bien aproximan los espectros obtenidos con los modelos R y D a los espectros del modelo completo.

Para ello nos ubicamos en tres puntos diferentes del "diagrama de fases" de la figura 3.14, de manera de estar en condiciones de cinética controlada por la superficie, cinética controlada por la difusión y ausencia de mecanismo limitante. Utilizamos para la comparación los resultados numéricos del modelo RD.

3.5.1 Cinética controlada por la superficie

La figura 3.18 muestra la comparación entre el espectro numérico y el resultado del modelo R. Los parámetros usados en este caso corresponden al punto Er/Ed=50 y $c_0\eta L/L_0=2$ que está ubicado en la región controlada por la superficie del "diagrama de fases" de la figura 3.14.

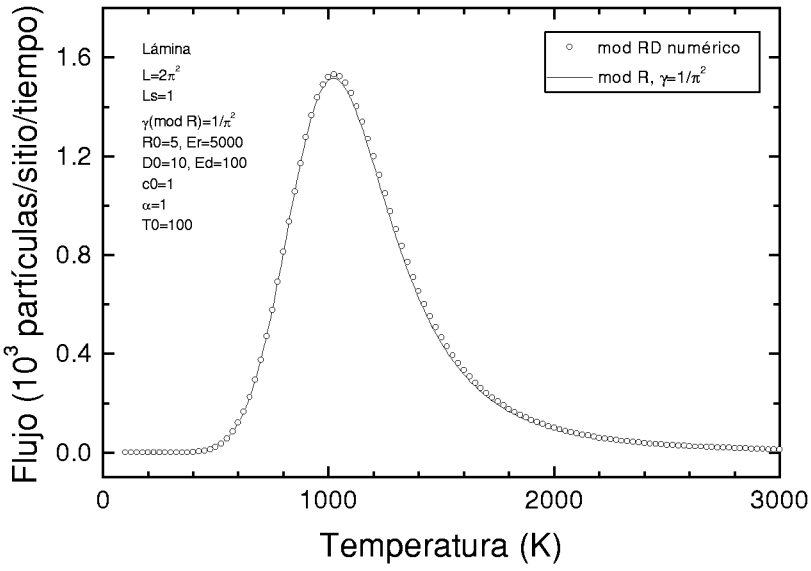


Figura 3.18 Comparación del espectro numérico del modelo RD (símbolos) y el espectro analítico del modelo R (línea) en un caso de cinética controlada por la superficie.

Como se puede apreciar la aproximación es excelente. Los espectros coinciden en todo el rango de temperaturas incluida la posición del máximo flujo. Esto permite utilizar el modelo R para ajustar espectros experimentales en un caso en el que la difusión sea lo suficientemente rápida.

3.5.2 Cinética controlada por el interior

Realizamos dos comparaciones en el caso de cinética controlada por el interior. En la primera elegimos los parámetros de manera de estar situados bien adentro de la zona controlada por la difusión en el "diagrama de fases" (Er/Ed=0.02 y $c_0\eta L/L_0=2$), en la segunda comparación los parámetros elegidos produjeron un espectro con dos picos de desorción para un punto del diagrama ubicado en Er/Ed=0.6 y $c_0\eta L/L_0=2$; es decir dentro de la región D pero no muy lejos del borde de fases. Los espectros obtenidos se comparan en las figuras 3.19 y 3.20.

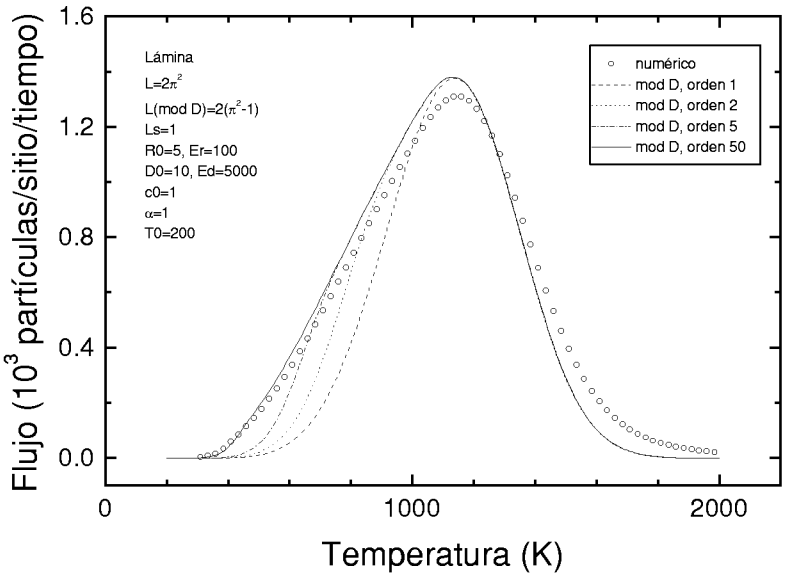


Figura 3.19 Comparación del espectro numérico del modelo RD (símbolos) y el espectro analítico del modelo D (líneas) para diferente cantidad de términos en la expansión de la solución (orden) en un caso de cinética controlada por la difusión.

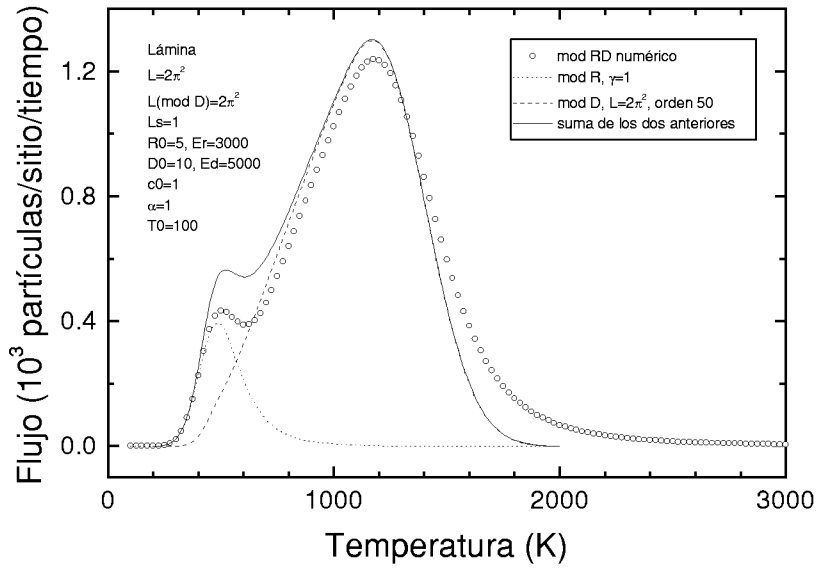


Figura 3.20 Comparación del espectro numérico del modelo RD (símbolos) y el espectro analítico de los modelos R y D (líneas) para un espectro con dos picos de desorción y una cinética controlada por la difusión en el interior. La figura muestra las contribuciones de cada modelo y el espectro total (línea llena).

En la figura 3.19 se observa un buen acuerdo entre los espectros, sobre todo en el flanco inicial del pico. El flujo máximo resulta mayor en el espectro obtenido con el modelo D, pero la ubicación en temperatura resulta muy bien aproximada. El acuerdo en el flanco descendente es un poco peor al que se observa en las otras zonas del espectro. Atribuimos las diferencias a la condición de contorno de concentración nula en la superficie asumida en el modelo D. Esta interpretación está de acuerdo con el comportamiento observado para concentraciones bajas en la muestra (flanco descendente). Aquí la condición de contorno deja de ser una buena aproximación debido a la baja probabilidad de que se forme un par en la superficie. También se aprecian en el gráfico las mejoras en el ajuste al considerar

distinto número de términos en el desarrollo en serie de la solución del modelo D. Las diferencias son perceptibles principalmente en la zona de menores temperaturas del espectro ya que allí los distintos términos exponenciales son comparables en magnitud. A pesar de las diferencias que se observan es importante resaltar que ya en la zona del máximo de desorción las diferencias entre los distintos órdenes de aproximación son muy pequeñas y la temperatura del máximo queda bien determinada aún por la aproximación que considera un único término en el desarrollo de la solución.

En el segundo caso (figura 3.20) la comparación cualitativa es muy buena. A partir de combinar los espectros de los modelos R para la superficie y D para el interior del material se obtiene un espectro que coincide en los rasgos principales con el espectro del modelo completo. Las diferencias que se aprecian tienen el mismo origen que las comentadas en el párrafo anterior. La aproximación de concentración nula en el modelo D sobrestima la desorción en el régimen de alta concentración y esto se traduce en un pico que para conservar el área cae más rápido a temperaturas altas. Como consecuencia de esto, la intensidad en el espectro aproximado es mayor en los dos picos observados. Sin embargo, como en el caso anterior, la ubicación en temperatura de los dos máximos de desorción resulta muy bien aproximada por los modelos R y D. En la figura pueden verse además de los espectros completos las contribuciones individuales de los modelos R y D.

3.5.3 Ausencia de mecanismo limitante

Realizamos también una comparación de los espectros para valores de los parámetros correspondientes al punto Er/Ed=1 y $c_0\eta L/L_0=1$ del "diagrama de fases". En este punto se cruzan siempre las líneas que separan las regiones R y D del diagrama por lo que este punto constituye la situación ideal de ausencia de mecanismo limitante. Los espectros obtenidos pueden compararse en la figura 3.21.

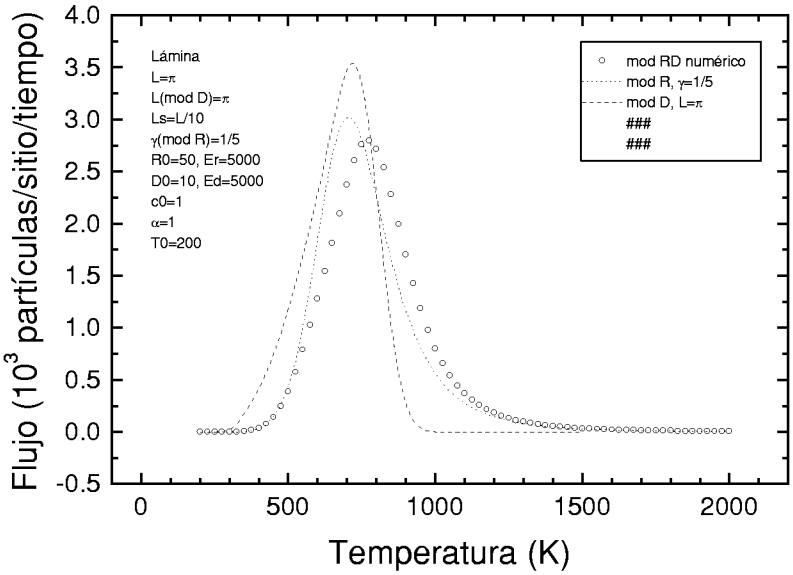


Figura 3.21 Comparación del espectro numérico del modelo RD (símbolos) y el espectro analítico de los modelos R y D (líneas) bajo condiciones de ausencia de mecanismo limitante.

En este caso, como era esperado, se observa que ninguno de los dos modelos aproxima bien al espectro del modelo RD. Es decir que en ausencia de mecanismo limitante los modelos R y D no son una buena aproximación para el espectro. En rasgos generales se observa un pico D más intenso y levemente desplazado a temperaturas menores comparándolo con el espectro del modelo R (como se observó anteriormente) y un acuerdo pobre, aún en la zona

del máximo de desorción. Como característica interesante se observa que en la primera parte del flanco inicial y la última del flanco descendente el modelo R aproxima relativamente bien al espectro. Una posible explicación para esto es que en estas regiones la difusión es más rápida que la reacción en la superficie (mayor flujo en el flanco ascendente y flujo cero en el flanco descendente); es decir que en estas zonas la cinética se encontraría dominada más por la superficie que por el interior. De esta forma, a pesar de las diferencias observadas en la zona del máximo, podrían obtenerse los parámetros del material a partir de un ajuste con el modelo R de la zona inicial del flanco ascendente del pico.

3.5.4 Borde de fases

Realizamos también una serie de comparaciones a lo largo de la línea Er/Ed=1 que marca uno de los límites para la división de las regiones R y D. Los diferentes puntos a lo largo de esta línea ($c_0\eta L/L_0$=1/4, 1/2, 1, 2 y 4) se obtuvieron variando únicamente el espesor de la muestra (L). El conjunto de espectros se muestra en la figura 3.22.

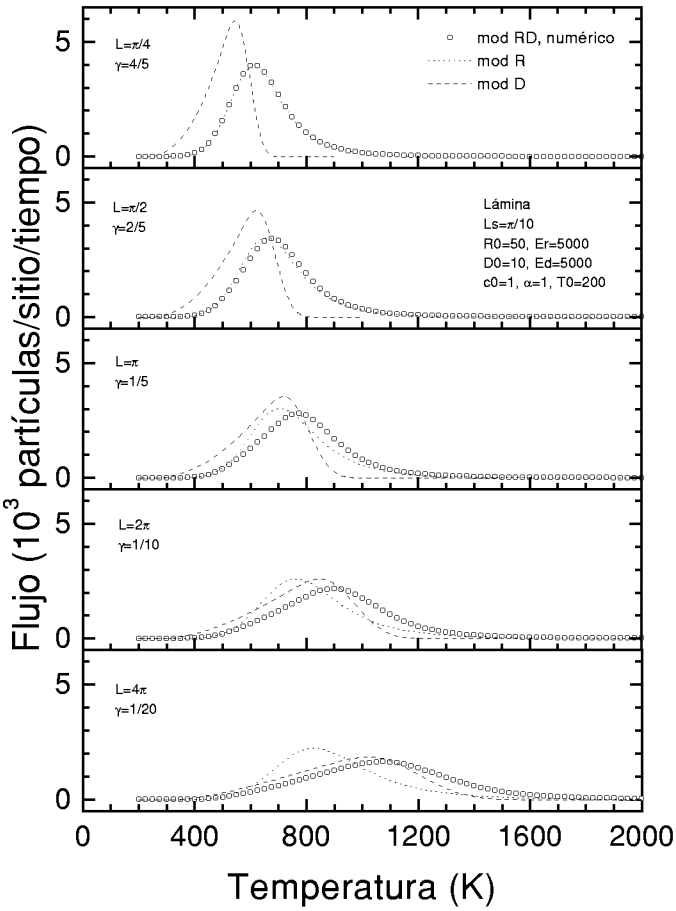


Figura 3.22 Comparación del espectro numérico del modelo RD (símbolos) y el espectro analítico de los modelos R y D (líneas) a lo largo de la línea Er=Ed del "diagrama de fases". Los espectros correspondientes a distintos espesores de muestra hacen pasar al sistema de una cinética controlada por la superficie (espectros superiores) a una cinética controlada por la difusión (espectros inferiores).

Puede observarse a medida que el parámetro $c_0\eta L/L_0$ aumenta desde 1/4 hasta 4 que la mejor aproximación del espectro pasa del modelo R al modelo D. En el medio el sistema pasa por el punto de ausencia de mecanismo limitante. La aproximación por el modelo R para valores de $c_0\eta L/L_0$ menores a uno es mejor que la del modelo D para valores mayores a uno. Además se mantiene la característica que en el comienzo del flanco inicial el pico es

aproximado bien por el modelo R. Este análisis permite también observar un efecto que intuitivamente resulta muy razonable: para un valor particular de coeficientes de difusión y reacción es posible pasar de una cinética controlada por la difusión a una cinética controlada por la superficie simplemente modificando el espesor de la muestra, o más generalmente la relación superficie/volumen.

3.6 Conclusiones

A partir de la implementación de un algoritmo para realizar simulaciones computacionales de un experimento de TDS fue posible analizar espectros de desorción obtenidos en casos en los que simultáneamente compiten en la muestra procesos de reacción en la superficie y de difusión en el interior del material. La situación experimental simulada coincide con la representada por el modelo completo RD. El análisis de los espectros obtenidos permitió determinar la influencia de los parámetros de interés en los espectros resultantes. De esta forma se analizó el comportamiento de los espectros ante cambios en la concentración inicial de partículas, en la velocidad de calentamiento, en la geometría de la muestra (espesor) y en los coeficientes de reacción y difusión (prefactores y energías de activación).

Se obtuvieron también espectros a partir de la resolución numérica de la ecuación que representa al modelo RD. La comparación de los espectros simulados con los numéricos resultó muy buena en todos los casos, observándose como única diferencia un efecto de "suavizado" en los resultados numéricos en la región de los valles entre picos. Este efecto es atribuido al tratamiento tipo campo medio del modelo RD.

A partir de resultados analíticos de los modelos R y D se analizaron las condiciones bajo las cuales se espera exista un mecanismo limitante para la desorción. En particular, se obtuvo un "diagrama de fases" que permite determinar el mecanismo de control de la cinética a partir de los parámetros del material y de la medición. También se identificó un criterio que permite determinar el mecanismo limitante analizando las variaciones en la temperatura del máximo de desorción con la concentración inicial. Este criterio puede aplicarse directamente sobre espectros experimentales y fue contrastado exitosamente sobre espectros numéricos correspondientes a puntos del "diagrama de fases" asociados a desorción controlada por la reacción, desorción controlada por la difusión y ausencia de mecanismo limitante.

Finalmente, se analizó la aproximación de los espectros del modelo RD por espectros de los modelos R y D observándose un muy buen acuerdo entre ambos en aquellas condiciones en las que existe un mecanismo limitante para la desorción (reacción o difusión).

Referencias

[Cab94] A. L. Cabrera et al. *Surf. Sci.* **317** 275 (1994).

[Cas98] F. J. Castro, G. Meyer and A. D. Sánchez. *J. Chem. Phys.* **109** 6940 (1998).

[Chr91] K. Christmann. *Introduction to Surface Physical Chemistry*, Springer-Verlag, New York, 1991.

[Hou95] F. A. Houle and W. D. Hinsberg. *Surf. Sci.* **338** 329 (1995).

[Lom88] S. J. Lombardo and A. T. Bell. *Surf. Sci.* **206** 101 (1988).

[Mas96] R. Masel. *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*, John Wiley & Sons, 1996.

[Men94] B. Meng and W. H. Weinberg. *J. Chem. Phys.* **100** 5280 (1994).

[Men97] B. Meng and W. H. Weinberg. *Surf. Sci.* **374** 443 (1997).

[Sal87] J. L. Sales and G. Zgrablich. *Phys. Rev B* **35** 9520 (1987).

[Sal96] J. L. Sales et al. *Langmuir* **12** 95 (1996).

[Uña91] R. Uñac, J. L. Sales and G. Zgrablich. *J. Phys. Chem.* **95** 9382 (1991).

[Wei96] S. Weinketz and G. G. Cabrera. *J. Chem. Phys.* **106** 1620 (1996).

Capítulo 4

Modelos del experimento II

En este capítulo se propone un modelo para experimentos de TDS sobre sistemas MH que presentan dos fases termodinámicas. El modelo considera procesos difusivos en cada fase, transformación de una fase a la otra, intercambio de partículas entre el interior y la superficie de la muestra, y desorción recombinativa en la superficie. Se describe el modelo completo y se derivan distintas aproximaciones válidas cuando cada uno de los procesos involucrados actúa como mecanismo limitante para la desorción. A partir de las aproximaciones se obtienen los espectros correspondientes a cada mecanismo limitante y se determinan sus características más importantes.

4.1 Introducción

En los capítulos anteriores se analizó en detalle el conjunto de espectros de TDS que puede obtenerse al realizar experimentos sobre un sistema MH que no presenta transformaciones de fase durante la desorción. Allí vimos que la cinética de desorción podía estar controlada principalmente por difusión en el interior del material o por la recombinación de dos átomos de hidrógeno en la superficie. Estos dos mecanismos limitantes dieron origen al modelo RD y a sus aproximaciones analíticas R y D. Cuando durante la desorción se producen transformaciones entre dos o más fases termodinámicas la cantidad de procesos cinéticos involucrados aumenta y el análisis de un experimento de TDS resulta mucho más complejo. Efectivamente, no sólo surge como nuevo posible mecanismo limitante la transformación del sistema de una fase a otra, sino que los procesos de difusión y reacción presentan nuevas características. Estas características novedosas surgen por un lado porque cada fase termodinámica está acompañada de sus propios coeficientes de transporte y por otro lado porque las regiones que se encuentran en una fase o en la otra son dinámicas, esto es, sus límites dependen del tiempo a medida que la desorción avanza. Este último aspecto dificulta particularmente el tratamiento de la difusión al ubicar el problema en el ámbito de los problemas de difusión con frontera móvil [Car59, Cra84].

En muchos sistemas MH [Ale78, Fuk93, Sch92, Wip97] la estructura de fases incluye a bajas concentraciones de hidrógeno una fase tipo solución sólida (α), caracterizada por un arreglo al azar de los átomos de hidrógeno disueltos en los sitios intersticiales de la red y una baja expansión de la red, y una fase de alta concentración de hidrógeno (fase hidruro, β) caracterizada por una fuerte expansión de la red e importantes tensiones y deformación del material. La solución sólida se extiende hasta una concentración conocida como solubilidad sólida terminal (TSS) y la fase β comienza a partir de un valor límite extendiéndose hacia mayores valores de concentración. Tanto la TSS como la concentración a partir de la cual precipita la fase β dependen en general de la temperatura. Entre la TSS y la concentración límite de la fase β existe una zona de coexistencia de las dos fases.

En la literatura no se encuentran modelos que analicen desde un punto de vista integral el problema de la desorción en un sistema MH que presenta dos o más fases

termodinámicas. Más aún, son pocos los modelos que consideran una estructura de fases. El modelo de Stern et al. [Ste84], descripto en el capítulo 2, incluye la estructura de fases de manera implícita mediante la consideración del potencial químico (dentro de un modelo que asume que la cinética está controlada por la superficie) y el modelo de Han et al. [Han87] considera explícitamente la estructura de fases mediante un modelo que considera la cinética controlada por la transformación de fase. Este último modelo, aplicado originalmente al análisis de espectros de TDS del sistema Mg-H, es del tipo de modelos de frontera continua móvil [Lev62, Cra84] y considera la transformación $\beta \rightarrow \alpha$ como el factor limitante para la cinética de desorción. La ecuación fundamental para el flujo propuesta en ese trabajo es:

$$\frac{dn}{dt} = -4\pi r_c^2 K_s (C_\alpha - C_s), \tag{4.1}$$

donde n es la concentración de hidrógeno en el material, r_c es el radio de la zona hidrurada (se supone que el material tiene forma de pequeñas esferas con un núcleo en fase hidruro y una cáscara en solución sólida), K_S es la constante de reacción para la transformación $\beta \rightarrow \alpha$, C_α es la concentración de hidrógeno en la solución sólida en equilibrio con la fase β y C_S es la concentración de hidrógeno en la solución sólida en equilibrio con la atmósfera gaseosa. Para resolver esta ecuación los autores consideran que la constante de reacción tiene una dependencia del tipo Arrhenius, y usan la ley de Sievert para obtener las concentraciones de equilibrio C_α y C_S. Utilizando este modelo obtienen una expresión que les permite deducir a partir de un espectro de TDS la energía de activación aparente que involucra los calores de reacción y de solución del hidrógeno y la energía de activación asociada a la transformación de fase. Sin embargo, no emplean el modelo para analizar las características del espectro ni la dependencia del mismo con los parámetros del problema.

En este capítulo proponemos un modelo general para un sistema MH que presenta dos fases termodinámicas. El modelo considera que los átomos de hidrógeno disueltos en cada fase se mueven en el interior del material mediante un proceso difusivo, que en la región que separa ambas fases el sistema puede transformar de una fase a otra, considera también transferencia de partículas entre el interior del material y la superficie, y finalmente tiene en cuenta la desorción recombinativa de dos átomos de hidrógeno en la superficie. Los procesos difusivos se modelan utilizando ecuaciones de difusión convencionales, la transformación entre las fases se tiene en cuenta en las condiciones de contorno de una de las ecuaciones de difusión y los intercambios de partículas entre la superficie y el interior, y entre la superficie y la atmósfera exterior se modelan con ecuaciones de cinética química.

La generalidad del modelo hace imposible la obtención de resultados analíticos y difícil la generación de espectros numéricos. Sin embargo, permite analizar todos los posibles mecanismos limitantes y derivar aproximaciones muy útiles, válidas cuando la cinética está controlada por cada uno de los procesos relevantes. A partir de estas aproximaciones se obtienen espectros (analíticos en algunos casos, numéricos en otros) que permiten caracterizar cada proceso. Además, la restricción del modelo al caso de una única fase termodinámica bajo condiciones de cinética controlada por la superficie o por el interior del material reproduce los modelos R y D hallados previamente.

4.2 El modelo

Las características principales del modelo son las siguientes.

- Supone un diagrama de fases simplificado en el cual, independientemente de la temperatura del sistema, se tiene fase β por encima de una concentración crítica $c_{\beta,eq}$ y fase α por debajo de la concentración $c_{\alpha,eq}$ (TSS). Entre estos dos valores de concentración el sistema se encuentra en una zona de coexistencia de fases en la cual las proporciones de cada fase están dadas por la regla de la palanca (Fig. 4.1).

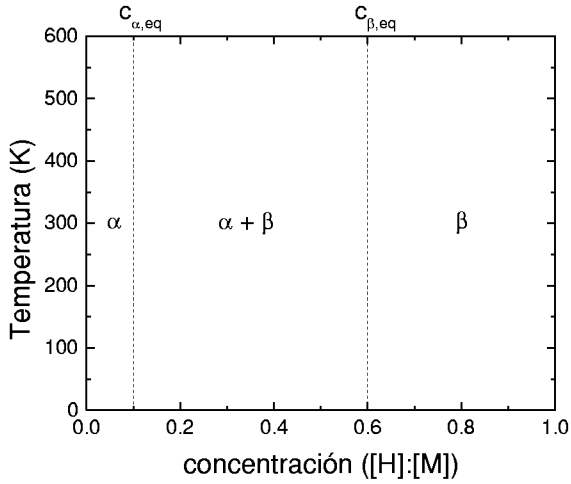


Figura 4.1 Diagrama de fases empleado en el modelo.

- Considera muestras de forma esférica en las que se tiene una parte interior tmabién esférica (núcleo) en fase β y una parte exterior (cáscara) en fase α. Estas dos regiones están separadas por una única interfase.
- Asume que la desorción comienza en la superficie de la muestra y procede hacia el interior. Es decir que a partir de una distribución inicial (supuesta de equilibrio) la interfase α-β se mueve hacia el interior aumentando la zona en fase α y disminuyendo la región en fase β (Fig. 4.2).

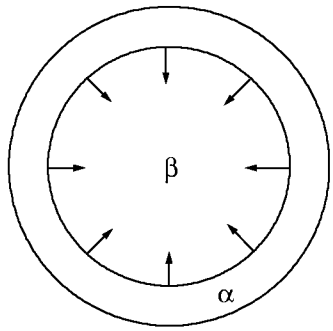


Figura 4.2 Esquema del proceso de desorción modelado.

- No considera la posibilidad de tener concentraciones por debajo de $c_{\beta,eq}$ en la fase β ni por encima de $c_{\alpha,eq}$ en la fase α. Es decir que se supone que una vez que la concentración en una región se hace menor a $c_{\beta,eq}$ debe aparecer en esa región la solución sólida.

Las ecuaciones que definen el modelo son las siguientes.

Fase β

$$\begin{cases} \dfrac{\partial c_\beta}{\partial t} = D_\beta(T)\nabla^2 c_\beta & \text{(a)} \\ \left.\dfrac{\partial c_\beta}{\partial r}\right|_{r=0} = 0 & \text{(b)}. \\ c_\beta(r_i) = c_{\beta,eq} & \text{(c)} \end{cases} \tag{4.2}$$

Fase α

$$\begin{cases} \dfrac{\partial c_\alpha}{\partial t} = D_\alpha(T)\nabla^2 c_\alpha & \text{(a)} \\ D_\alpha(T)\left.\dfrac{\partial c_\alpha}{\partial r}\right|_{r_i} = -k_{tf}(T) l_{tf} c_{\beta,eq}\left(\dfrac{c_{\alpha,eq} - c_\alpha(r_i)}{c_{\alpha,eq}}\right) & \text{(b)} \\ D_\alpha(T)\left.\dfrac{\partial c_\alpha}{\partial r}\right|_{R} = -k_{\rightarrow}(T) l_c c_\alpha(R)\left[1 - c_s\right] + k_{\leftarrow}(T) l_c c_s\left[1 - c_\alpha(R)\right] & \text{(c)} \end{cases} \tag{4.3}$$

Interfase α ↔ β

$$\frac{dr_i}{dt}\left[c_\beta(r_i) - c_\alpha(r_i)\right] = D_\alpha(T)\left.\frac{\partial c_\alpha}{\partial r}\right|_{r_i} - D_\beta(T)\left.\frac{\partial c_\beta}{\partial r}\right|_{r_i}. \tag{4.4}$$

Superficie

$$\frac{dc_s}{dt} = k_{\rightarrow}(T) l_c c_\alpha(R)\left[1 - c_s\right] - k_{\leftarrow}(T) l_c c_s\left[1 - c_\alpha(R)\right] - k_s(T) c_s^2. \tag{4.5}$$

Las ecuaciones 4.2 caracterizan al proceso difusivo en la fase β. La ecuación 4.2a es una ecuación estándar de difusión cuyas condiciones de contorno son las ecuaciones 4.2b y 4.2c. La ecuación 4.2c define además la posición de la interfase r_i.

Las ecuaciones 4.3 caracterizan al proceso difusivo en la fase α (Ec. 4.3a evolución, Ecs. 4.3b y 4.3c condiciones de contorno). La condición de contorno en la interfase (Ec. 4.3b) incluye la consideración de la transformación de fase mediante la constante de reacción $k_{tf}(T)$. Esta condición de contorno indica que el flujo de átomos de hidrógeno que ingresa a la región α a través de la interfase en r_i es proporcional a la constante de reacción $k_{tf}(T)$ y a la diferencia entre la concentración en la interfase y la TSS. Esta última cantidad puede interpretarse como el primer término del desarrollo de la dependencia de la transformación de fase con el apartamiento del equilibrio. Además hace que no haya transformación si el borde de la región α tiene la máxima concentración permitida. La condición de contorno en la superficie de la muestra (R) indica que el flujo de átomos de hidrógeno en esa zona tiene dos contribuciones: una (primer término del miembro de la

derecha) es la pérdida de partículas que pasan desde el interior hacia la superficie, la otra (segundo término del miembro de la derecha) es la ganancia de partículas que vienen desde la superficie hacia la zona en fase α. Cada uno de estos términos es proporcional a la cantidad de átomos de hidrógeno que hay en la región de origen, a la cantidad de "sitios" disponibles en la región destino y a una constante de reacción que depende de la temperatura.

La ecuación 4.4 expresa la conservación de la materia en la interfase entre las regiones α y β. En la literatura se la conoce como una condición de Stefan. Indica que el flujo total de partículas a cada lado de la interfase (difusivo y por movimiento de la interfase) es el mismo. A partir de esta ecuación puede determinarse el movimiento de la interfase.

Finalmente, la ecuación 4.5 describe la evolución de la concentración de hidrógeno en la superficie de la muestra. Aquí tenemos las mismas contribuciones al flujo que en la condición de contorno (Ec. 4.3c, conservación de materia en la interfase interior-superficie) más un término adicional que representa la pérdida de partículas hacia el exterior de la muestra. Este último término depende del cuadrado de la concentración en la superficie, indicando una desorción de tipo recombinativa (molecular) para el hidrógeno.

La figura 4.3 muestra un perfil de concentración típico que caracteriza a un sistema cuya evolución está dada por el modelo presentado. En el diagrama está exagerada la extensión de la superficie.

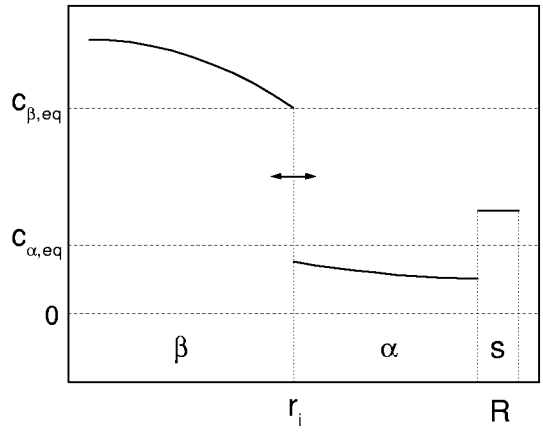


Figura 4.3 Perfil de concentración típico a lo largo de la muestra. Se distinguen la región en fase α, la región en fase β, separadas por la interfase en r_i, y la superficie (extensión exagerada en la figura).

Todas las "constantes de reacción" (incluyendo en este término también a los coeficientes de difusión y de transformación de fase) se suponen con una dependencia en temperatura del tipo Arrhenius. Las energías de activación correspondientes pueden interpretarse como las alturas de las barreras que debe superar un átomo de hidrógeno para evolucionar. A continuación (Fig. 4.4) se muestra un esquema aproximado para la energía potencial de un átomo de hidrógeno en un metal. El esquema permite visualizar la interpretación de las energías de activación.

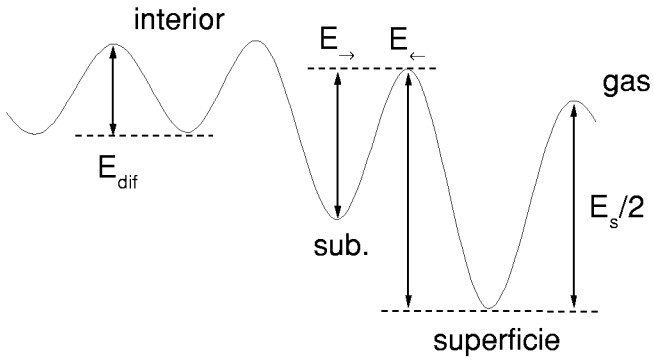


Figura 4.4 Esquema de la energía potencial para un átomo de hidrógeno en un metal.

Las longitudes l_{tf} y l_c que aparecen en las ecuaciones son longitudes características que de alguna manera definen las zonas activas para la transformación de fase y para el intercambio de partículas entre el interior y la superficie.

Durante la evolución la temperatura del sistema cambia con el tiempo de acuerdo a un programa lineal de la forma:

$$T = T_0 + \alpha t\,, \tag{4.6}$$

donde α es la velocidad de calentamiento.

La cantidad total de gas desorbida del sistema, ya que en el interior no hay fuentes ni sumideros de partículas, resulta igual a la cantidad de gas transferida desde la superficie hacia el exterior. Esto es:

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{3l_c}{R} k_s(T) c_s^2\,, \tag{4.7}$$

donde se considera el flujo total expresado en concentración (partículas/sitio/tiempo) definido como:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{d}{dt}\frac{1}{M} N(t) = \frac{d}{dt}\frac{1}{V}\int_V c(r,t)dv\,. \tag{4.8}$$

4.3 Aproximaciones del modelo en presencia de mecanismos limitantes

Se analizaron en detalle las aproximaciones del modelo formulado que se obtienen al suponer que cada uno de los procesos involucrados en la desorción es mucho más lento que los otros (actúa como mecanismo limitante). En esas condiciones puede suponerse que, salvo el proceso limitante, el resto de los procesos rápidamente alcanza un estado de cuasi–equilibrio. Esta suposición permite simplificar considerablemente las ecuaciones del modelo y obtener aproximaciones que permiten determinar las características principales de los espectros y utilizar esas características para, en un espectro más complejo, poder determinar el proceso más influyente en la desorción.

Por razones de espacio por un lado y debido a que en los capítulos anteriores ya se estudió en detalle la influencia sobre los espectros de parámetros tales como la velocidad de

calentamiento, el tamaño de la muestra, los prefactores y energías de activación, en esta sección nos limitaremos a analizar las características más salientes de los espectros que se obtienen bajo los diferentes mecanismos limitantes posibles. Pueden considerarse resultados de validez general los obtenidos en los capítulos 2 y 3 que indican, por ejemplo, que un espectro se desplazará a temperaturas mayores si se aumenta la energía de activación o que un espectro se desplazará a temperaturas menores si se disminuye la velocidad de calentamiento, etc.

4.3.1 Desorción controlada por difusión en la fase β

Cuando la difusión en la fase β es el proceso más lento que ocurre durante la desorción, el perfil de concentración en la muestra puede aproximarse por el esquema que se muestra en la figura 4.5.

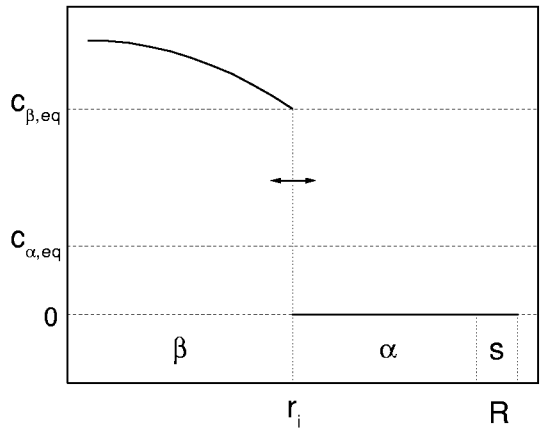


Figura 4.5 Perfil de concentración aproximado bajo condiciones de cinética controlada por difusión en la fase β.

Esta situación tiene sentido cuando la concentración inicial de hidrógeno ubica al sistema en la región de fase β. De otro modo (si el sistema inicialmente se encuentra en el campo de dos fases), la suposición de un estado de equilibrio antes de la desorción imposibilita la existencia de gradientes de concentración en la fase β.

Analíticamente las condiciones de cuasi-equilibrio para la evolución en la superficie y para el intercambio de partículas entre el interior y la superficie equivalen a

$$0=\frac{dc_s}{dt}=k_{\rightarrow}(T)l_c c_\alpha(R)[1-c_s]-k_{\leftarrow}(T)l_c c_s[1-c_\alpha(R)]-k_s(T)c_s^2 \qquad (4.9)$$

y

$$0=k_{\rightarrow}(T)l_c c_\alpha(R)[1-c_s]-k_{\leftarrow}(T)l_c c_s[1-c_\alpha(R)]. \qquad (4.10)$$

De aquí se deduce que

$$c_\alpha(R,t)=0 \qquad (4.11)$$

y

$$c_s(t)=0. \qquad (4.12)$$

La condición de cuasi-equilibrio para la difusión en la fase α equivale a una concentración uniforme. Por compatibilidad con la condición 4.11 se obtiene una concentración igual a cero en toda esa fase.

Teniendo todo esto en cuenta, la evolución queda determinada por las ecuaciones 4.2

$$\begin{cases} \dfrac{\partial c_\beta}{\partial t} = D_\beta(T)\nabla^2 c_\beta & \text{(a)} \\ \left.\dfrac{\partial c_\beta}{\partial r}\right|_{r=0} = 0 & \text{(b)} \\ c_\beta(r_i) = c_{\beta,eq} & \text{(c)} \end{cases} \qquad (4.2)$$

junto con la condición de Stefan para la velocidad de la interfase

$$\frac{dr_i}{dt} c_{\beta,eq} = -k_{ttf}(T) l_{tf} c_{\beta,eq} - D_\beta(T) \left.\frac{\partial c_\beta}{\partial r}\right|_{r_i} . \qquad (4.13)$$

Debido al estado de cuasi-equilibrio que existe desde la interfase en r_i hasta la superficie de la muestra, el flujo desorbido en la superficie será igual al flujo total que atraviesa la interfase en r_i. Utilizando además la condición de Stefan (Ec. 4.13), el flujo total desorbido queda:

$$\frac{dc}{dt} = -3k_{tf}(T) l_{tf} \frac{r_i^2(T)}{R^3} . \qquad (4.14)$$

Es decir que el espectro queda completamente determinado por el coeficiente de transformación de fase y la posición de la interfase. Esta última, a su vez, queda determinada por el proceso difusivo descripto por las ecuaciones 4.2.

La resolución analítica de las ecuaciones 4.2 no es posible. Existen muy pocas soluciones analíticas para problemas de difusión con frontera móvil. Las escasas soluciones que se encuentran corresponden a muestra infinitas o semi-infinitas [Car59, Cra84]. En consecuencia, para obtener los espectros característicos de una cinética controlada por la difusión en la fase β, por un lado se realizaron resoluciones numéricas de las ecuaciones 4.2 y 4.13, y por otro lado se utilizó una aproximación en la condición de Stefan (Ec. 4.13) que permite obtener una solución analítica para el movimiento de la interfase.

La resolución numérica se implementó mediante un programa que resuelve las ecuaciones utilizando un algoritmo por diferencias finitas. La aproximación en la condición de Stefan (Ec. 4.13) consiste en despreciar la contribución al movimiento de la interfase que proviene del flujo difusivo en la fase β. La justificación de esta aproximación es que el movimiento de la interfase se encuentra esencialmente determinado por el coeficiente de transformación de fase, ya que la difusión (mecanismo limitante) es mucho más lenta que el resto de los procesos. De esta manera, puede integrarse la ecuación 4.13 y obtenerse para la posición de la interfase la siguiente expresión:

$$r_i(T) = r_i(T_0) - \frac{k_{tf}^0 l_{tf} E_{tf}}{\alpha}\left[\Theta\left(\frac{E_{tf}}{T}\right) - \Theta\left(\frac{E_{tf}}{T_0}\right)\right]. \tag{4.15}$$

Reemplazando esta identidad en la ecuación 4.14 se obtiene el flujo total desorbido que resulta:

$$\frac{dc}{dt}(T) = -\frac{3k_{tf}(T) l_{tf} c_{\beta,eq}}{R^3}\left\{r_i(T_0) - \frac{k_{tf}^0 l_{tf} E_{tf}}{\alpha}\left[\Theta\left(\frac{E_{tf}}{T}\right) - \Theta\left(\frac{E_{tf}}{T_0}\right)\right]\right\}^2. \tag{4.16}$$

La condición de máximo flujo que se obtiene derivando la ecuación 4.16 con respecto a la temperatura, e igualándola a cero es:

$$\frac{3k_{tf}^0 l_{tf} T_m^2}{\alpha R E_{tf}}\left(\frac{c_{\beta,eq}}{c_0}\right)^{1/3} = \exp\left(\frac{E_{tf}}{T_m}\right). \tag{4.17}$$

Donde utilizamos el desarrollo asintótico de la función Θ y despreciamos el término $\Theta(E_{tf}/T_0)$. Utilizando la ecuación 4.17 el flujo máximo resulta:

$$\left.\frac{dc}{dT}\right|_{T_m} = -\frac{4}{9}\frac{c_0 \alpha E_{tf}}{T_m^2}. \tag{4.18}$$

En la figura 4.6 se muestra un conjunto de espectros obtenidos a partir de la resolución numérica de las ecuaciones 4.2 y 4.13.

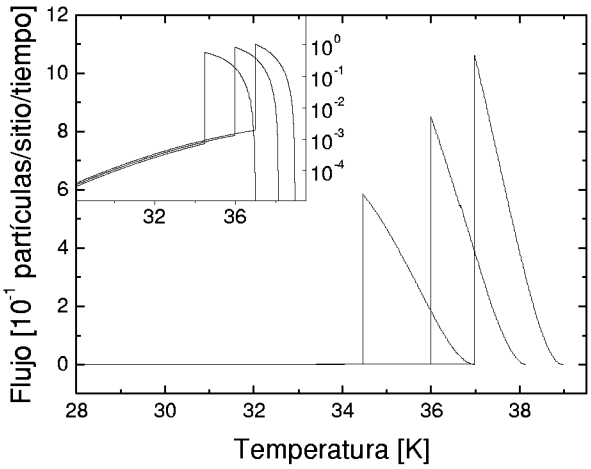


Figura 4.6 Espectros numéricos correspondientes a una cinética controlada por difusión en la fase β para distintas concentraciones iniciales. El gráfico insertado, en escala logarítmica, permite observar la estructura previa al pico principal.

Los diferentes espectros corresponden a distintas concentraciones iniciales de hidrógeno. Se reconocen en el espectro dos regiones diferentes. En la primera, que se extiende a bajas temperaturas, el espectro presenta una pendiente suavemente ascendente que corresponde al flujo desorbido cuando el sistema se encuentra completamente en la fase β (gráfico

insertado). La segunda parte contiene el pico principal de desorción que está compuesto de una línea ascendente abrupta y un flanco descendente más suave. El comienzo de este pico marca el comienzo de la disolución de la fase β para dar lugar a la aparición de la solución sólida. El aumento del flujo es súbito debido a que a partir de ese momento la desorción pasa a depender, a través de la condición de Stefan, de la transformación de fase que es mucho más rápida que la difusión. Los espectros correspondientes a distintas concentraciones iniciales se diferencian entre sí principalmente en la temperatura en la que aparece el pico más importante. Esta temperatura es mayor cuanto mayor es la concentración inicial, ya que en este caso al sistema le lleva más tiempo tener en el borde la concentración $c_{\beta,eq}$.

La expresión 4.14 para el flujo total desorbido en el punto en el que comienza el pico más intenso se simplifica considerablemente ya que allí la posición de la interfase coincide con la superficie de la muestra. En este caso la expresión pasa a ser:

$$\frac{dc}{dt} = -3k_{tf}(T)\frac{l_{tf}}{R}. \qquad (4.19)$$

Es decir que el flujo en todas las temperaturas en las que comienza el pico más intenso está determinado unívocamente por el coeficiente de transformación de fase (a tamaño de muestra fijo). En la figura 4.7 se muestra junto a los espectros el coeficiente de transformación de fase.

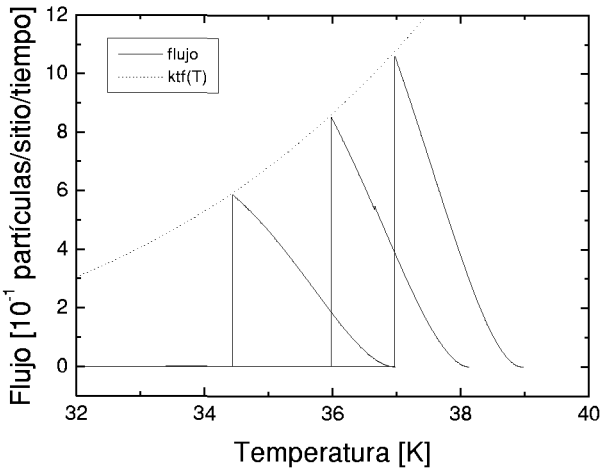


Figura 4.7 Espectros numéricos correspondientes a una cinética controlada por difusión en la fase β junto con el coeficiente de transformación de fase. Puede observarse que los máximos de flujo coinciden con la curva del coeficiente k_{tf}.

Se observa como los máximos de los picos de desorción para distintas concentraciones coinciden con la curva del coeficiente de transformación de fase. Esta característica puede utilizarse para obtener la energía de activación y el prefactor asociados al coeficiente $k_{tf}(T)$ a partir de un gráfico del máximo de desorción como función de la temperatura del máximo.

En la figura 4.8 se comparan los espectros analíticos que surgen de la expresión aproximada 4.16 con los obtenidos mediante la resolución numérica de las ecuaciones 4.2 y 4.13.

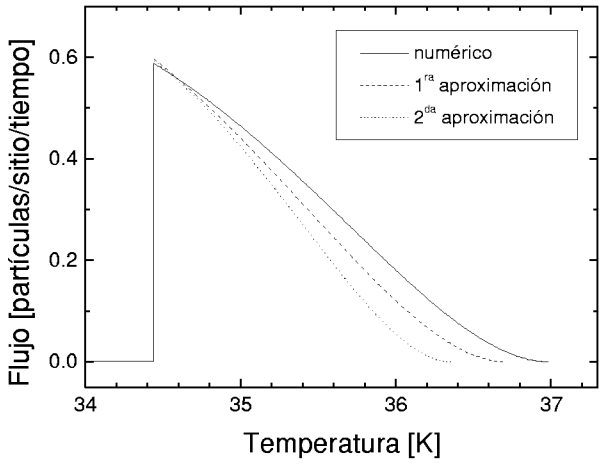


Figura 4.8 Comparación del espectro numérico con las dos aproximaciones analíticas para una cinética controlada por la difusión en la fase β. En línea de trazos se muestra la primera aproximación, en línea de puntos la segunda aproximación.

Se observa un acuerdo bastante bueno entre ambas descripciones. La aproximación es muy buena en los comienzos del pico principal y luego empeora a temperaturas mayores. Esto es así debido a que en la aproximación analítica se desprecia la contribución difusiva al movimiento de la interfase, responsable del retardo en su movimiento.

El haber despreciado la contribución difusiva también trae como consecuencia la discrepancia en las áreas de los picos. En efecto, la aproximación asume una concentración uniforme en la fase β que necesariamente tiene que ser $c_{\beta,eq}$ para que la transformación se produzca. De esta forma el espectro aproximado corresponde a una situación en la que en la fase β no se considera el hidrógeno disuelto por encima de $c_{\beta,eq}$. Es decir que el espectro aproximado tendrá a lo sumo área $c_{\beta,eq}$. A pesar de esto el ajuste de la zona cercana al máximo de desorción es excelente.

Se muestra también en la figura 4.8 una segunda aproximación. Esta aproximación consiste en despreciar sobre la primera aproximación la dependencia con temperatura del coeficiente de transformación de fase al resolver la ecuación de movimiento para la interfase. Esta aproximación está justificada cuando la transformación de fase es lo suficientemente rápida para que la desorción ocurra en unos pocos grados de temperatura de tal manera que la variación del coeficiente $k_{tf}(T)$ sea muy pequeña. De esta forma la integración del movimiento de la interfase es inmediata. Como se aprecia en la figura la aproximación tiene características similares a la primera aproximación: un muy buen ajuste en la zona del máximo de desorción y una subestimación del área total del espectro.

4.3.2 Desorción controlada por la transformación de fase $\beta \rightarrow \alpha$

Cuando la transformación $\beta \rightarrow \alpha$ es el proceso más lento que ocurre durante la desorción, el perfil de concentración en la muestra puede aproximarse por el esquema que se muestra en la figura 4.9.

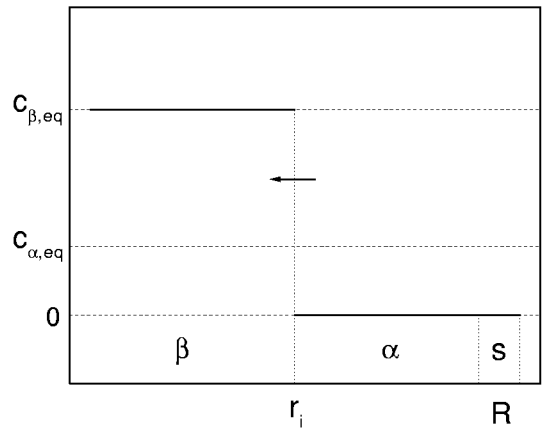


Figura 4.9 Perfil de concentración aproximado bajo condiciones de cinética de desorción controlada por la transformación de fase $\beta \rightarrow \alpha$.

Analíticamente las condiciones de cuasi-equilibrio para la evolución en la superficie y para el intercambio de partículas entre el interior y la superficie implican nuevamente

$$c_\alpha(R,t)=0 \tag{4.20}$$

y

$$c_s(t)=0. \tag{4.21}$$

Las condiciones de cuasi-equilibrio para la difusión en las fases α y β se traducen en concentraciones uniformes e iguales a cero en el caso de la fase α y e iguales al valor de equilibrio para la fase β ($c_{\beta,eq}$).

$$c_\alpha(r,t)=0, \tag{4.22}$$

$$c_\beta(r,t)= c_{\beta,eq.} \tag{4.23}$$

Teniendo todo esto en cuenta la condición de Stefan (Ec. 4.4) se simplifica obteniéndose:

$$\frac{dr_i}{dt} = -k_{ttf} l_{tf} . \tag{4.24}$$

La condición de cuasi-equilibrio hace que el flujo total desorbido sea igual al flujo total que atraviesa la interfase en la fase α. Esto implica para el flujo total:

$$\frac{dc}{dt} = -3k_{tf}(T) l_{tf} \frac{r_i^2(T)}{R^3} . \tag{4.25}$$

Nuevamente el espectro se encuentra determinado por el coeficiente de transformación de fase y la posición de la interfase. En este caso la posición de la interfase puede integrarse de manera analítica utilizando la condición de Stefan (resulta la misma ecuación que se obtuvo en la aproximación del caso limitado por la difusión en β). Se tiene:

$$r_i(T) = r_i(T_0) - \frac{k_{tf}^0 l_{tf} E_{tf}}{\alpha}\left[\Theta\left(\frac{E_{tf}}{T}\right) - \Theta\left(\frac{E_{tf}}{T_0}\right)\right]. \tag{4.26}$$

Por lo tanto, para el flujo total desorbido se obtiene:

$$\frac{dc}{dt}(T) = -\frac{3k_{tf} l_{tf} c_\beta^{eq}}{r_s^3}\left\{r_i(T_0) - \frac{k_{tf}^0 l_{tf} E_{tf}}{\alpha}\left[\Theta\left(\frac{E_{tf}}{T}\right) - \Theta\left(\frac{E_{tf}}{T_0}\right)\right]\right\}^2. \tag{4.27}$$

Dada la identidad de estas expresiones con las obtenidas en el caso de desorción limitada por la difusión en la fase β, las condiciones de máxima desorción y el flujo máximo en este caso coinciden con las halladas previamente (Ecs. 4.17 y 4.18).

La figura 4.10 muestra un conjunto de espectros obtenidos para distintas concentraciones iniciales de hidrógeno utilizando la expresión 4.27. Los espectros son suaves tanto en su flanco ascendente como en su flanco descendente, y la característica distintiva es la dependencia de la temperatura del máximo con la concentración inicial de hidrógeno. En el modelo D, el máximo de desorción no cambiaba en ubicación con el cambio de la concentración inicial, en el modelo R a medida que la concentración inicial era menor el máximo se desplazaba hacia temperaturas mayores, en este caso, a medida que la concentración inicial es más chica el máximo se desplaza a temperaturas menores. Esta característica distintiva permitiría, en principio, identificar el mecanismo limitante para la desorción.

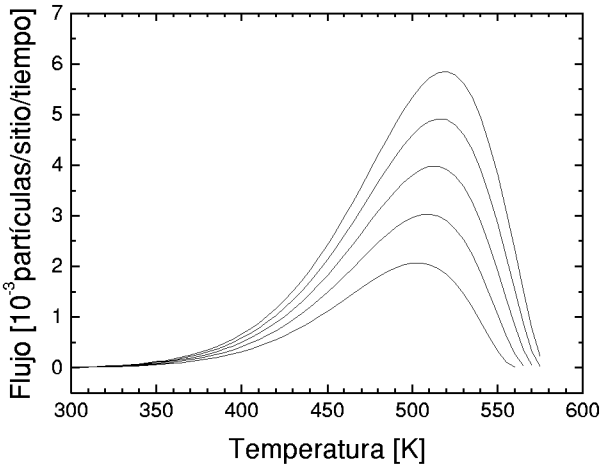


Figura 4.10 Espectros numéricos correspondientes al caso de una cinética controlada por la transformación de fase $\beta \rightarrow \alpha$ para distintas concentraciones iniciales.

En la figura 4.11 se muestra la dependencia de la temperatura del máximo con c_0.

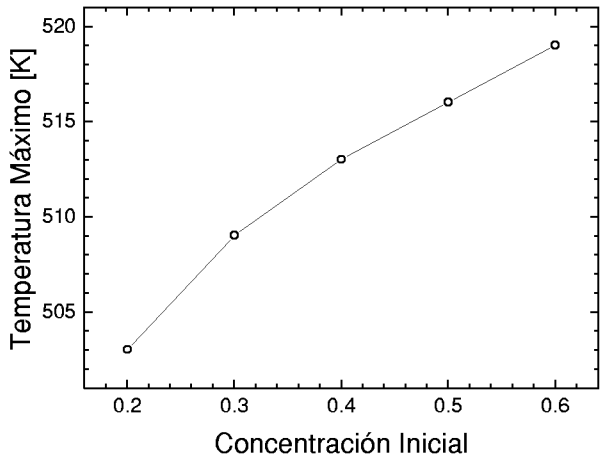


Figura 4.11 Variación de la temperatura de máxima desorción con la concentración inicial de hidrógeno en espectros correspondientes a una cinética controlada por la transformación de fase $\beta \rightarrow \alpha$.

4.3.3 Desorción controlada por difusión en la fase α

Cuando la difusión en la fase α es el proceso más lento que ocurre durante la desorción, el perfil de concentración en la muestra puede aproximarse por el esquema de la figura 4.12.

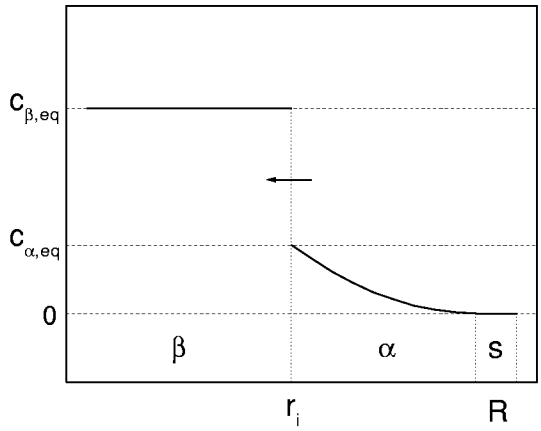


Figura 4.12 Perfil de concentración aproximado bajo condiciones de cinética controlada por difusión en la fase α.

Analíticamente las condiciones de cuasi-equilibrio para la evolución en la superficie y para el intercambio de partículas entre la superficie y el borde exterior de la fase α resultan:

$$c_\alpha(R,t)=0 \tag{4.28}$$

y

$$c_s(t)=0. \tag{4.29}$$

La condición de cuasi-equilibrio para la difusión en la fase β se traduce en una concentración uniforme e igual a la concentración de equilibrio ($c_{\beta,eq}$).

$$c_\beta(r,t) = c_{\beta,eq}. \tag{4.30}$$

La evolución queda determinada por las ecuaciones de difusión (Ec. 4.3) junto con la condición de contorno (Ec. 4.3b) y la condición en el borde de la muestra (Ec. 4.28).

$$\begin{cases} \dfrac{\partial c_\alpha}{\partial t} = D_\alpha(T)\nabla^2 c_\alpha & \text{(a)} \\ D_\alpha(T)\left.\dfrac{\partial c_\alpha}{\partial r}\right|_{r_i} = -k_{tf}(T) l_{tf} c_{\beta,eq}\left(\dfrac{c_{\alpha,eq} - c_\alpha(r_i)}{c_{\alpha,eq}}\right) & \text{(b)} \\ c_\alpha(R,t) = 0 & \text{(c)} \end{cases} \tag{4.31}$$

La condición de Stefan queda:

$$\frac{dr_i}{dt}\left[c_\beta^{eq} - c_\alpha(r_i)\right] = D_\alpha \left.\frac{\partial c_\alpha}{\partial r}\right|_{r_i}. \tag{4.32}$$

Es posible realizar una aproximación que permite obtener resultados cerrados en este caso de cinética controlada por la difusión en la fase α. La aproximación se basa por un lado en suponer que la transformación de fase es lo suficientemente rápida para establecer una concentración en la interfase igual a la concentración de equilibrio $c_{\alpha,eq}$ y por otro lado en suponer que el movimiento de la interfase es más lento que el movimiento difusivo de los átomos de hidrógeno disueltos en la fase α. La primera aproximación permite simplificar la condición de contorno (Ec. 4.31b). La segunda aproximación permite utilizar la solución estacionaria de la ecuación de difusión (Ec 4.31a) bajo la condición de contorno (Ec. 4.28) y la nueva condición de contorno

$$c_\alpha(r_i,t) = c_{\alpha,eq}. \tag{4.33}$$

Utilizando estas aproximaciones la solución para la concentración en la fase α resulta

$$c_\alpha(r) = c_\alpha^{eq} \frac{r_i}{r_s - r_i}\frac{r_s - r}{r}, \tag{4.34}$$

y el flujo total desorbido es:

$$\frac{dc}{dt}(T) = -\frac{3 r_i(T)}{r_s^2\left[r_s - r_i(T)\right]} D_\alpha(T). \tag{4.35}$$

En este caso el flujo depende del coeficiente de difusión en la fase α y de la posición de la interfase. Esta última cantidad puede obtenerse integrando la condición de Stefan (Ec. 4.32) considerando la condición de contorno (Ec. 4.33) y la solución estacionaria para la concentración. Resulta una expresión implícita para r_i de la cual se extrae numéricamente la única raíz que tiene sentido físico.

$$\frac{r_i^2}{r_s}\left(\frac{r_s}{2}-\frac{r_i}{3}\right)-\frac{r_{i,0}^2}{r_s}\left(\frac{r_s}{2}-\frac{r_{i,0}}{3}\right)=-\frac{D_\alpha^0 E_{dif,\alpha}}{c_\beta^{eq}-c_\alpha^{eq}}\left[\Theta\left(\frac{E_{tf}}{T}\right)-\Theta\left(\frac{E_{tf}}{T_0}\right)\right]. \qquad (4.36)$$

Además de esta solución analítica aproximada se realizaron resoluciones numéricas de las ecuaciones 4.31 y 4.32 mediante un algoritmo por diferencias finitas.

La figura 4.13 muestra un conjunto de espectros obtenidos para distintas concentraciones iniciales de hidrógeno mediante la resolución numérica de las ecuaciones 4.31 y 4.32.

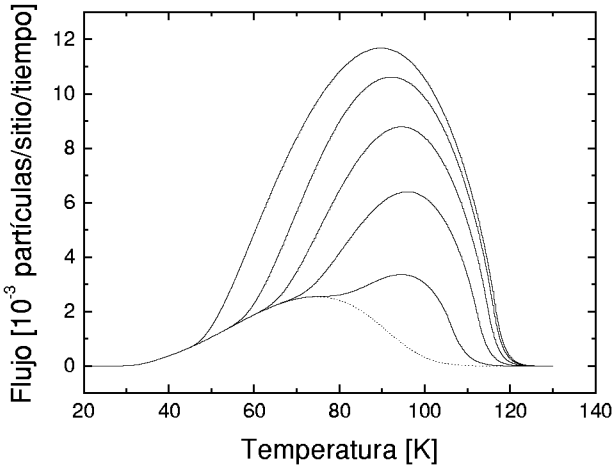


Figura 4.13 Espectros numéricos correspondientes a una cinética controlada por la difusión en la fase α para distintas concentraciones iniciales. Los espectros con línea llena corresponden a concentraciones iniciales mayores a $c_{\alpha,eq}$, mientras que el espectro con línea punteada corresponde a $c_0=c_{\alpha,eq}$.

Todos los espectros con línea llena tienen concentraciones iniciales que sitúan al sistema en el campo de dos fases; el espectro con línea de puntos corresponde al sistema con una concentración inicial $c_0=c_{\alpha,eq}$ (fase α pura). Se observa que los espectros coinciden en su flanco inicial hasta una cierta temperatura dando origen a un hombro de baja intensidad y luego se apartan para formar el pico principal. La línea de coincidencia es la línea ascendente del único pico que se observa cuando $c_0=c_{\alpha,eq}$. La interpretación que proponemos de la estructura del espectro es la siguiente. Cuando inicialmente el sistema se encuentra en la región de coexistencia de fases se tiene en la muestra una "cáscara" exterior con concentración $c_{\alpha,eq}$ y un núcleo interior con concentración $c_{\beta,eq}$. Apenas comienza el espectro, empiezan a desorber solamente las partículas de la fase α que llegan a la superficie por difusión (los átomos de hidrógeno contenidos en la región β no pueden moverse porque la interfase todavía no se mueve). Esta contribución da origen al hombro en el que coinciden todos los espectros. Una vez que la variación de la concentración en la fase α llega a la interfase, el flujo desorbido se incrementa por la contribución de las partículas de la fase β (interfase móvil). Esta contribución da origen al pico principal de desorción. A favor de esta interpretación del espectro tenemos por un lado el espectro de línea de puntos que coincide con los hombros (solamente fase α, no hay contribución por movimiento de la interfase) y tenemos por otro lado los resultados que se obtienen a partir de la aproximación que utiliza la solución estacionaria para la difusión en la fase α (Ecs. 4.35 y 4.36). La comparación entre un espectro numérico y uno obtenido mediante la aproximación descripta anteriormente se muestra en la figura 4.14.

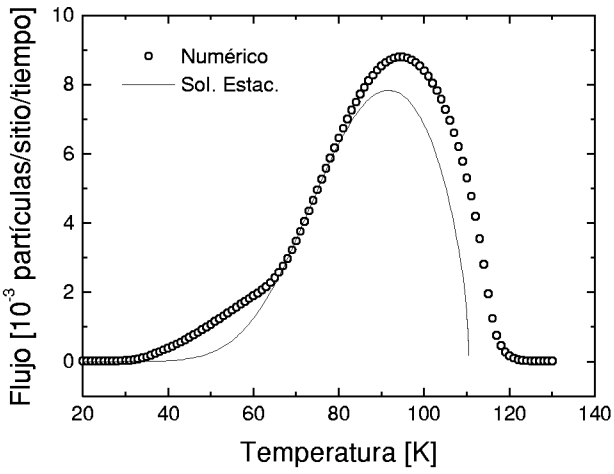


Figura 4.14 Comparación de un espectro numérico con un espectro analítico (solución estacionaria para la difusión en α) para el caso de una cinética controlada por la difusión en la fase α.

En esta figura se ve que la aproximación produce un único pico sin hombro que aproxima bastante bien al pico principal del espectro numérico. La ausencia del hombro se debe a que la solución estacionaria no incluye un período de desorción en el cual solamente hay desorción de partículas en la fase α ya que desde el comienzo hay movimiento de la interfase. Otro rasgo interesante es que el espectro aproximado tiene un área menor al espectro numérico. Esto ocurre porque no es posible representar el estado inicial del sistema apropiadamente con la solución aproximada (la solución estacionaria impide tener una concentración inicial uniforme e igual a $c_{\alpha,eq}$ en la región en fase α). Es decir que la solución aproximada subestima el área del espectro.

Resulta de interés analizar la dependencia de la temperatura del máximo con la concentración inicial. Esta cantidad presenta una variación diferente a las observadas hasta ahora. En este caso los espectros que se obtienen al incrementar la concentración inicial presentan temperaturas de máximo que comienzan desplazándose hacia temperaturas mayores y luego se desplazan hacia temperaturas menores. Este comportamiento se ilustra en la figura 4.15 para los espectros numéricos y los aproximados.

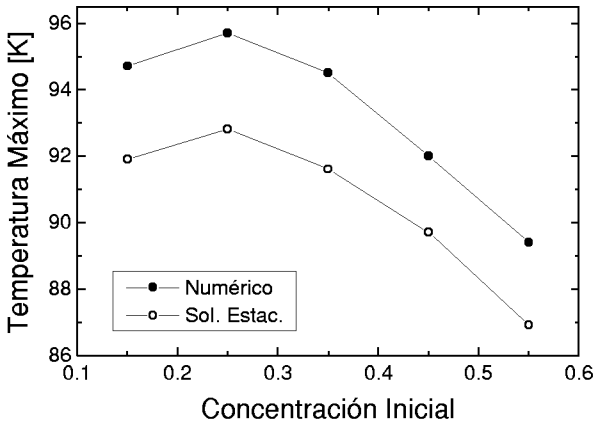


Figura 4.15 Variación de la temperatura de máxima desorción con la concentración inicial de hidrógeno en espectros correspondientes a una cinética controlada por la difusión en la fase α.

Este rasgo permitiría distinguir una cinética controlada por la difusión en la fase α y se observa tanto en la solución numérica como en la solución analítica aproximada.
Para utilizar la solución estacionaria de la ecuación de difusión en la aproximación analítica habíamos supuesto que la interfase se movía mucho más lentamente que las partículas que difunden. Es posible verificar esta suposición de manera autoconsistente utilizando la solución estacionaria. La velocidad de la interfase puede obtenerse utilizando la condición de Stefan (Ec. 4.32) y las expresiones 4.33 y 4.34. Se tiene:

$$\frac{dr_i}{dt} = \frac{r_s}{r_s - r_i} \frac{c_{\alpha,eq}}{c_{\beta,eq} - c_{\alpha,eq}} \frac{D_\alpha}{r_i}. \qquad (4.37)$$

En esta expresión el miembro de la izquierda representa la velocidad de la interfase, mientras que el último factor del miembro de la derecha es proporcional a la velocidad de difusión en la fase α. Los factores que vinculan ambas velocidades son el primero y el segundo del miembro de la derecha. El primer factor es menor a 2 cuando la posición de la interfase es menor a $r_s/2$ mientras que el segundo factor es mucho menor a 1 ($c_{\alpha,eq} << c_{\beta,eq}$). Verificamos entonces que la aproximación es buena cuando la interfase se encuentra en posiciones menores a la mitad del tamaño de la muestra.

4.3.4 Desorción controlada por la transferencia de partículas entre el interior y la superficie

Cuando la transferencia de partículas desde el interior hacia la superficie es el proceso más lento durante la desorción, el perfil de concentración en la muestra puede aproximarse por el esquema de la figura 4.16.

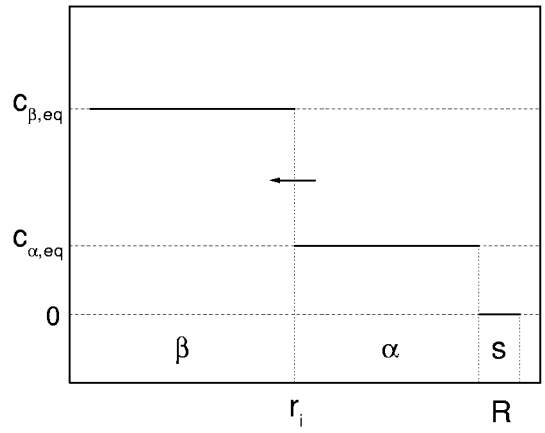


Figura 4.16 Perfil de concentración aproximado bajo condiciones de cinética controlada por la transferencia de partículas desde el interior hacia la superficie de la muestra.

Analíticamente la condición de cuasi-equilibrio para la difusión en el interior impone

$$c_\alpha(r,t) = c_{\alpha,eq} \qquad (4.38)$$

y

$$c_\beta(r,t) = c_{\beta,eq}\,. \qquad (4.39)$$

Mientras que en la superficie se tiene

$$0 = k_{\rightarrow}(T) l_c c_{\alpha}^{eq} \left[1 - c_s\right] - k_{\leftarrow}(T) l_c c_s \left[1 - c_{\alpha}^{eq}\right] - k_s(T) c_s^2 . \tag{4.40}$$

Considerando que $k_{\rightarrow}(T)$ es mucho menor a $k_{\leftarrow}(T)$ y $k_s(T)$ (mecanismo limitante), la ecuación 4.40 puede escribirse como:

$$0 = k_{\leftarrow}(T) l_c c_s \left[1 - c_{\alpha}^{eq}\right] + k_s(T) c_s^2 , \tag{4.41}$$

de la que resulta

$$c_s(t)=0. \tag{4.42}$$

El flujo total desorbido es el flujo transferido desde el interior hacia la superficie:

$$\frac{dc}{dt}(T) = -\frac{3}{r_s} l_c c_{\alpha,eq} k_{\rightarrow}(T) , \tag{4.43}$$

que depende de la temperatura exclusivamente a través del coeficiente de transferencia desde el interior hacia la superficie $k_{\rightarrow}(T)$.

La condición de máxima desorción en este caso se obtiene imponiendo la condición que el área bajo el espectro de desorción corresponda a la concentración inicial en la muestra. De esa condición, despreciando el término $\Theta(E_{\rightarrow}/T_0)$ y usando el desarrollo asintótico para la función Θ se obtiene:

$$\frac{\gamma c_{\alpha,eq} k_{\rightarrow}^{0} T_m^2}{\alpha c_0 E_{\rightarrow}} = \exp\left(\frac{E_{\rightarrow}}{T_m}\right). \tag{4.44}$$

Mientras que para el flujo máximo se obtiene:

$$\left.\frac{dc}{dT}\right|_{T_m} = -\frac{c_0 \alpha E_{\rightarrow}}{T_m^2} . \tag{4.45}$$

La expresión 4.43 es característica de los procesos de desorción que se conocen en la literatura como procesos de desorción de orden cero, ya que no dependen de la concentración de partículas en la muestra. Su característica más saliente es que independientemente de la concentración inicial el pico de desorción comienza a una temperatura fija, se desarrolla con una dependencia en temperatura tipo Arrhenius y finaliza abruptamente cuando se acaban las partículas en la muestra, o en este caso, cuando la fase β transforma completamente a la solución sólida.

La figura 4.17 muestra un conjunto de espectros obtenidos de acuerdo con la expresión 4.43.

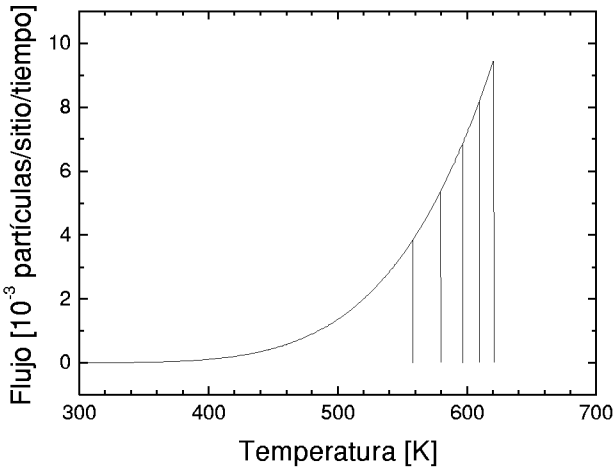


Figura 4.17 Espectros analíticos correspondientes a una cinética controlada por la transferencia de partículas desde el interior hacia la superficie de la muestra para distintas concentraciones iniciales.

Se observan las características comentadas previamente, los espectros coinciden en su flanco inicial y caen abruptamente al terminarse las partículas que desorben.
Este tipo de espectros tiene la propiedad que a partir de un gráfico del logaritmo del flujo como función de la recíproca de la temperatura la parte ascendente del pico aparece como una línea recta. La pendiente de esta recta es la energía de activación asociada a la constante de reacción y la ordenada al origen incluye el valor del prefactor. Esta propiedad permite obtener los parámetros cinéticos del sistema de una manera sencilla y confiable.

4.3.5 Desorción controlada por la recombinación en la superficie

Cuando la recombinación de dos átomos de hidrógeno en la superficie es el proceso más lento durante la desorción, el perfil de concentración en la muestra puede aproximarse por el esquema de la figura 4.18.

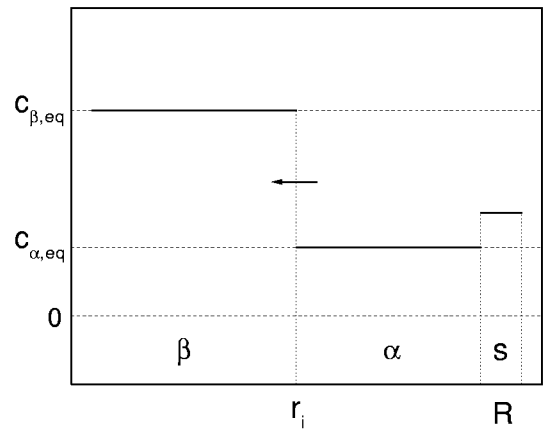


Figura 4.18 Perfil de concentración aproximado bajo condiciones de cinética controlada por la recombinación de dos átomos de hidrógeno en la superficie de la muestra.

Analíticamente las condiciones de cuasi-equilibrio para la difusión en el interior resultan:

$$c_\alpha(r)=c_{\alpha,eq} \qquad (4.46)$$

y

$$c_\beta(r)=c_{\beta,eq}, \tag{4.47}$$

y para el intercambio de átomos entre el interior y la superficie se tiene:

$$0 = k_{\rightarrow} l_c c_\alpha^{eq}\left[1 - c_s\right] - k_{\leftarrow} l_c c_s\left[1 - c_\alpha^{eq}\right]. \tag{4.48}$$

La expresión 4.48 permite obtener la concentración en la superficie como función de la temperatura y la concentración de equilibrio en la fase α. Esta resulta:

$$c_s = \frac{k_{\rightarrow}}{k_{\leftarrow} + \left(k_{\rightarrow} - k_{\leftarrow}\right)c_\alpha^{eq}} c_\alpha^{eq} \approx \frac{k_{\rightarrow}}{k_{\leftarrow}} c_\alpha^{eq}. \tag{4.49}$$

Utilizando esta expresión el flujo desorbido de la muestra resulta:

$$\frac{dc}{dt}(T) = -\frac{3}{r_s} l_c k_s \left[\frac{k_{\rightarrow}}{k_{\leftarrow} + \left(k_{\rightarrow} - k_{\leftarrow}\right)c_{\alpha,eq}}\right]^2 c_{\alpha,eq}^2 \approx -\frac{3}{r_s} l_c k_s \left(\frac{k_{\rightarrow}}{k_{\leftarrow}}\right)^2 c_{\alpha,eq}^2. \tag{4.50}$$

Esta última expresión puede escribirse considerando una constante de reacción efectiva definida como:

$$k_{ef}(T) = k_s(T)\left(\frac{k_{\rightarrow}(T)}{k_{\leftarrow}(T)}\right)^2 = k_{ef}^0 \exp\left(-\frac{E_{ef}}{T}\right). \tag{4.51}$$

Donde la energía de activación cumple

$$E_{ef} = E_s + 2E_{\rightarrow} - 2E_{\leftarrow}. \tag{4.52}$$

Así se tiene

$$\frac{dc}{dt}(T) \approx -\frac{3}{r_s} l_c c_{\alpha,eq}^2 k_{ef}(T) \tag{4.53}$$

De esta forma es claro que la dependencia con temperatura del espectro aparece únicamente a través de la constante de reacción efectiva.

La condición de máxima desorción y el flujo máximo, de manera similar a las expresiones 4.44 y 4.45, resultan:

$$\frac{\gamma c_{\alpha,eq}^2 k_{ef}^0 T_m^2}{\alpha c_0 E_{ef}} = \exp\left(\frac{E_{ef}}{T_m}\right) \tag{4.54}$$

y

$$\left.\frac{dc}{dT}\right|_{T_m} = -\frac{c_0 \alpha E_{ef}}{T_m^2} . \qquad (4.55)$$

Así tenemos una vez más un espectro compuesto de un pico de desorción de orden cero. Como en el caso anterior los picos presentan un flanco ascendente coincidente y un flanco descendente abrupto. En este caso la energía de activación aparente que podría obtenerse del gráfico logarítmico del flujo como función de la recíproca de la temperatura corresponde a la combinación de la energía de desorción y las energías involucradas en la transferencia de partículas entre la superficie y el interior del material.

4.4 Restricción del modelo a una sola fase

Analizamos ahora qué ocurre con el modelo propuesto al restringirlo a un sistema MH con una sola fase termodinámica. En este caso las ecuaciones del modelo son:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial c_v}{\partial t} = D(T)\nabla^2 c_v & \text{(a)} \\ \left.\dfrac{\partial c_v}{\partial r}\right|_{r=0} = 0 & \text{(b)} \\ D(T)\left.\dfrac{\partial c_v}{\partial r}\right|_R = -k_{\rightarrow}(T) l_c c_v(R)\left[1-c_s\right] + k_{\leftarrow}(T) l_c c_s\left[1-c_v(R)\right] & \text{(c)} \end{cases} \qquad (4.56)$$

para la difusión en el interior del material y

$$\frac{dc_s}{dt} = k_{\rightarrow}(T) l_c c_v(R)\left[1-c_s\right] - k_{\leftarrow}(T) l_c c_s\left[1-c_v(R)\right] - k_s(T) c_s^2 \qquad (4.57)$$

para la concentración en la superficie.

Esta restricción del modelo es más general que el modelo RD presentado en el capítulo 2 y coincide con el modelo propuesto por Mavrikakis et al. [Mav96a, b y c].
Resulta interesante analizar los límites de este modelo al considerar la difusión en el interior y la recombinación en la superficie como mecanismos limitantes para la desorción.

En el primer caso las condiciones de cuasi-equilibrio para la transferencia de partículas entre el interior y la superficie (Ec. 4.56c), y la condición de cuasi-equilibrio en la superficie (Ec. 4.57) se traducen en:

$$c_v(R,t)=0 \qquad (4.58)$$

y

$$c_s(t)=0. \qquad (4.59)$$

Es decir que el problema se reduce a un problema de difusión con una condición de contorno absorbente en la superficie. Este es el modelo D presentado previamente.

En el segundo caso, cinética controlada por la recombinación en la superficie, la condición de cuasi-equilibrio para la difusión se traduce en una concentración uniforme en todo el interior. Esta concentración uniforme está determinada por la concentración en la

superficie a partir de la condición de cuasi-equilibrio para la transferencia de partículas entre el interior y la superficie (Ec. 4.56c). Resulta:

$$c_v = \frac{k_{\leftarrow}}{k_{\rightarrow} + (k_{\leftarrow} - k_{\rightarrow})c_s} c_s \approx \frac{k_{\leftarrow}}{k_{\rightarrow}} c_s . \tag{4.60}$$

Teniendo en cuenta la relación 4.60 y que la concentración promedio en este caso (concentración uniforme en el interior) verifica:

$$c = c_v + \frac{3l_c}{R} c_s , \tag{4.61}$$

la expresión para el flujo promedio desorbido queda:

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{3l_c}{R} k_s(T) \frac{1}{\left[\frac{k_{\leftarrow}}{k_{\rightarrow} + (k_{\leftarrow} - k_{\rightarrow})c_s} + \frac{3l_c}{R}\right]^2} c^2 \tag{4.62}$$

$$\approx -\frac{3l_c}{R} k_s(T) \left[\frac{k_{\rightarrow}(T)}{k_{\leftarrow}(T)}\right]^2 c^2 .$$

Esta relación puede escribirse teniendo en cuenta la expresión 4.52 como:

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{3l_c}{R} k_{ef}(T) c^2 . \tag{4.63}$$

Esta expresión es similar a la ecuación del modelo R con una constante de reacción efectiva que involucra a las constantes de transferencia entre la superficie y el interior (la cantidad $3l_c/R$ es la relación superficie/volumen para la esfera). La expresión 4.63 también coincide con la ecuación del trabajo de Davenport [Dav82, Pic79, Pic81], válida para pequeñas concentraciones de hidrógeno. Si consideramos $k_{\leftarrow} = k_{\rightarrow}$ (como se asume en el modelo RD) se obtiene exactamente el modelo R.

A partir de esta restricción del modelo completo al caso de un sistema evolucionando en una única fase es posible analizar un tercer caso de mecanismo limitante diferente de los dos anteriores y no tratado con el modelo RD. Se trata del caso en el cual la cinética de desorción está controlada por la transferencia de partículas del interior hacia la superficie.

En este caso, la condición de cuasi-equilibrio en el interior impone nuevamente una concentración uniforme y la condición de cuasi-equilibrio en la superficie (suponiendo $k_{\rightarrow}(T)$ mucho menor a $k_{\leftarrow}(T)$ y $k_s(T)$, mecanismo limitante) resulta en una concentración nula en la superficie

$$c_s(t) = 0. \tag{4.64}$$

Teniendo en cuenta todo esto el flujo total desorbido queda:

$$\frac{dc}{dt}(T) = -\frac{3}{r_s} l_c c_v(t) k_{\rightarrow}(T) . \tag{4.65}$$

Considerando que en este caso el flujo promedio cumple:

$$c = c_v , \tag{4.66}$$

se tiene:

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{3}{r_s} l_c k_{\rightarrow}(T) c . \tag{4.67}$$

Es decir una expresión similar al modelo R, pero con una dependencia lineal de la concentración (orden 1).

Los espectros de desorción correspondientes a esta ecuación son muy similares a los obtenidos con el modelo D. De hecho, el proceso no es muy diferente de un proceso difusivo, solamente las energías involucradas son diferentes. Al ser un proceso de una partícula la temperatura del máximo no depende de la concentración inicial por lo que esa característica no puede utilizarse para discriminar un proceso cinéticamente controlado por la difusión en el interior de un proceso controlado por la transferencia de partículas desde el interior hacia la superficie. La diferencia entre ambos procesos es la dependencia con el tamaño de la muestra. En el caso del modelo D el flujo desorbido depende del tamaño de la muestra como la inversa del cuadrado del radio, mientras que en el caso de una cinética controlada por la transferencia desde el interior hacia la superficie la dependencia del flujo con el tamaño solamente aparece a través de la relación superficie/volumen de la muestra. De esta manera, analizando dos espectros correspondientes a distintos tamaños de muestra sería posible discriminar entre uno de los dos procesos de primer orden.

4.5 Conclusiones

Se presentó un modelo que permite analizar procesos de desorción mediante TDS para sistemas MH que evolucionan en un campo con dos fases termodinámicas distintas. El modelo incluye la consideración de procesos difusivos en cada una de las fases termodinámicas, transformación del sistema de una fase a otra, intercambio de partículas entre el interior y la superficie de la muestra, y desorción con recombinación de dos átomos de hidrógeno en la superficie de la muestra.

El modelo propuesto se utilizó para derivar diferentes aproximaciones válidas cuando la cinética de desorción se encuentra limitada por los distintos procesos cinéticos involucrados.

Cada aproximación derivada permitió encontrar una característica distintiva en los espectros obtenidos que caracteriza al proceso limitante. En particular, la dependencia con la concentración inicial de hidrógeno de la ubicación en temperatura del máximo de desorción, cantidad empleada con el modelo RD para discriminar los casos de cinética controlada por el interior o por la superficie, surge también en este caso como característica valiosa para este propósito. La tabla 4.1 resume el comportamiento de la temperatura del máximo a medida que se incrementa la concentración inicial junto con las características más importantes de los espectros relacionadas con la determinación de mecanismos limitantes.

Cantidad de fases	Mecanismo limitante	Desplazamiento del máximo con el aumento de la concentración inicial	Otras características
1	Difusión en el interior	No se produce	Flujo proporcional a la inversa del cuadrado del tamaño de la muestra
1	Transferencia interior superficie	No se produce	Flujo proporcional a la relación superficie/volumen
1	Recombinación en la superficie	Hacia temperaturas menores	
2	Difusión en fase α	Hacia temperaturas mayores primero y menores luego	
2	Difusión en fase β	Hacia temperaturas mayores	Flanco inicial abrupto
2	Transformación de fase	Hacia temperaturas mayores	Flancos inicial y final suaves
2	Transferencia interior superficie	Hacia temperaturas mayores	Flanco inicial coincidente, flanco final abrupto
2	Recombinación en la superficie	Hacia temperaturas mayores	Flanco inicial coincidente, flanco final abrupto

Tabla 4.1 Variación de la temperatura del máximo con la concentración inicial de hidrógeno y características principales de los espectros analizados.

Las aproximaciones obtenidas en cada caso permiten, además de determinar el mecanismo limitante, extraer información relevante desde el punto de vista cinético, en particular, energías de activación y prefactores asociados a las constantes cinéticas del caso.

La restricción del modelo propuesto al caso de un sistema MH con una única fase termodinámica coincide con el modelo de Mavrikakis et al. [Mav96a, b y c] y, en los límites de desorción controlada por difusión en el interior o por recombinación en la superficie, coincide con los modelos R y D presentados previamente. En el caso general en el que la evolución se produce en un sistema con dos fases termodinámicas, cuando la cinética se encuentra controlada por la transformación de fase, el resultado coincide con el modelo propuesto por Han et al. [Han87], y cuando el mecanismo limitante es la transferencia de partículas desde el interior hacia la superficie o la recombinación de dos átomos, el modelo concuerda con el formalismo de Pick y Davenport [Dav82, Pic79, Pic81].

Referencias

[Ale78] G. Alefeld and J. Völkl (Ed.) *Hydrogen in Metals I and II* (Topics in Applied Physics, vols. 28 and 29), Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1978.

[Car59] H. S. Carslaw and J. C. Jaeger. *Conduction of Heat in Solids*, Clarendon Press, Oxford, 1959.

[Cra84] J. Crank. *Free and Moving Boundary Problems*, Clarendon Press, Oxford, 1984.

[Dav82] J. W. Davenport, G. J. Dienes and R. A. Johnson. *Phys. Rev. B* **25** 2165 (1982).

[Fuk93] Y. Fukai. *The Metal-Hydrogen System*, Springer-Verlag, Berlín, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, Budapest, 1993.

[Han87] J. S. Han, M. Pezat and J. Young Lee. *J. Less-Common Met.* **130** 395 (1987).

[Lev62] O. Levenspiel. *Chemical Reaction Engineering*, Wiley, New York, 1962.

[Mav96a] M. Mavrikakis, J. W. Schwank and J. L. Gland. *J. Chem. Phys.* **105** 8398 (1996).

[Mav96b] M. Mavrikakis, J. W. Schwank and J. L. Gland. *Surf. Sci.* **355** L385 (1996).

[Mav96c] M. Mavrikakis, J. W. Schwank and J. L. Gland. *J. Phys. Chem.* **100** 11389 (1996).

[Pic79] M. A. Pick, J. W. Davenport, M. Strongin and G. J. Dienes. *Phys. Rev. Lett.* **43** 286 (1979).

[Pic81] M. A. Pick. *Phys. Rev. B* **24** 4287 (1981).

[Sch92] L. Schlapbach (Ed.) *Hydrogen in Intermetallic Compounds I and II* (Topics in Applied Physics, vols. 63 and 67), Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1992.

[Ste84] A. Stern, A. Resnik and D. Shaltiel. *J. Phys. F: Met. Phys.* **14** 1625 (1984).

[Wip97] H. Wipf (Ed.) *Hydrogen In Metals III* (Topics in Applied Physics, vol. 73), Springer, Berlín, Heidelberg, New York, 1997.

Capítulo 5

El Equipo experimental

En este capítulo se realiza una descripción del equipo experimental original diseñado y construido en el laboratorio para medir espectros de TDS. Se describen sus características principales, sus componentes, el rango de operación, y la sensibilidad y precisión que se logran en las mediciones.

5.1 La técnica

Un experimento de TDS en un sistema MH consiste esencialmente en medir el flujo de hidrógeno desorbido de una muestra (previamente cargada con el gas) como función de la temperatura del sistema. La desorción se produce en vacío, estimulada por el aumento monótono y controlado de la temperatura de la muestra (usualmente lineal con el tiempo). Pueden distinguirse tres etapas principales en un experimento típico:

1) **Carga**. Consiste en la incorporación de hidrógeno al material de interés. Para ello se coloca al material en el reactor o cámara, bajo una atmósfera de hidrógeno, a una presión y una temperatura tales que permitan efectuar la carga hasta la concentración deseada.
2) **Preparación**. Se enfría la muestra hasta temperaturas lo suficientemente bajas para minimizar la desorción que pudiera ocurrir al evacuar la cámara. Luego, se evacúa la cámara.
3) **Desorción**. Se calienta la muestra según el programa térmico elegido y se mide el flujo de hidrógeno desorbido (ϕ) como función de la temperatura (T). La curva ϕ vs. T es un espectro de TDS.

Los puntos más delicados del experimento son el calentamiento controlado de la muestra durante la desorción y la medición precisa del flujo desorbido. Además de estos puntos clave, deben minimizarse posibles inconvenientes que dificultan el análisis de los resultados. Entre estos deben considerarse la reabsorción de gas en la muestra, la contaminación de la muestra por presencia de impurezas o la aparición de picos instrumentales.

El calentamiento de la muestra debe hacerse de manera monótona, uniforme y controlada. Hay principalmente dos formas de calentar la muestra: por efecto Joule directo, es decir, haciendo circular corriente por la misma muestra, o por contacto térmico con un foco caliente. La primera opción es la más utilizada en los equipos de TDS empleados en física de superficies [Pet72, Kin75, Chr91]. Su principal ventaja es la posibilidad de obtener rampas de calentamiento muy rápidas (~6 K/seg.). La segunda opción limita la velocidad de calentamiento pero es mucho más versátil, ya que permite realizar mediciones sobre una amplia gama de muestras como polvos, láminas y alambres. Esta última opción es la utilizada en nuestro equipo.

La implementación de un programa de calentamiento estable y con buena linealidad es importante para la obtención de espectros confiables de TDS. Variaciones en la velocidad de calentamiento pueden llegar a producir cambios en la pendiente de los picos que pueden

confundirse con procesos cinéticos genuinos. El principal efecto que dificulta la implementación de programas de calentamiento estables es la desorción del gas de la muestra. Por un lado los cambios de concentración en la muestra pueden inducir transformaciones de fase en el sistema que están acompañadas de importantes intercambios de calor. Este calor debe ser provisto por el sistema de calefacción de manera de evitar aumentos o caídas bruscas en la velocidad de calentamiento. Por otro lado, si la velocidad de evacuación del sistema no es lo suficientemente rápida, la acumulación de gas en el reactor produce pérdidas térmicas por convección que también deben ser compensadas por el sistema de calefacción.

La medición del flujo desorbido, en los equipos más sofisticados (en el área de la física de superficies), se realiza utilizando espectrómetros de masa. Este tipo de equipamiento tiene como ventajas su precisión y sensibilidad y la posibilidad de identificar diferentes especies químicas. Sin embargo, su alto costo económico y la posibilidad de saturar el detector debido a los flujos importantes que se obtienen al estudiar la desorción por descomposición de un hidruro no lo hacen muy apropiado para los sistemas MH. Una segunda opción, utilizada con frecuencia para análisis de sistemas MH, consiste en determinar el flujo a partir de mediciones de presión en la cámara [Ste84, Chr91, Min92]. Esta última alternativa incluye la posibilidad de realizar el experimento bajo condiciones de vacío estático o dinámico. Esta opción es mucho más económica que la primera, pero de menor precisión, ya que involucra una serie de hipótesis sobre el sistema de vacío. Además, en el caso de realizar el experimento bajo condiciones de vacío estático, puede inducir a errores originados en la reabsorción de partículas del gas sobre la muestra. En este trabajo incorporamos una novedosa opción que emplea un medidor comercial de flujo por transporte de calor. Esta opción es a la vez económica, sencilla y precisa.

5.2 El equipo

El equipo que se describe a continuación fue diseñado y construido para el desarrollo de este trabajo [Cas00]. La mayoría de sus componentes (exceptuando las válvulas, el calefactor y los sensores de presión, temperatura y flujo) fueron realizados en el taller del edificio de Ciencia de Materiales y en el taller de Electromecánica del Centro Atómico Bariloche. Luego de una descripción general se detallan las características de sus componentes principales.

5.2.1 Esquema general

El montaje del equipo se realizó en un banco de ensayos para sistemas MH con el que se cuenta en nuestro laboratorio [Mey96, Rod00] (Fig. 5.1). Además del equipo de TDS, en este banco se cuenta con:

1. Un equipo volumétrico para medir isotermas de absorción y desorción (curvas pcT) y curvas de cinética de absorción y desorción a temperatura constante.
2. Un equipo ciclador que permite determinar los cambios en las propiedades termodinámicas de un sistema MH inducidos por la repetición de ciclos de absorción y desorción de hidrógeno.

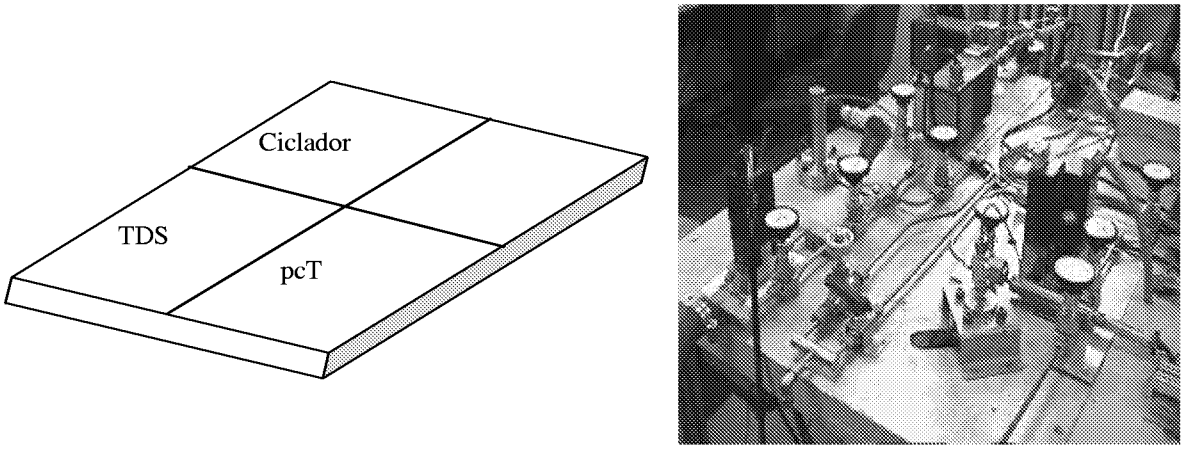


Figura 5.1 Esquema y fotografía del banco de ensayos para sistemas MH.

El esquema del equipo de TDS se muestra en la figura 5.2. Los círculos con las letras ϕ, T y p representan, respectivamente, a los medidores de flujo, temperatura, y presión. Dentro del reactor se ubica el calefactor (h) y la muestra (s). V es el sistema de vacío, H2 el tubo depósito de hidrógeno y PC la computadora personal que se utiliza para adquisición de datos y control.

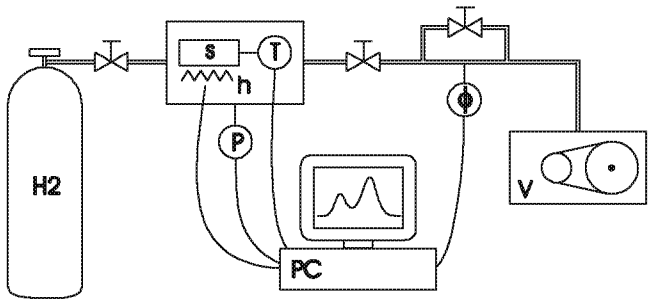


Figura 5.2 Esquema del equipo experimental.

Las características principales del equipo son las siguientes:

- Cámara de alta presión (reactor) para alojar la muestra (Sec. 5.2.2). La cámara opera bajo vacío y a altas presiones de hidrógeno (0 a 40 bar). La temperatura de la muestra puede variarse entre -180 y 300°C en forma controlada.
- Portamuestra de cobre que asegura buena conductividad térmica y uniformidad de la temperatura. Junto con el calefactor permite obtener velocidades de calentamiento de hasta 1°C/seg. (Sec. 5.2.3).
- Instrumentos precisos para medir flujo de hidrógeno desorbido (Sec. 5.2.4), presión (Sec. 5.2.5) y temperatura (Sec. 5.2.3).
- Circuito de tuberías y válvulas de precisión que permiten conectar al reactor con el depósito de hidrógeno y con el sistema de vacío sin pérdidas de gas (Sec. 5.2.5).
- Adquisición de datos y control del experimento automáticos (Sec. 5.2.6).

En la figura 5.3 puede observarse una vista general del montaje experimental. Las figuras 5.4 y 5.5 muestran detalles del equipo.

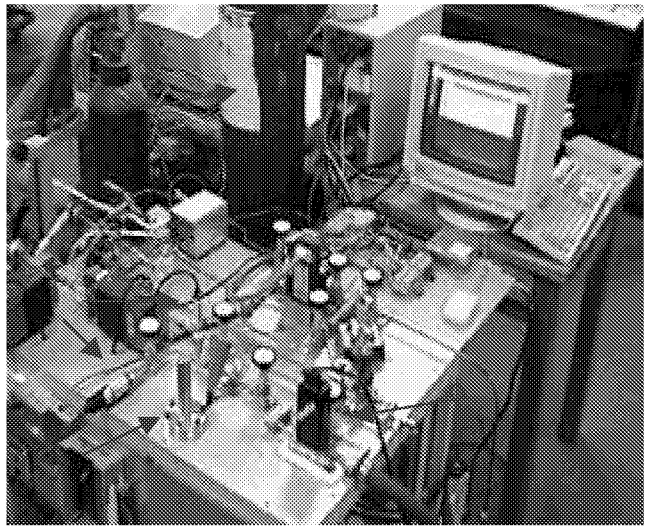


Figura 5.3 Vista general del montaje experimental. Puede observarse el tubo de hidrogeno (H2), la computadora para adquisición de datos, las válvulas de paso, el reactor (R), y los sensores de flujo (ϕ) y presión (p).

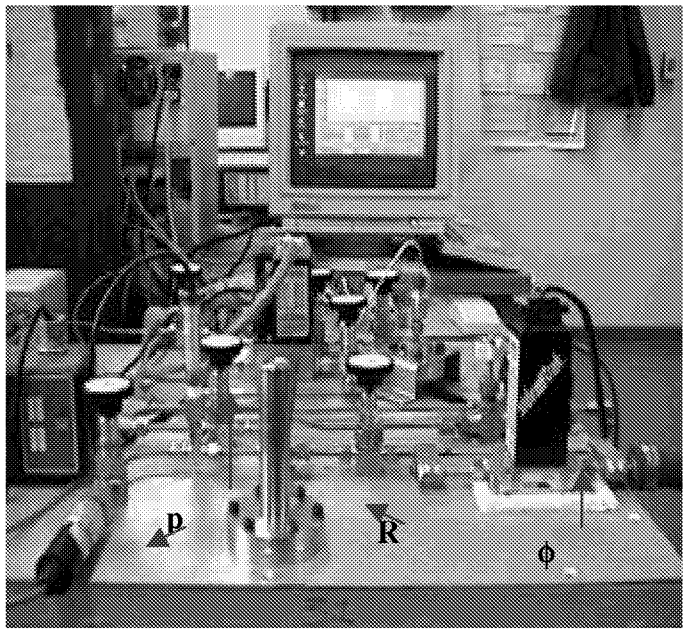


Figura 5.4 Vista frontal del equipo. Se observa el reactor (R), algunas válvulas y los sensores de flujo (ϕ) y presión (p).

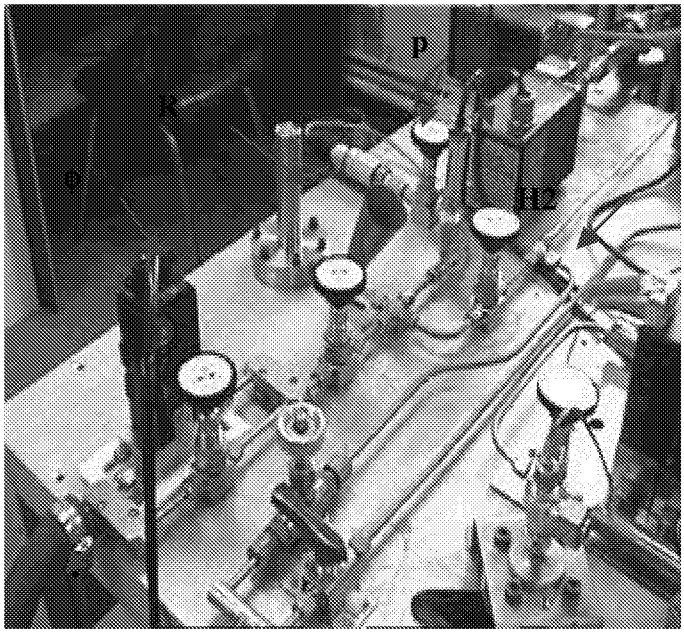


Figura 5.5 Vista aérea del equipo. Se observan algunas válvulas, el reactor (R) y los sensores de flujo (ϕ) y presión (p). Se indica además por dónde ingresa el hidrógeno y por dónde se evacua el sistema.

Los componentes detallados del dispositivo son los siguientes:

- Tubo de hidrógeno de alta pureza (≥ 99.995%), 150 bar de presión regulada.
- Generador electrolítico de hidrógeno de alta pureza (> 99.9998%) Whatman, modelo 75-32, 5 bar de presión regulada.
- Tuberías de acero inoxidable sin costura de ¼ pulgada, ASTM A269/A213, ASME SA213.
- Válvulas manuales Nupro, modelo SS-4BK.
- Reactor de acero inoxidable, de diseño propio, construido en las instalaciones del CAB.
- Medidor de flujo por transporte de calor Sierra, modelo Side-Trak 830, 0-10 sccm H_2.
- Transductores de presión Omega, modelos PX603 (1-70 bar) y PX303 (0-3 bar).
- Termocupla Omega tipo K (Chromel-Alumel).
- Calefactor comercial tipo cartucho, operable bajo vacío. 160V AC, 200 W.
- Bomba mecánica de vacío Edwards RV5, vacío final 10^{-3} torr.
- Computadora personal.
- Tarjetas de adquisición de datos y control Advantech, modelo PCL-818L y Omega, modelo OMD-5508TC.

5.2.2 El reactor

El reactor donde se aloja la muestra y se produce la absorción y desorción del hidrógeno fue realizado según un diseño propio en el taller de Electromecánica del CAB (Fig. 5.6). El material de construcción es acero inoxidable y sus características principales son:

- resiste condiciones de vacío (10^{-3} torr) y de alta presión de hidrógeno (40 bar),
- la temperatura de la muestra alojada en su interior puede variarse entre –180°C y 300°C, de manera controlada, a velocidades de hasta 1°C /seg.,
- incluye una termocupla para registrar la temperatura de la muestra,

- el conjunto calefactor-portamuestra se encuentra térmicamente aislado del resto del reactor para minimizar pérdidas de calor por conductividad.

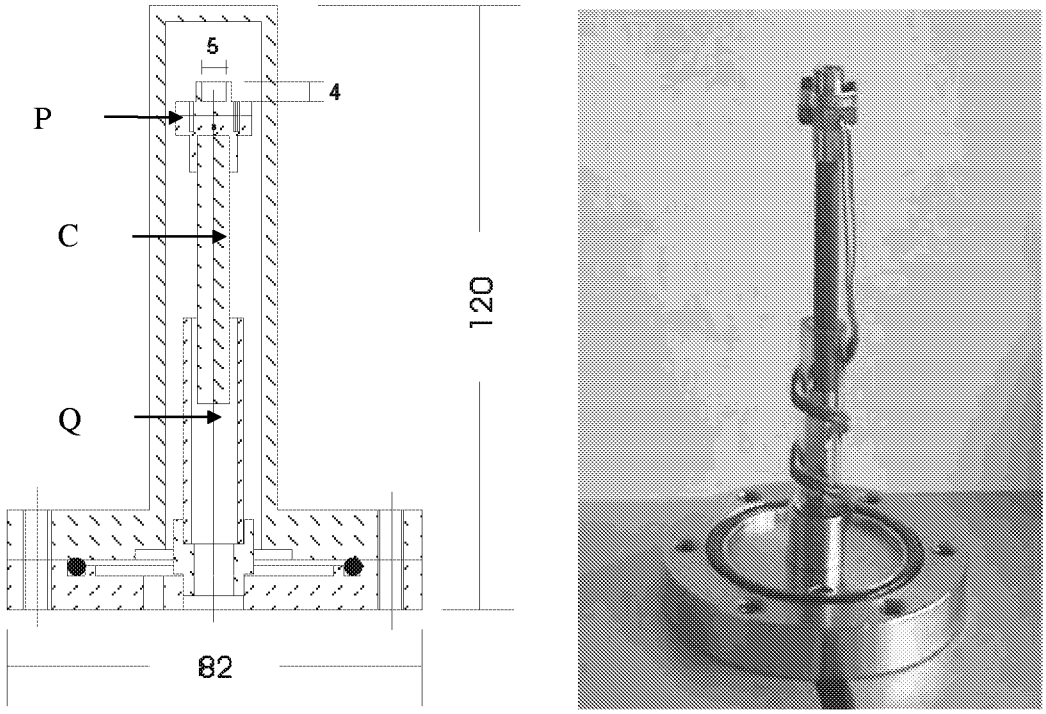


Figura 5.6 Esquema completo y fotografía de la parte interior del reactor. Las dimensiones se indican en mm. P indica el portamuestra, C el calefactor y Q el tubo de cuarzo aislante.

El esquema de la figura 5.6 puede dividirse en dos grandes partes: la carcaza y la parte interior. La carcaza está compuesta de una base en la que está fijada la estructura interior, y una tapa que cubre esta estructura; desde el punto de vista funcional es una cámara para contener hidrógeno a altas presiones. La tapa se une a la base mediante seis tornillos allen ¼ w y el sello se realiza utilizando un O-ring. En la base se encuentran: un orificio lateral por el que se introduce el hidrógeno (a la izquierda de la parte central) y un orificio central por el que pasan los cables de la termocupla y los de alimentación del calefactor. En la parte interior del reactor se distingue de arriba hacia abajo: el portamuestra (P), cilíndrico de 5mm de diámetro y 4 mm de altura, el calefactor (C), un tubo de cuarzo (Q) y el soporte del tubo de cuarzo. El tubo de cuarzo sirve como aislamiento térmico del calefactor y eléctrico para los contactos. Los cables de alimentación del calefactor se ubican en la parte interna del tubo, mientras que el cable de la termocupla rodea al tubo de cuarzo hasta llegar al portamuestra en el cual se inserta la punta de medición. Rodeando la parte exterior de la carcaza del reactor, un recipiente de telgopor conteniendo nitrógeno líquido permite enfriar la muestra (no se muestra en la figura).

El volumen libre del reactor se determinó experimentalmente (incluyendo los tramos de tubería hasta las válvulas que aíslan la cámara). Este dato resulta útil como caracterización del equipo y para determinar otras cantidades relacionadas con el experimento como, por ejemplo, la velocidad de evacuación de la cámara y la cantidad de gas absorbido en la muestra durante la etapa de carga. El procedimiento utilizado consistió en medir, a temperatura constante, la cantidad de hidrógeno contenido en el reactor como función de la presión. Para ello se colocó una cantidad de hidrógeno inicial en la cámara y se midió la presión mientras se dejaban salir pequeñas cantidades de gas hasta evacuar completamente la cámara. La determinación de la cantidad inicial de gas, como de las pequeñas cantidades

retiradas durante la medición, se realizó a partir de la integración del flujo medido durante la extracción. Luego, a partir de la ley de los gases ideales, se determinó el volumen libre del reactor que resultó igual a $V = 50 \pm 2$ cm^3. La figura 5.7 muestra la cantidad de hidrógeno en la cámara como función de la presión.

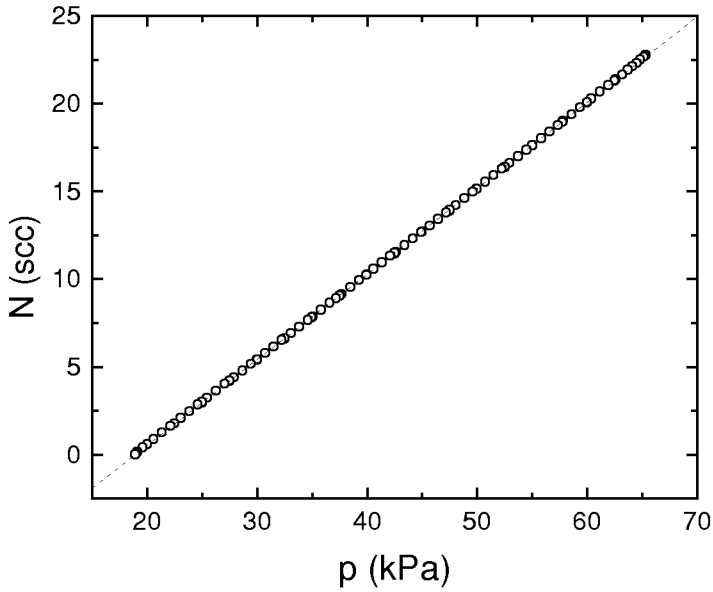


Figura 5.7 Dependencia entre la cantidad de hidrógeno en el reactor (N[†]) y la presión utilizada para determinar el volumen del sistema.

5.2.3 Sistema de calefacción y portamuestra

El sistema de calefacción implementado está compuesto por una resistencia encapsulada (Fig. 5.6). El portamuestra es de cobre y está montado en contacto directo con el calefactor (Figs. 5.6 y 5.8). Las características principales del sistema calefactor-portamuestra son:

- 200W de potencia máxima,
- volumen pequeño,
- baja inercia térmica que permite obtener velocidades de calentamiento controladas de hasta 1°C/seg.,
- operación en condiciones de vacío,
- temperatura uniforme en el portamuestra,
- medición de la temperatura en la base del portamuestra.

La pieza (Fig. 5.8) consta de dos partes: la inferior, base, se ubica sobre el calefactor y contiene el alojamiento para la termocupla (un tornillo de sujeción que no se muestra en el esquema asegura un buen contacto térmico entre la termocupla y la pieza de cobre); la superior, el portamuestra propiamente dicho, es un pequeño recipiente en el que se coloca la muestra a medir y que se sujeta a la base mediante dos tornillos. Este mecanismo de fijación sirve de sustento mecánico y asegura una buena conductividad térmica entre el calefactor y la muestra.

[†] La cantidad de hidrógeno se indica en scc, centímetros cúbicos estándar (standard cubic centimeter). Un scc es la cantidad de partículas que se encuentran en un volumen de un cm3, a una presión de 760 mm Hg a 21.1 °C. Esta cantidad equivale, aproximadamente, a $4\ 10^{-5}$ moles.

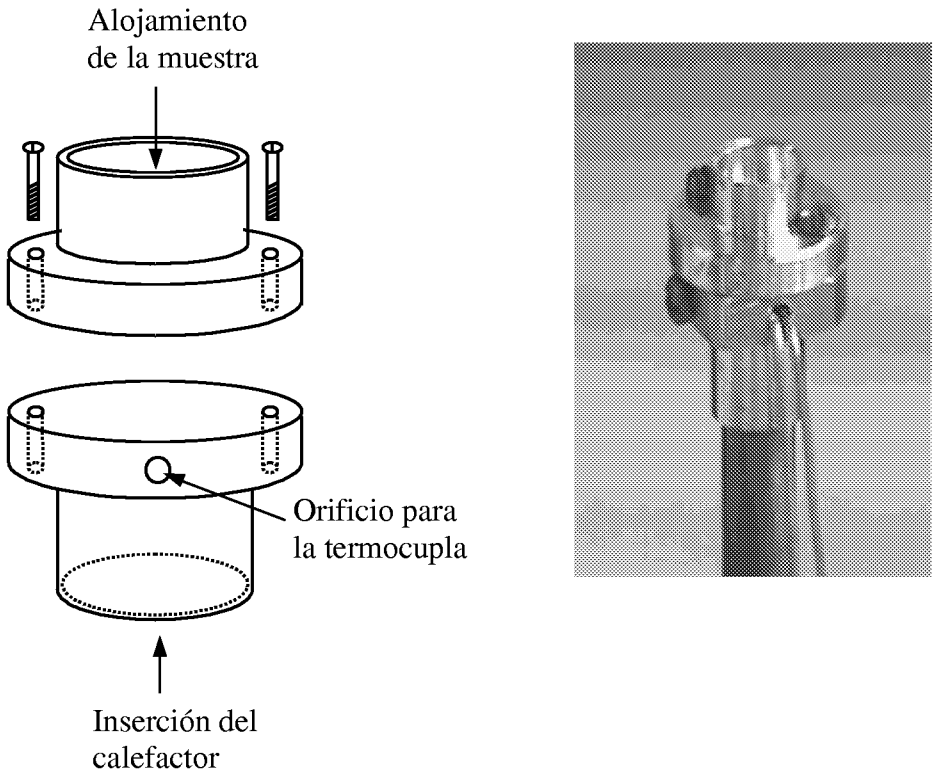


Figura 5.8 Esquema y fotografía del portamuestra.

Antes de lograr el sistema actual se estudiaron otras alternativas de calefacción, todas basadas en la idea calefactor-portamuestra. Se utilizaron calefactores comerciales (Omega sub500, 20W, cilindro de 1.25 cm de diámetro por 1 cm de alto) y sistemas de construcción propia (resistencia de Kanthal arrollada sobre un núcleo de cobre que servía a su vez como portamuestra). Estos sistemas no resultaron satisfactorios, principalmente por no tener suficiente potencia y por presentar mayor inercia térmica.

La inercia térmica del sistema se determinó experimentalmente aplicando un pulso de potencia en el calefactor y registrando el tiempo transcurrido hasta detectar un aumento en la temperatura (antes de la prueba el sistema se encontraba a temperatura constante y uniforme). Como resultado de este experimento se determinaron tiempos de respuesta de alrededor de 10 segundos. Este tiempo, junto con la potencia máxima del calefactor, impone un límite superior a las rampas de calentamiento alcanzables con el equipo.

El algoritmo de generación de rampas de temperatura en la muestra se basa en la hipótesis de considerar poco influyente el poder de absorción de calor del material estudiado frente al sistema calefactor/portamuestra. Ello es aceptable considerando que la masa de la muestra es mucho menor que la del resto del sistema y permite simplificar considerablemente el proceso de elaboración de una rampa.

Sintéticamente, el proceso de generación de los datos base que posibilitan la construcción de la rampa consiste de:

1) análisis de la velocidad de calentamiento del sistema sin muestra en función de la temperatura, a potencia constante,
2) generación de la secuencia de calentamiento sin muestra para la obtención de la rampa, basado en los datos del item anterior.

A partir de los resultados obtenidos para el sistema sin muestra se genera la rampa de calentamiento con muestra, efectuando correcciones según un algoritmo de tipo PID sobre la secuencia programada inicialmente. Durante la realización del experimento se realizan correcciones manuales ocasionales sobre la secuencia de potencia programada. Estas correcciones son necesarias cuando el flujo desorbido de la muestra es importante, ya que este flujo causa un incremento de la presión en la cámara que a su vez produce pérdidas convectivas (Fig. 5.12).

Algunas relaciones temperatura-tiempo obtenidas con el equipo se presentan en la figura 5.9, sin muestra, y en la figura 5.10, con muestra.

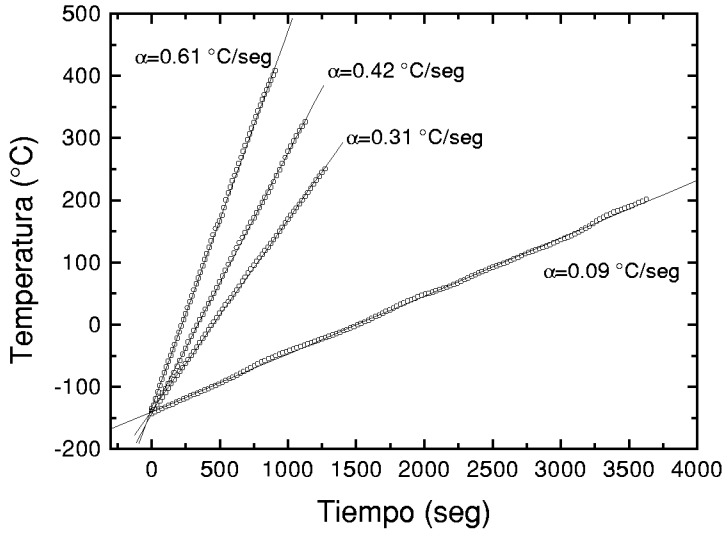


Figura 5.9 Diferentes rampas de calentamiento obtenidas con el equipo sin muestra.

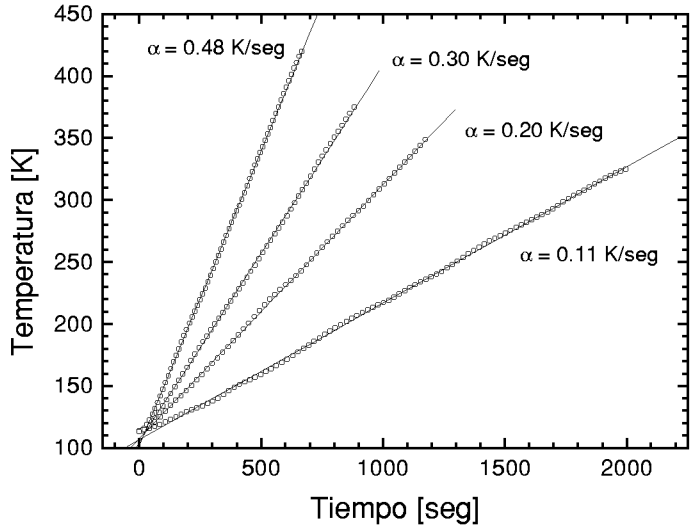


Figura 5.10 Diferentes rampas de calentamiento obtenidas con el equipo con muestra.

Se observa que las rampas logradas presentan una buena linealidad en todos los casos. Las velocidades de calentamiento que pueden lograrse están en el rango 0.1-1°C /seg.

La figura 5.11 muestra en detalle una rampa típica de baja velocidad (aprox. 0.1°C /seg.) y las desviaciones de la temperatura del sistema respecto a la temperatura pre-programada.

Estas desviaciones no superan los 4 grados. Teniendo en cuenta un error de ~ 2°C en la determinación de la temperatura la desviación no es de importancia.

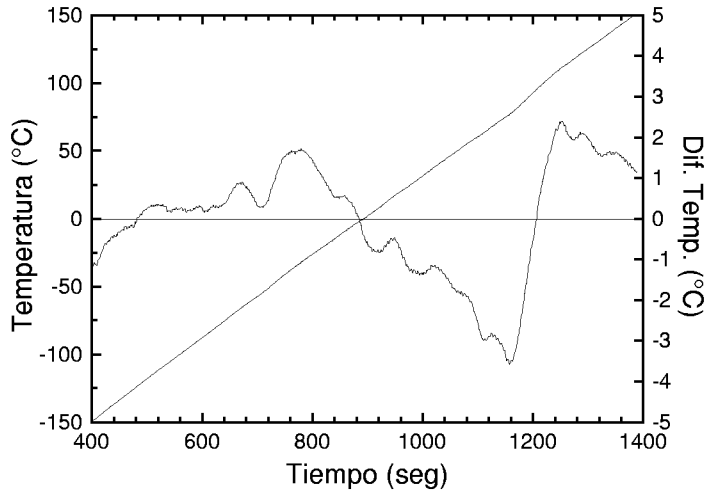


Figura 5.11 Rampa de calentamiento y diferencia entre la temperatura de la muestra y la temperatura programada.

Al analizar las desviaciones de la temperatura se observa una caída y una rápida recuperación entre los 800 y los 1300 segundos. La caída es producida por las pérdidas térmicas de origen convectivo que ocurren cuando la desorción de hidrógeno es importante. La recuperación ocurre cuando termina la desorción de la muestra.

La medición de la temperatura, se realiza mediante una termocupla tipo K (chromel–alumel) con alambres de 0.9 mm de diámetro. El rango de esta termocupla es -200 - 1250 °C, con una precisión de 2.2°C ó 0.75%, por encima de 0°C (tomando el mayor valor según corresponda); y de 2.2°C ó 2%, por debajo de 0°C (mayor valor según corresponda). La resolución es de 0.1°C y el error estadístico (desviación estándar de los datos promediados que entrega el programa de medición) de 0.02°C. El tiempo de respuesta de la termocupla se estima en alrededor de 5 seg. (corrimiento máximo en temperatura de 5°C). Este valor corresponde al tiempo que tarda en llegar a 0°C la lectura de una termocupla que inicialmente estaba a temperatura ambiente (27°C) al ser sumergida en agua con hielo. Este retardo es del orden de magnitud del tiempo atribuido a la inercia térmica del sistema. No es posible distinguir si el retardo se debe a la inercia del sistema calefactor-portamuestra o simplemente es el retardo propio de la termocupla.

5.2.4 Medición del flujo

La determinación del flujo desorbido mediante un sensor de flujo por transferencia de calor es el aporte más novedoso del equipo que se describe. El principio de funcionamiento de este tipo de medidores es el siguiente. Se divide el flujo original en dos caminos. En uno de ellos, por el cual se hace pasar una pequeña cantidad del flujo total, se encuentra el tubo sensor. El sensor está formado por dos alambres de resistencia variable con la temperatura, ubicados uno a continuación del otro, rodeando el tubo sensor. Estos alambres funcionan como medidores de temperatura y como calefactores. Parte de la cantidad de calor suministrada por el calefactor/sensor que está corriente arriba es conducida por el flujo de gas hasta la región en la que se encuentra el calefactor/sensor que está corriente abajo. Este calor, transportado por el gas, produce un aumento en la temperatura del sensor ubicado corriente abajo. Como la cantidad de calor suministrada por los calefactores es constante y

conocida, y las pérdidas por conductividad a través del elemento detector están calibradas, la diferencia de temperatura entre los dos calefactores/sensores permite obtener un valor del flujo de gas circulante. La calibración del dispositivo depende fuertemente del gas empleado (esencialmente a través del calor específico del gas). Los sensores se solicitan al fabricante configurados con las especificaciones del tipo de gas para el cual serán usados.

El sensor con el que cuenta el equipo permite medir flujos de hidrógeno en el rango 0–10 sccm (centímetros cúbicos estándar por minuto, 1 sccm equivale aproximadamente a $4\ 10^{-5}$ moles por minuto) con una precisión del 1%FS (0.1 sccm), una resolución de $2.5\ 10^{-3}$ sccm y un error estadístico de $1\ 10^{-3}$ sccm. El tiempo que transcurre entre la desorción en la muestra y la detección del flujo en el sensor fue estimado experimentalmente registrando el tiempo que demora un pulso de presión en ser detectado por el aparato. Los resultados obtenidos indican que ese tiempo es menor a 0.5 segundos. Teniendo en cuenta las velocidades de calentamiento empleadas, este retardo se traduce en un desplazamiento en la temperatura de a lo sumo 0.5K, notablemente inferior al posible error de la temperatura cercano a los 2K.

5.2.5 Sistema de evacuación

El sistema de vacío del equipo utiliza una bomba mecánica Edwards RV5 con un vacío final (según especificaciones) de 10^{-3} torr.

Una característica importante del sistema de vacío es la velocidad de bombeo. Esta cantidad influye sobre la posible reabsorción de gas en la muestra y además es importante para evitar desvíos en la rampa de calentamiento por efectos de convección originados en la acumulación de gas en la cámara. Se determinó experimentalmente la velocidad de bombeo del sistema en condiciones similares a las del experimento, es decir, evacuando el reactor a través del sensor de flujo. La técnica empleada consistió en medir la caída de presión en la cámara (que contenía hidrógeno inicialmente) luego de comunicarla rápidamente con el sistema de vacío. A partir del ajuste de los datos se obtuvo una velocidad de bombeo de 140 sccm. Este valor es al menos un orden de magnitud superior al máximo flujo detectable por el sensor de flujo y al observado en los espectros de TDS.

A pesar de la velocidad de bombeo que posee el sistema de vacío, mencionamos anteriormente que cuando la desorción de hidrógeno desde la muestra es importante se registra un pequeño incremento en la presión de la cámara. Este incremento se produce por la impedancia que presenta el medidor de flujo a la circulación de hidrógeno. Como se observa en la figura 5.12, la magnitud del incremento es baja. De todas maneras, como se discute en el Capítulo 7, el aumento de la presión en la cámara podría llegar a perturbar levemente el proceso de desorción al posibilitar la reabsorción de hidrógeno sobre la muestra.

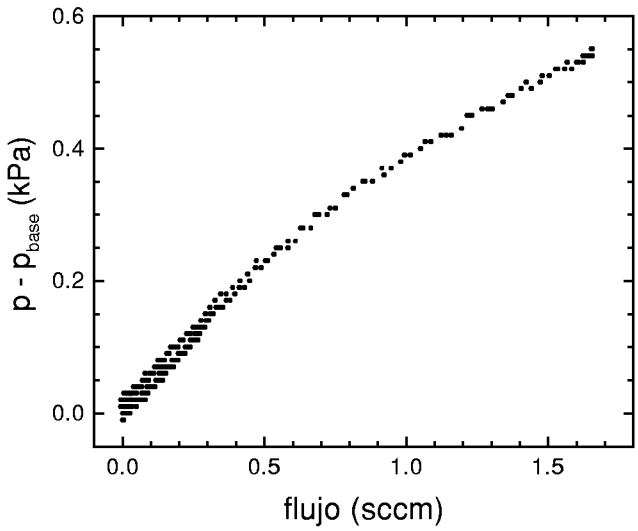


Figura 5.12 Presión en la cámara sobre la presión de base como función del flujo de hidrógeno desorbido del sistema. Datos obtenidos de una medición sobre una muestra de paladio en polvo.

La medición de presión se realiza mediante dos sensores con diferentes rangos y sensibilidades. El sensor Omega PX603 tiene un rango entre 1 y 70 bar de presión, una precisión del 0.4% FS (~ 0.3 bar), una resolución de $2\ 10^{-2}$ bar y un error estadístico de $4\ 10^{-4}$ bar. El sensor Omega PX303 tiene un rango entre 0 y 3 bar, una precisión del 0.25% FS (~ 0.008 bar), una resolución de $1\ 10^{-4}$ bar y un error estadístico de $3\ 10^{-6}$ bar.

5.2.6 Adquisición de datos y control

La adquisición de datos y el control del experimento se realizan de manera automática. Para ello se utiliza una computadora personal con un procesador Intel 486 DX2 y tarjetas de adquisición de datos y control Advantech PCL-818L (8 canales diferenciales, 12bits, velocidad de adquisición de 40kHz) y Omega OMD-5508TC (para temperatura, 8 canales diferenciales, 12bits, velocidad de adquisición de 8kHz).

El programa de adquisición de datos y control fue realizado por el autor en lenguaje Visual Basic. El código desarrollado brinda las siguientes posibilidades:

- Selección de los parámetros del experimento: rampa de calentamiento, rango de temperatura, configuración de los instrumentos de medición, archivos de salida de datos, etc.
- Adquisición de datos del flujo de hidrógeno desorbido, temperatura de la muestra y presión en el reactor.
- Control de la potencia de calentamiento mediante análisis PID de la temperatura real y la pre-programada. El control se basa en modificar la duración del intervalo de tiempo durante el cual pasa corriente por el calefactor. Esto se realiza mediante un relé de estado sólido activado por una onda rectangular de período constante y estados alto y bajo de duración variable. Durante el estado alto de la onda el relé permite el paso de corriente. La duración del estado alto se calcula a partir del algoritmo PID utilizando los datos adquiridos.
- Presentación gráfica on-line de las variables involucradas.

5.2.7 Análisis del funcionamiento: espectro de fondo

Se realizaron mediciones sin muestra para determinar el espectro de desorción del equipo sin muestra (espectro de fondo). Se observó un pico de desorción instrumental que comienza a formarse alrededor de los –50°C (223K), cuya intensidad y posición (máximo) dependen del tiempo de exposición del equipo al hidrógeno. Para tiempos de carga de alrededor de 20 horas (tiempo suficiente para lograr concentraciones de hidrógeno adecuadas en cualquiera de las muestras usadas en este trabajo) la señal instrumental resulta mucho menor que los picos asociados a la desorción de hidrógeno contenido en las muestras. En la figura 5.13 pueden compararse un espectro del fondo con un espectro medido sobre una muestra de paladio en polvo; el gráfico insertado muestra un detalle de la señal instrumental.

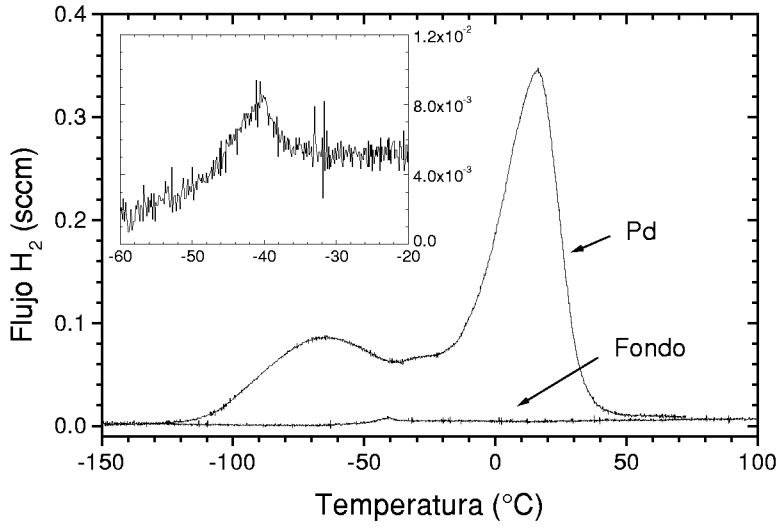


Figura 5.13 Espectro de fondo y espectro de paladio en polvo; se puede observar un pequeño pico instrumental alrededor de –40°C. El gráfico insertado muestra un detalle del pico instrumental.

A pesar de la baja intensidad del pico instrumental se realizó un análisis completo de sus características principales. Se analizó la dependencia del área del pico (integrada en el tiempo) con la presión de carga (Fig. 5.14) y con el tiempo de exposición al hidrógeno (Fig. 5.15).

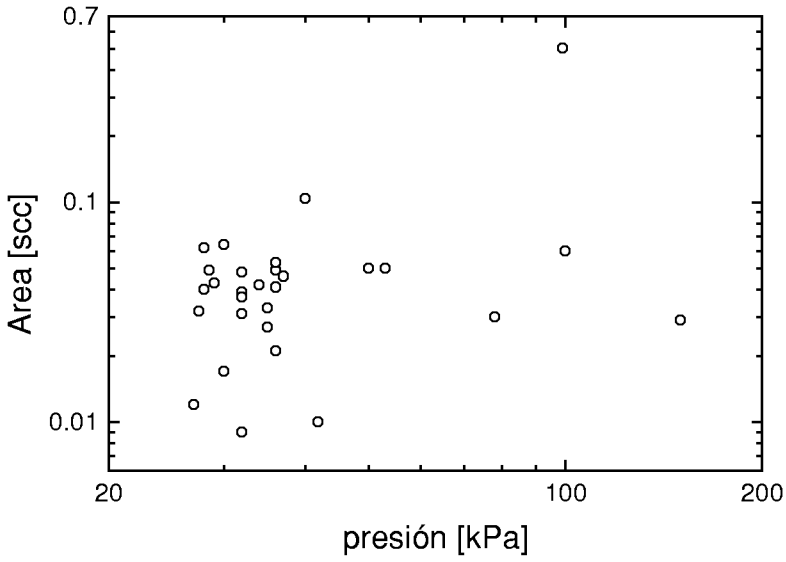


Figura 5.14 Gráfico del área del pico instrumental como función de la presión de carga.

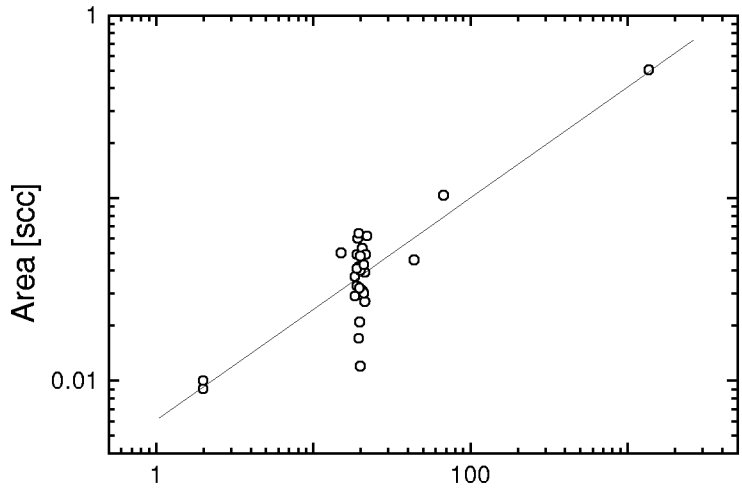


Figura 5.15

reactor a hidrógeno gaseoso.

Se observó que el área del pico es independiente de la presión de carga y es proporcional

figura 5.15 que en la región en la que se colectaron más datos (alrededor de las 20 horas) los valores del área presentan cierta dispersión. Esta dispersión se origina en parámetros

Al superponerse espectros de picos instrumentales correspondientes a diferentes tiempos de carga se obtuvo el gráfico que se muestra en la figura 5.16.

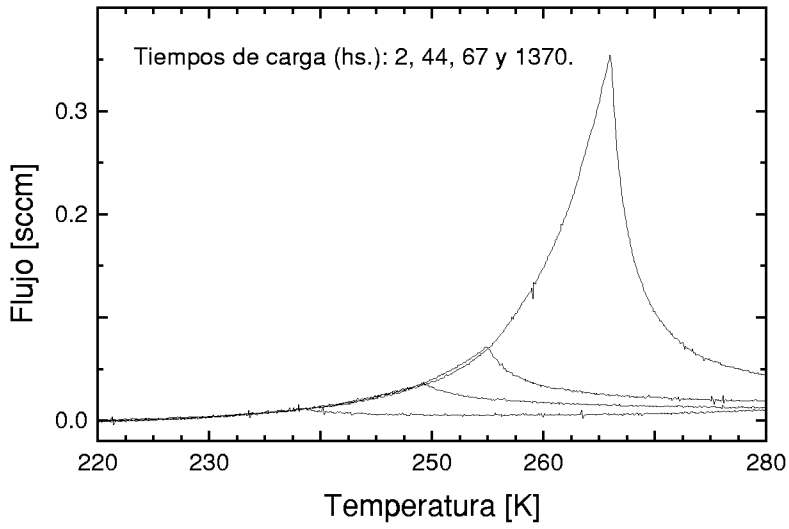


Figura 5.16 Picos instrumentales obtenidos luego de diferentes tiempos de carga.

Las características de estos espectros (los picos coinciden en su flanco inicial, llegan hasta un flujo máximo y caen abruptamente) son compatibles con un proceso de desorción de orden cero [Chr91]. Un proceso de desorción de orden cero es aquel en el cual el flujo desorbido es independiente de la cantidad de gas contenido en el material. Este tipo de procesos puede analizarse utilizando la ecuación

$$\frac{dn}{dt} = -k(T) = -k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{T}\right), \tag{5.1}$$

en la cual n representa la cantidad de gas y k(T) es la constante de reacción (k_0 es el prefactor y E_a la energía de activación asociada al proceso). Esta ecuación es válida mientras quede gas por desorberse; cuando éste se agota el flujo cae abruptamente a cero.

Se realizó un ajuste del pico instrumental más intenso utilizando la ecuación 5.1 (Fig. 5.17). Del ajuste se obtuvieron los valores E_a = 9530 K (79 kJ/mol) y $k_0 = 1.23\ 10^{15}$ sccm.

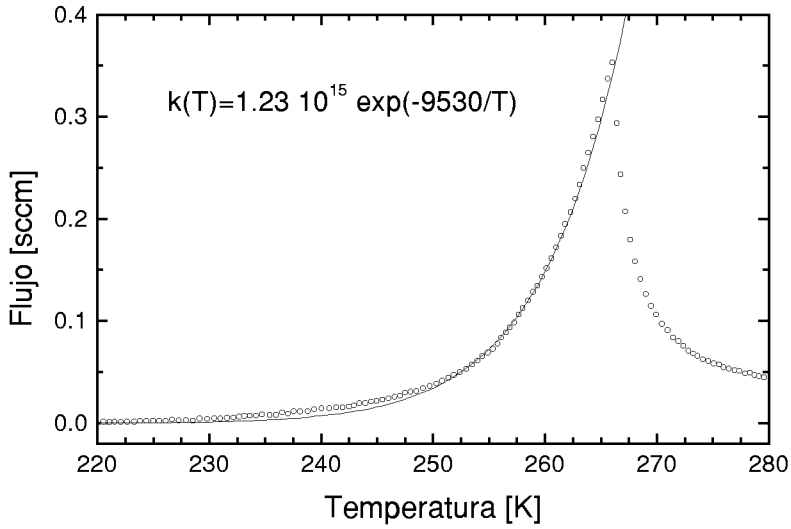


Figura 5.17 Pico instrumental correspondiente a 1370 horas de carga (símbolos) y ajuste teórico (línea).

Como se mencionó anteriormente, los procesos de desorción de orden cero aparecen cuando la cantidad de gas ad/absorbido no influye sobre la desorción. Esto se ha observado experimentalmente al realizar desorción de adsorbatos que se encontraban condensados sobre un sustrato [Chr91]. A partir de esta evidencia interpretamos el pico instrumental como originado en la condensación de gas sobre algún componente del equipo (posiblemente el portamuestra de cobre). La dependencia de la intensidad del pico con el tiempo de exposición está de acuerdo con esta interpretación.

5.2.8 Contaminación de las muestras con azufre

Durante la utilización del equipo se observó que algunas de las muestras empleadas se contaminaban superficialmente con azufre (Capítulo 8). El origen aparente de esta contaminación es el acero de la tapa del reactor. La contaminación de las muestras con una especie altamente reactiva como el azufre tiene consecuencias importantes sobre los espectros de desorción térmica. En las muestras que presentan una mayor superficie reactiva y se cargan con hidrógeno en unos pocos minutos (polvos), mediante una cuidadosa limpieza del equipo fue posible evitar la contaminación. En otros casos esto no fue posible. En breve se sustituirá la tapa del reactor de manera de evitar este inconveniente.

5.3 Conclusiones

Se diseñó e implementó un equipo original para realizar mediciones de TDS cuya principal innovación es la utilización de un medidor de flujo comercial (por transporte de calor) para medir el flujo de gas desorbido. El sistema fue puesto a punto y caracterizado completamente.

En este equipo pueden cargarse muestras con hidrógeno a presiones entre 10^{-3} torr (vacío de bomba mecánica) y 30 bar. La temperatura de la muestra (tanto para la carga como para la desorción) puede variarse entre -180 y 300 °C, de manera controlada, y pueden lograrse rampas de calentamiento lineales entre 0.1 y 1°C /seg. con buena estabilidad y linealidad.

El medidor de flujo permite registrar datos en el rango 0-10 sccm (1% de error según el fabricante) con un error estadístico de 0.001 sccm (determinado experimentalmente) y una demora menor a los 0.5 seg. La temperatura se registra con una termocupla tipo K (-200–1250°C rango) con un error de aproximadamente 3°C (según el fabricante), un error estadístico de 0.02 °C (determinado experimentalmente) y una demora del orden de los 5 segundos.

Se realizaron mediciones de espectros de fondo (sin muestra) y se detectó un pico instrumental con características de un proceso de desorción de orden cero, posiblemente debido a la desorción de gas condensado en algún componente del equipo. Este pico fue caracterizado mediante su constante de reacción, con una energía de activación de 9530 K (79 kJ/mol) y un prefactor igual a 1.23 10^{15} sccm. Su área depende del tiempo de carga y no de la presión. Para tiempos de carga de hasta 24 horas la intensidad del pico instrumental es baja comparada con la de los picos de desorción de la muestra.

Referencias

[Cas00] F. J. Castro and G. Meyer. *A Novel Thermal Desorption Spectroscopy Apparatus.* Artículo aceptado en *Review of Scientific Instruments.*

[Chr91] K. Christmann. *Introduction to Surface Physical Chemistry*, Springer-Verlag, New York, 1991.

[Kin75] D. A. King. *Surf. Sci.* **47** 384 (1975).

[Mey96] G. Meyer, D. Rodríguez, F. Castro and G. Fernández. *Proceedings of the 11th World Hydrogen Energy Conference*, Stuttgart, Germany, Junio 1996, **2** 1293.

[Min92] M. H. Mintz, I. Jacob and D. Shaltiel *Experimental Techniques II: Adaptation of New techniques to Study Surface and Bulk Properties of H-Metal Systems*, en Hydrogen in Intermetallic Compounds II (L. Schlapbach, Ed.), Springer, Berlín, Heidelberg, New York, 1992.

[Pet72] L. A. Pétermann. *Thermal Desorption Kinetics of Chemisorbed Gases*, en Progress in Surface Science vol. 3 (S. G. Davison, Ed.), Pergamon Press, 1972.

[Rod00] D. S. Rodríguez. Tesis de Doctorado a presentarse en Instituto Balseiro.

[Ste84] A. Stern, A. Resnik and D. Shaltiel. *J. Phys. F: Met. Phys.* **14** 1625 (1984).

Capítulo 6

En este capítulo se presenta la caracterización previa de las muestras de paladio utilizadas en este trabajo. En primer lugar, se hace una reseña de las características observadas en las muestras mediante análisis por SEM, EDS y XRD.

Históricamente, el primer sistema MH que despertó interés desde el punto de vista científico fue el sistema paladio-hidrógeno. En su trabajo de 1866 [Gra866], Graham

un metal y un gas. De allí en adelante, se ha acumulado una amplia literatura dedicada a este compuesto [Lew67, Ale78a, Wic78, Sch92, Fuk93, Wip97a, Bus99]. El sistema Pd-H presenta varias ventajas técnicas. Entre ellas pueden citarse la elevada movilidad del hidrógeno, el poseer una superficie con baja reactividad respecto a la adsorción de impurezas (especialmente frente al oxígeno) y la propiedad poco común de no fracturarse

de los modelos de sistemas metal-hidrógeno más transparentes e instructivos desde el punto de vista estructural, termodinámico y cinético" [Wic78]. Las características mencionadas

para la implementación de nuevos métodos y/o equipos para la caracterización de la interacción de aleaciones metálicas con hidrógeno. Por esta razón hemos seleccionado a

evaluar los modelos propuestos para el experimento. Además, la ausencia de fragilización, nos permitirá profundizar el estudio de la cinética de desorción del hidrógeno utilizando

Aún cuando el sistema Pd-H es uno de los compuestos MH "clásicos", y no obstante la amplia literatura dedicada al tema, quedan aún aspectos de este sistema por dilucidar.

difusión del hidrógeno que requieren un mayor estudio [Keh78, Wip97b]. Desde el punto de vista de la cinética, aún se debate en la literatura si la absorción de hidrógeno en este

difusión en el interior del material [Aue74, Ste84, Kay86, Ped86]. Más adelante retomaremos esta discusión.

6.2 El sistema paladio-hidrógeno, características generales

6.2.1 Termodinámica del sistema

Desde el punto de vista termodinámico el sistema Pd-H puede caracterizarse mediante el potencial químico del hidrógeno disuelto en la matriz metálica. Este puede escribirse como [Wag44]

$$\mu_H = \mu_H^0 + RT\ln\left(\frac{n}{1-n}\right) + \Delta\mu_H , \tag{6.1}$$

donde $\mu_H{}^0$ es el potencial estándar, el segundo término es la contribución de la entropía configuracional (n = H/Pd, cociente atómico) y el tercer término es la corrección por desviaciones de la solución ideal. Esta corrección suele descomponerse en dos contribuciones, una protónica y otra electrónica [Bro65]:

$$\Delta\mu_H = \Delta\mu_{H^+} + \Delta\mu_e .$$

La corrección protónica tiene su origen en la deformación expansiva que producen los protones en los sitios intersticiales de absorción, mientras que la corrección electrónica se

introducidos por los átomos de hidrógeno.

Cuando el hidrógeno disuelto en el paladio se encuentra en equilibrio con el hidrógeno

$$\ln\sqrt{p_{H_2}} = \ln\left(K\frac{n}{1-n}\right) + \frac{1}{RT}(\Delta\mu_{H^+} + \Delta\mu_{e^-}) , \tag{6.3}$$

donde

$$K = \exp\left[\left(\mu_H^0 - 1/2\mu_{H_2}^0\right)/RT\right] \tag{6.4}$$

es la constante de Sievert y p_{H2} es la presión del gas. Si no se considera la corrección por no idealidad y se trabaja en el régimen de bajas concentraciones de hidrógeno, la expresión anterior se convierte en la ley de Sievert, que expresa que a bajas concentraciones la cantidad de hidrógeno en el material es proporcional a la raíz cuadrada de la presión del gas.

La corrección protónica al potencial químico, también conocida como corrección elástica, describe una interacción atractiva entre los átomos de hidrógeno. Para concentraciones entre 0 y 0.02 esta corrección puede aproximarse por

$$\Delta\mu_{H^+} = E_H(T)\,n , \tag{6.5}$$

donde E_H es negativa y función de la temperatura. Esta interacción atractiva produce la formación de aglomeraciones y, en el rango apropiado de concentración y temperatura, eventualmente conduce a la separación del sistema en dos fases termodinámicas.

La corrección electrónica produce un aumento suave del potencial químico con la concentración en el rango 0-0.6, ya que dentro de una aproximación de banda rígida, los electrones introducidos por los átomos de hidrógeno se ubican en la banda 4d. Por encima de $n \cong 0.6$, la banda 4d se llena y los únicos estados disponibles son los estados 5s que producen un incremento importante en el potencial químico. Este incremento tiene una dependencia con la concentración aproximadamente lineal. En ese rango, esta contribución domina al potencial químico en su totalidad. En consecuencia, la expresión para las isotermas puede representarse por [Wic64]

$$\ln p_{H_2} = -A(T) + B(T)n \,. \tag{6.6}$$

La estructura del hidruro de paladio es una forma expandida de la red fcc del paladio. En esta red los átomos de hidrógeno ocupan preferentemente los sitios intersticiales octaédricos. Por debajo de 300 °C la solución sólida homogénea se separa en dos fases termodinámicas diferentes: α y β (Fig. 6.1). La fase α es una fase de baja concentración de hidrógeno, mientras que la fase β es una fase rica en hidrógeno en la que la red se encuentra fuertemente expandida. Los valores de los parámetros de red del paladio puro y del sistema Pd-H cuando las fases α y β coexisten a temperatura ambiente son:

$$a(0) = 3.890\text{Å},\ a(n=\alpha_{max}=0.008) = 3.894\ \text{Å}\ \text{ y }\ a(n=\beta_{min}=0.607) = 4.025\ \text{Å}. \tag{6.7}$$

A partir de estos datos se deduce un incremento en el parámetro de red ($n=\beta_{min}$) cercano al 3.5%. Cuando el sistema se encuentra en la fase β ($0.8<n<0.98$ a 77K), el aumento de la concentración de hidrógeno produce una expansión adicional de la red caracterizada por la expresión [Sch75]

$$a(n) = a(\beta_{min})[1 + 0.044(n - \beta_{min})]. \tag{6.8}$$

La determinación más completa del diagrama de fases del sistema Pd-H hasta hoy en día es la realizada por Frieske [Fri73] a partir de mediciones de susceptibilidad magnética y curvas de presión-composición a temperatura constante. Ese trabajo cubre presiones entre 0.01 y 140 atm, y temperaturas entre 20 y 300 °C. Los diagramas de fases esquemáticos se muestran en la figura 6.1, donde se incluyen los valores para bajas temperaturas de [Wic64].

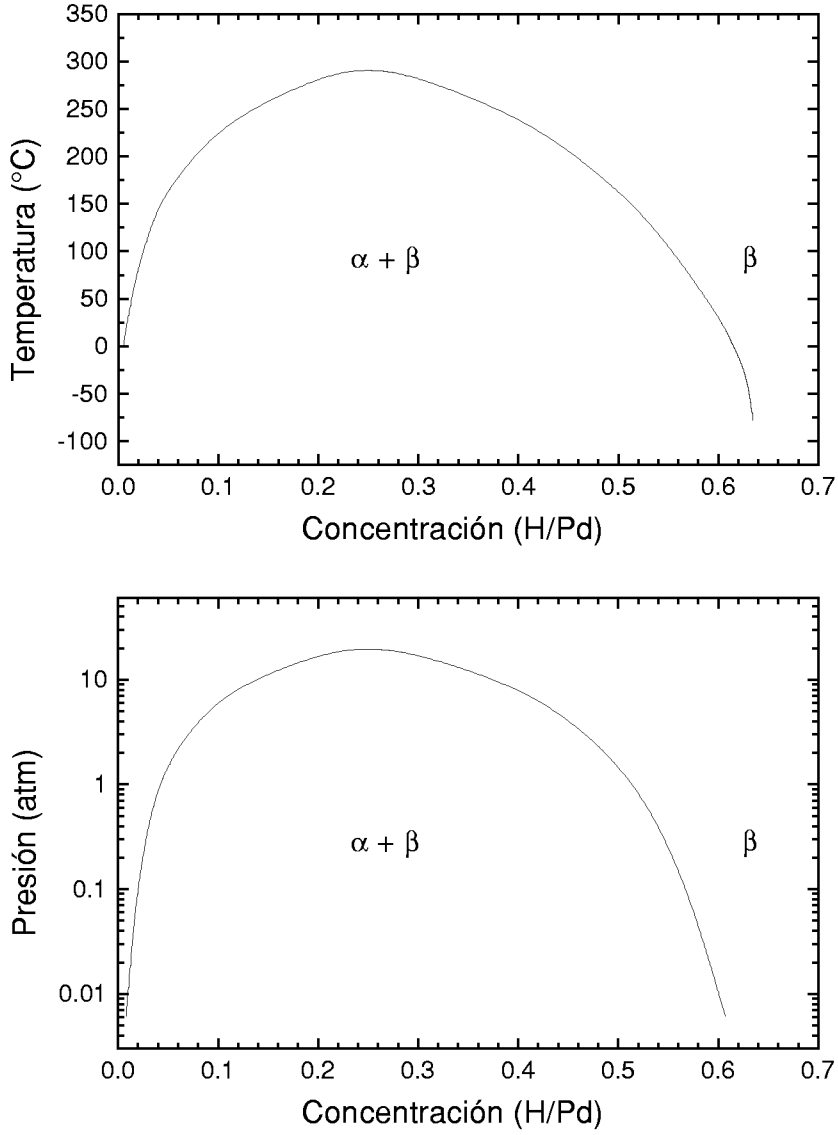


Figura 6.1 Diagramas de fase del sistema Pd-H.

La constante de Sievert (Ec. 6.4) tiene una dependencia con la temperatura de la forma

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{2RT} + \frac{\Delta S^0}{2R}, \tag{6.9}$$

donde ΔH^0 es la entalpía molar de desorción y ΔS^0 la entropía molar de desorción sin la contribución configuracional, en el límite $n \rightarrow 0$. A partir de datos de isotermas de presión concentración, en el límite de bajas concentraciones, se realizaron ajustes de la constante de Sievert que permitieron determinar estas cantidades [Wic64] obteniéndose

$$\Delta H^0 = 19.33 \pm 0.63 \text{ kJ/mol de } H_2 \tag{6.10}$$

y

$$\Delta S^0 = 25.5 \pm 0.5 \text{ cal/Kmol de } H_2. \tag{6.11}$$

Las presiones correspondientes al equilibrio entre fases (plateau) en las isotermas de presión-concentración tienen una dependencia con la temperatura de la forma

$$\ln p_{H_2} = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}, \tag{6.12}$$

que a partir del trabajo de Frieske [Fri73] resultan

$$\Delta H = 41.00 \pm 0.42 \text{ kJ/mol de } H_2 \tag{6.13}$$

y

$$\Delta S^0 = 23.3 \pm 0.2 \text{ cal/Kmol de } H_2. \tag{6.14}$$

La entalpía que aparece en la expresión 6.13 es la entalpía asociada a la transición $\beta \rightarrow \alpha$. El valor puede compararse con mediciones calorimétricas del calor de absorción de hidrógeno en negro de paladio [Ast66]

$$\Delta H_f = 39.50 \pm 0.19 \text{ cal/mol de } H_2, \tag{6.15}$$

que corresponde al calor de formación de $PdH_{0.5}$ a partir de los elementos. Puesto que para esa concentración la regla de la palanca indica que solo el 0.3% del hidrógeno se encuentra en fase α, puede asumirse que esta entalpía de formación corresponde a la formación de la fase β. Como la relación entre las entalpías de formación y de transformación de fase es

$$\alpha_{max}\Delta H_\alpha - \beta_{min}\Delta H_\beta = (\beta_{min} - \alpha_{max})\Delta H_{\beta\rightarrow\alpha},, \tag{6.16}$$

teniendo en cuenta que $\alpha_{max} << \beta_{min}$, se obtiene

$$-\Delta H_\beta = \Delta H_{\beta\rightarrow\alpha}. \tag{6.17}$$

6.2.2 Cinética de absorción y desorción

En los primeros trabajos que analizan la cinética de absorción de hidrógeno en paladio [Wag32, Aue74, Buc76a, Buc76b, Buc77] casi todos los autores están de acuerdo en que el factor limitante para la absorción del hidrógeno se encuentra en la disociación de la molécula de hidrógeno que ocurre en la superficie del metal antes que el hidrógeno atómico penetre al interior. Sin embargo, en trabajos más actuales esto es puesto en duda [Kay86, Ped86]. Representando al primer grupo de estudios está el trabajo de Auer y Grabke [Aue74]. En este trabajo se estudia la cinética de absorción y desorción a temperatura constante para bajas concentraciones de hidrógeno (solución sólida). Se utilizaron láminas delgadas de paladio y la concentración se determinó por mediciones de resistividad. La expresión a la que arriban los autores para la variación de la cantidad de hidrógeno en la red (n) con el tiempo es la siguiente

$$\frac{dn}{dt} = k\, p_{H2}\, \frac{1}{1+Kn} - k'\frac{Kn^2}{1+Kn}. \tag{6.18}$$

Aquí k, k' y K son constantes, el primer término representa la variación de la cantidad de hidrógeno durante la absorción y el segundo durante la desorción. Los denominadores de

ambos términos representan un efecto de bloqueo reversible de los sitios de absorción. Durante ese estudio se trabajó con muestras muy delgadas de paladio para poder asegurar que el factor de control de la cinética se encontraba en los procesos de superficie, no en la difusión. El segundo grupo de estudios está compuesto esencialmente por dos trabajos [Kay86, Ped86]. En el primero [Kay86], se caracteriza la cinética de absorción del hidrógeno (T constante) sobre monocristales de paladio (cara 110). En este trabajo, contrariamente a la evidencia previa hallada en la literatura, se encuentra que la absorción de hidrógeno a presiones altas y a bajas concentraciones (solución sólida) está limitada por difusión en el interior del material. Las velocidades de reacción obtenidas allí son cerca de dos órdenes de magnitud superiores a las registradas por Auer y Grabke [Aue74], a pesar de que las muestras que se emplean tienen un espesor 350 veces más grande. En el segundo trabajo [Ped86], se estudian las modificaciones que surgen sobre la cinética de absorción al contaminar la superficie de las muestras con azufre. En ese caso, la cinética pasa de ser controlada por la difusión a ser controlada por la disociación en la superficie. De esta manera, los autores sugieren que una posibilidad para explicar la discrepancia entre sus resultados y los obtenidos por Auer y Grabke [Aue74] es que las muestras de estos últimos estuvieran contaminadas por alguna impureza no detectada.

En cuanto a la desorción, la situación es más clara. Tanto en [Aue74] como en [Ste84] se concluye que la cinética de desorción está controlada por los procesos que ocurren en la superficie. Sin embargo, las energías de activación obtenidas no concuerdan entre sí (96.2 kJ/mol en el primer trabajo y 44.9 ± 4.5 kJ/mol en el segundo). En el próximo capítulo retomaremos la discusión de la cinética de desorción en este sistema incluyendo en el análisis los resultados de mediciones propias.

6.2.3 Difusión de hidrógeno en paladio

La difusión del hidrógeno en los metales presenta características singulares. En primer lugar la difusividad es entre 15 y 20 órdenes de magnitud mayor a la observada para otros intersticiales como oxígeno y carbono [Ale78b]. Así, los coeficientes de difusión del hidrógeno en los metales tienen valores cercanos a los coeficientes de difusión en líquidos. En segundo lugar, debido al pequeño tamaño del átomo de hidrógeno es posible observar a bajas temperaturas mecanismos de difusión cuánticos (efecto túnel). Estas características convierten a la difusión en sistemas MH en un fenómeno muy interesante desde el punto de vista teórico.

La difusión del hidrógeno en paladio ha sido estudiada experimentalmente por varios métodos [Ale78b, Wip97b]. El acuerdo entre los diferentes autores es en general muy bueno, debido principalmente a las características de las superficies del paladio. Dentro del rango de interés de este trabajo (entre 230K y 900K) los coeficientes de difusión presentan una dependencia con temperatura del tipo Arrhenius y el mecanismo difusivo operante es el mecanismo clásico (saltos térmicamente activados por sobre las barreras de potencial). Los valores aceptados para los coeficientes son [Ale78b, Sey75]:

$$D_{\alpha}(T) = 2.9\ 10^{-3} \exp(-2670/T)\,cm^2/seg \qquad (6.19)$$

y

$$D_{\beta}(T) = 0.9\ 10^{-3} \exp(-2646.1/T)\,cm^2/seg\,. \qquad (6.20)$$

Más detalles sobre la difusión del hidrógeno en los metales pueden hallarse en [Keh78, Ale78b, Fuk93 y Wip97b].

6.2.4 Otras características

Además de los estudios mencionados se encuentran en la literatura numerosos trabajos de física de superficies en los que se estudia la interacción entre el hidrógeno y superficies con diferente orientación de monocristales de Pd [Con74, Beh80, Beh83, Chr91, Oku98]. Algunos de estos trabajos fueron citados anteriormente al considerar la cinética de adsorción, absorción y desorción. Además de estos aspectos, en estos trabajos se identifican los sitios preferenciales de adsorción y se determinan las energías asociadas a estos procesos; se estudia la formación de estructuras ordenadas de los adsorbatos, que dan lugar a diferentes fases, y se analizan otras propiedades de interés para la física de superficies. Desde el punto de vista de la energética del sistema Pd-H, la física de superficies contribuye con las energías asociadas a la quimisorción del hidrógeno sobre distintas caras del paladio. Estas resultan 88 ± 5 kJ/mol Pd(111), 103 ± 5 kJ/mol Pd(110) y 102 ± 5 kJ/mol Pd(100) [Chr91].

6.3 Caracterización de las muestras

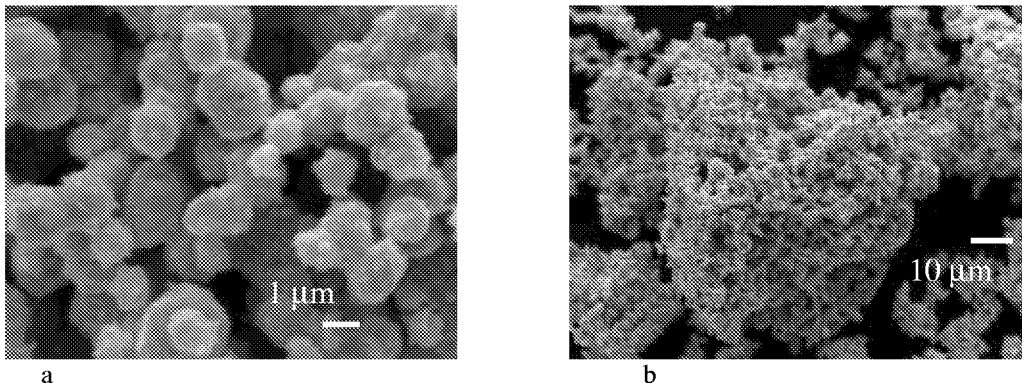
Se analizaron muestras de paladio con diferentes geometrías y tamaños característicos: polvo (tamaño aproximado de partícula de 1μm), gránulos (tamaño aproximado de partícula entre 5 y 10μm), láminas (espesor de 25 μm) y alambres de diferentes diámetros (0.5 y 1.0 mm).

Las muestras fueron analizadas y caracterizadas por una serie de técnicas experimentales complementarias. Principalmente se realizaron observaciones por microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis de composición utilizando análisis dispersivo en energía de rayos X (EDS), difractometría de rayos X (XRD) y espectroscopía Auger (AES, capítulo 8).

6.3.1 Observaciones por SEM

La observación por SEM permitió conocer la morfología de las muestras antes y después de la carga y descarga de hidrógeno sobre el material.

Respecto al polvo se observó que está compuesto de partículas de forma aproximadamente esférica con un radio de alrededor de 1 μm (Fig. 6.2a), agrupadas formando "clusters" de alrededor de 50 μm (Fig. 6.2b). Estos "clusters" tienen muy baja cohesión ya que se desarman fácilmente al presionarlos con una espátula.



a b

Figura 6.2 Fotografías de SEM del polvo de paladio con diferentes magnificaciones.

En algunos casos se observó que las partículas de ~1 μm de diámetro presentaban una subestructura. En la parte izquierda de la figura 6.3 se observan algunas partículas que presentan esta subestructura mientras que en la parte derecha de la figura se observan

partículas aparentemente compactas. Un detalle de ambos tipos de partículas se muestra en la figura 6.4.

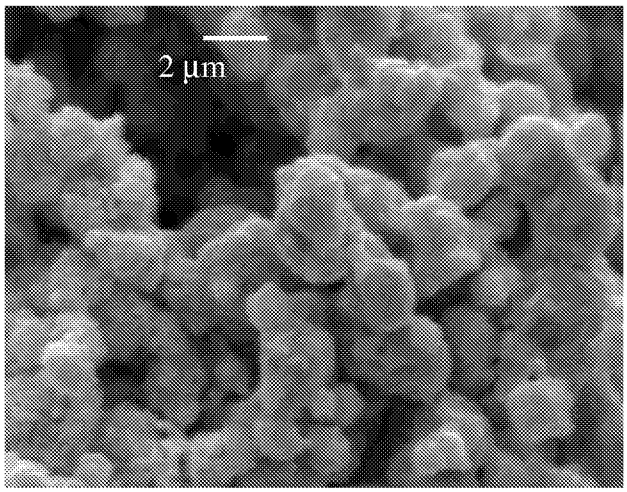


Figura 6.3 Fotografía de SEM que muestra la subestructura observada en algunas partículas de polvo de paladio.

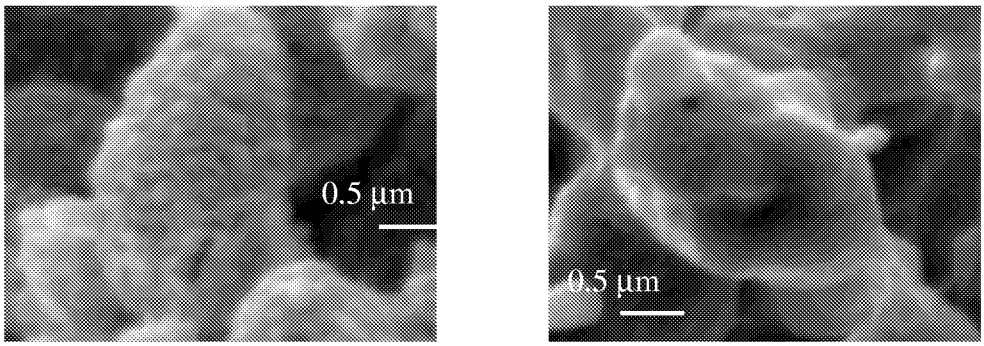
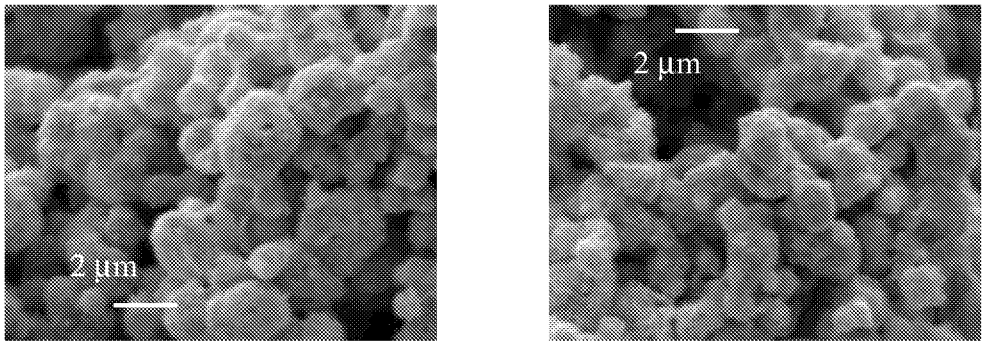


Figura 6.4 Fotografías de SEM que muestran un detalle de una partícula de polvo de paladio que presenta subestructura y otro que no.

No pudimos determinar el origen de esta subestructura.

Respecto al efecto de los ciclos de carga y descarga de hidrógeno sobre las muestras no observamos ningún cambio al analizar polvo de paladio original y polvo ciclado en cargas y descargas de hidrógeno (Figs. 6.5a y 6.5b, respectivamente). Esta característica valida la razón de utilizar paladio para probar el equipo.



a b

Figura 6.5 Fotografías de SEM del polvo de paladio original (a) y polvo de paladio ciclado en cargas y descargas de hidrógeno (b).

En los gránulos de paladio se observó una variedad de tamaños más amplia que en el polvo. La figura 6.6 muestra una zona típica de la muestra analizada.

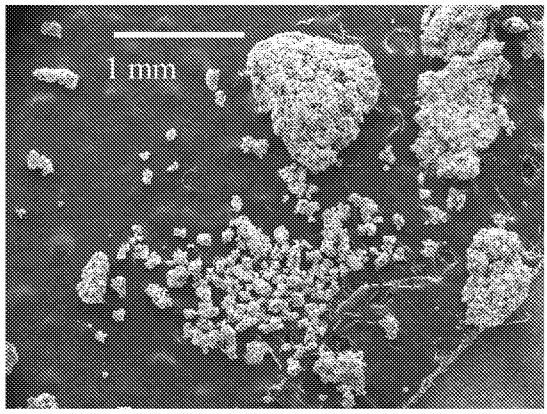


Figura 6.6 Fotografía de SEM con baja magnificación de los gránulos de paladio.

La identificación visual permite discriminar gránulos con tamaños entre 0.1 mm y 1 mm. La cohesión de los gránulos es diferente a la observada en los "clusters" del polvo. No fue posible disociarlos con la ayuda de una espátula y la compactación de la muestra los deforma, aplanándolos.

Con mayor aumento se logra obsevar la estructura más fina de los gránulos (Fig. 6.7)

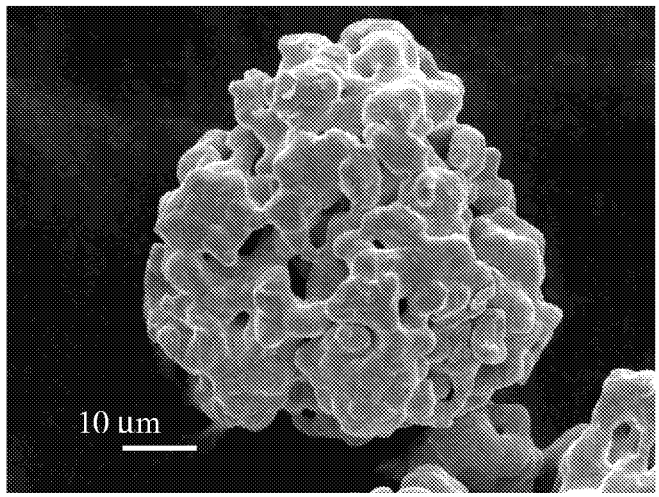


Figura 6.7 Fotografías de SEM que muestra las partículas que forman los gránulos de paladio.

Se observa una intrincada red de partículas, de formas irregulares, ligadas entre sí. Esta misma estructura interna se observó en varios gránulos de distintos tamaños. Aparentemente la única diferencia entre los gránulos chicos y los grandes es la cantidad de partículas entrelazadas. La figura 6.8 corresponde a una vista con menor aumento de la superficie de un gránulo grande.

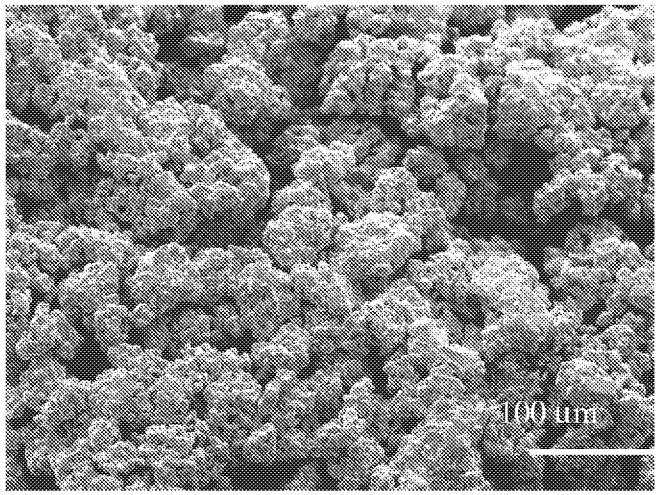


Figura 6.8 Fotografías de SEM de la superficie de un gránulo grande de paladio.

Basándonos en estas fotografías, estimamos el radio de las partículas que componen los gránulos entre 5 y 10 µm.

Nuevamente, no se observaron diferencias morfológicas entre los gránulos originales y los ciclados con hidrógeno.

Al analizar las láminas de paladio de 25 µm de espesor se observó que la superficie de las mismas era altamente regular y sin defectos aparentes. Para magnificaciones iguales a la de la figura 6.7 no se observan más que algunos poros aislados y algún pequeño surco, probablemente producido por el manipuleo de la muestra. Tampoco se observaron diferencias morfológicas de importancia luego de la interacción con hidrógeno.

A continuación se presentan fotografías obtenidas para un alambre de 0.5 mm de diámetro. Los alambres no mostraron rasgos morfológicos de interés, aunque permitieron observar el efecto del hidrógeno en las muestras. La figura 6.9 muestra la superposición en igualdad de escalas de una foto del alambre original (parte superior) y de un alambre sometido a ciclos de carga y descarga de hidrógeno (parte inferior).

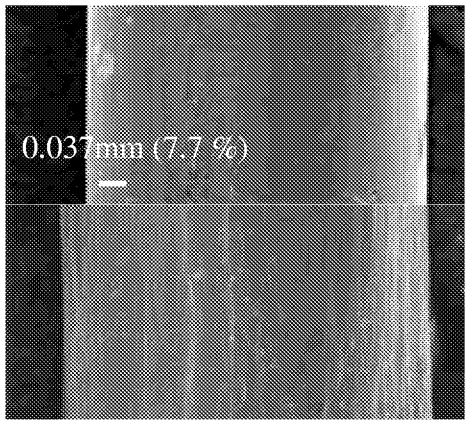


Figura 6.9 Fotografías de SEM que muestran la expansión de un alambre de paladio ciclado en cargas y descargas de hidrógeno (imagen inferior) respecto al material original (imagen superior).

Se observa que el alambre ciclado con hidrógeno presenta un diámetro 7.7% mayor al del alambre original. Esta diferencia de tamaño se debe a las deformaciones residuales que quedan en la muestra luego de la importante expansión del material que se produce al formarse la fase β. También se puede apreciar las deformaciones tipo "estrías" inducidas en

la superficie por el hidrógeno. La figura 6.10 muestra con más detalle la comparación de la superficie original y la superficie ciclada.

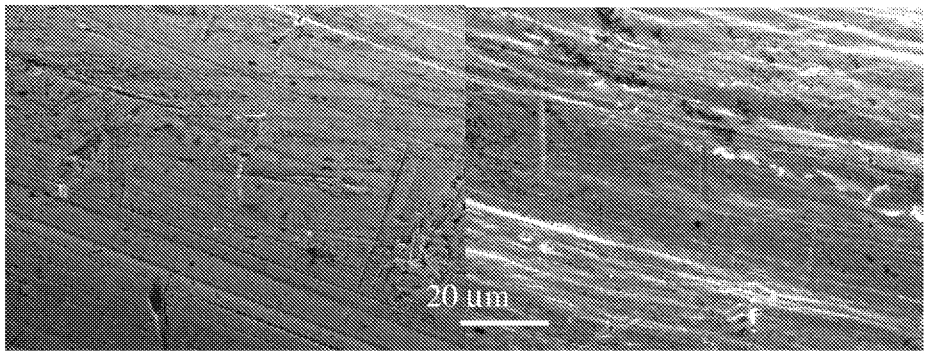


Figura 6.10 Fotografías de SEM que muestran las diferencias en la morfología superficial entre el alambre original (izq.) y un alambre ciclado en cargas y descargas de hidrógeno (der.).

También se obtuvieron imágenes de alambres modificados por un tratamiento electroquímico específicamente diseñado para aumentar la superficie reactiva de las muestras. El tratamiento [Kes96] consiste en someter a la muestra a ciclos de oxidación/reducción generando un incremento de la relación superficie/volumen por aumento de la rugosidad superficial. La figura 6.11 permite comparar la parte superior del alambre, sometida al tratamiento electroquímico, con la parte inferior correspondiente al material en su estado original. Se puede observar un detalle de ambas zonas en la figura 6.12.

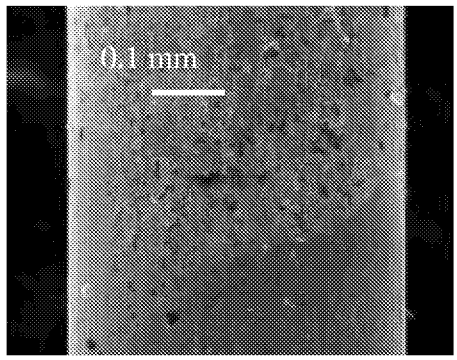


Figura 6.11 Fotografía de SEM de un alambre de paladio de 0.5mm de diámetro. La parte superior ha sido tratada electroquímicamente para aumentar la superficie específica.

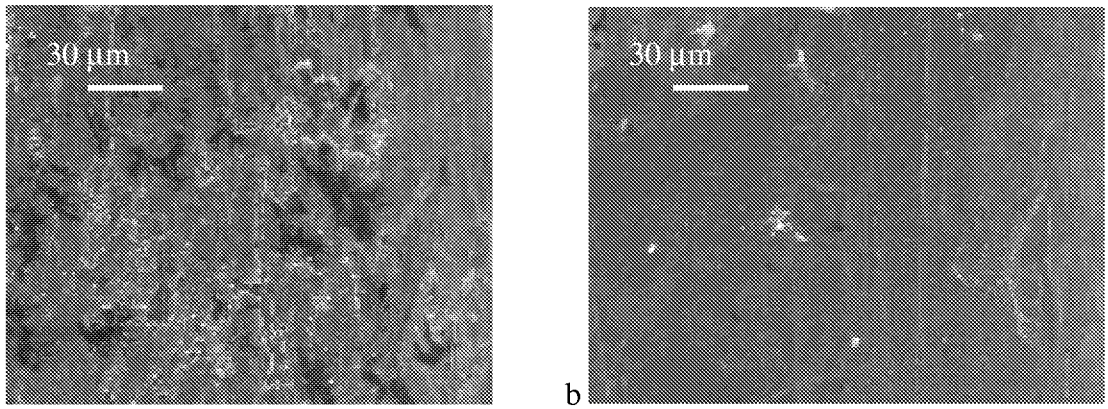


Figura 6.12 Fotografías de SEM del alambre de paladio de 0.5 mm de diámetro que muestran detalles de las zonas tratadas (a) y no tratadas (b) electroquímicamente.

Se observa que la muestra tratada presenta una superficie más irregular, con pozos y protuberancias tipo escamas con una separación del orden de 10 μm.

También se analizó en el microscopio electrónico de barrido la composición de las muestras mediante EDS. El análisis mostró únicamente picos correspondientes al paladio.

La tabla 6.1 resume las principales características morfológicas de las muestras estudiadas.

Muestra	Longitud característica	Observaciones
Polvo	1 μm	Partículas aproximadamente esféricas. En algunas partículas se observa una subestructura de origen desconocido. No se observan efectos causados por el ciclado con hidrógeno.
Gránulos	5-10 μm	Se observan una amplia variedad de tamaños en los gránulos (entre 0.1 mm y 1 mm). Los gránulos están compuestos por partículas de forma irregular de un tamaño entre 5 y 10 μm intrincadamente ligadas entre sí. No se observan efectos producidos por el hidrógeno.
Alambre	0.5 mm	El alambre original presenta únicamente algunos surcos en la superficie. Luego de la interacción con hidrógeno queda una deformación residual del 7.7% en el diámetro y se observa una mayor rugosidad en la superficie.
Alambre tratado	0.5 mm	El tratamiento de oxidación/reducción incrementa la irregularidad de la superficie mediante la aparición de escamas con una separación típica de 10 μm.
Lámina	25 μm	No se observan rasgos morfológicos de interés. No se observan efectos producidos por el hidrógeno.

Tabla 6.1 Principales características morfológicas de las muestras analizadas.

Algunas cantidades de interés derivadas de las observaciones por SEM se presentan en la tabla 6.2.

	Polvo	Gránulos	Lámina	Alambre
Pureza	Impurezas entre 0.5 y 2.0 ppm de Pt, Si y Mg	99.99% (Aldrich)	99.9% (Aldrich)	99.9% (Aldrich)
Longitud característica	10^{-6} m (radio aprox.)	5-10 10^{-6}m (radio aprox.)	2.5 10^{-5} m (espesor)	1 10^{-3} m (diámetro)
Superficie	2.5 10^{-1} m^2/g	2.5-5 10^{-2} m^2/g	6.67 10^{-3} m^2/g	2.33 10^{-4} m^2/g
Relación superficie/ volumen (γ)[†]	3 10^{-3}	3-6 10^{-4}	8 10^{-5}	4 10^{-6}
γ/γ_{polvo}	1	1-2 10^{-1}	2.7 10^{-2}	1.3 10^{-3}
Tiempos de difusión a 294K[‡]	0.003 seg. (α) 0.009 seg. (β)	0.08-0.3 seg. (α) 0.2-0.9 seg. (β)	0.5 seg. (α) 1.4 seg. (β)	0.4 horas (α) 1.1 horas (β)

Tabla 6.2 Algunas cantidades características de las muestras de paladio utilizadas.

6.3.2 Difractometría de rayos X

La difractometría de rayos X permitió determinar la existencia de otras fases en las muestras y observar el efecto del ciclado en las características estructurales del paladio. Se analizaron únicamente muestras de polvo de paladio.

Respecto al estado de pureza original de las muestras empleadas, se observó que el paladio original contenía una pequeña cantidad de óxido de paladio. La figura 6.13 muestra el difractograma correspondiente.

[†] El cálculo de la relación superficie/volumen se realizó considerando que la superficie se extiende hacia el interior del material hasta una profundidad de 10 Å (alrededor de dos veces y media el parámetro de red del paladio). La relación superficie/volumen tiene un sentido comparativo entre las distintas muestras.

[‡] Los tiempos de difusión corresponden al tiempo medio que demora el hidrógeno en recorrer una distancia igual al tamaño característico de la muestra considerada (tamaño de partícula, espesor de la lámina, radio del alambre, etc.)

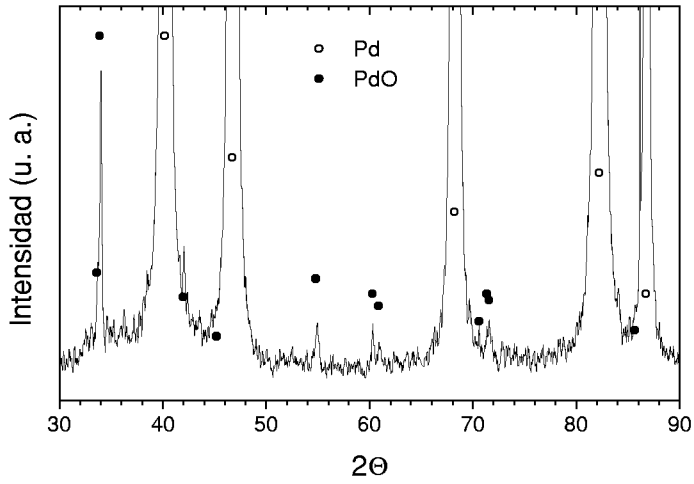


Figura 6.13 Espectro de XRD del polvo de paladio original. Se puede apreciar la presencia de picos asociados al elemento puro (símbolos huecos) y su óxido (símbolos llenos).

Los pequeños picos asociados al óxido desaparecen luego de unas pocas mediciones de TDS indicando el efecto reductor de la interacción con hidrógeno.

El efecto estructural de la carga de hidrógeno sobre el paladio se analizó comparando el pico (111) de una muestra en su estado original con el de una muestra hidrurada y posteriormente descargada. La comparación se presenta en la figura 6.14.

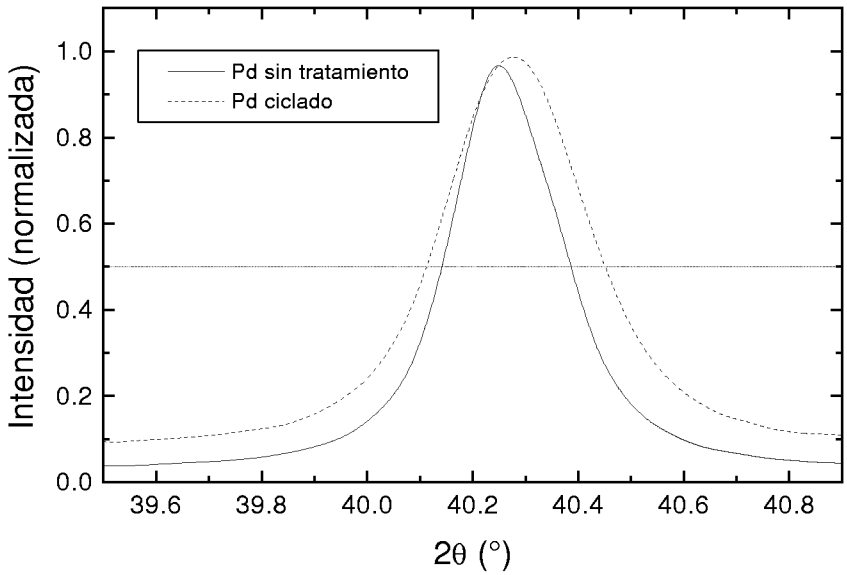


Figura 6.14 Comparación del pico (111) del paladio de una muestra original (línea llena) y otra ciclada en cargas y descargas de hidrógeno (línea punteada).

Se observa principalmente un ensanchamiento importante del pico correspondiente al material ciclado con hidrógeno. Este ensanchamiento se debe a la presencia de deformaciones residuales en el material consecuencia de la fuerte expansión y deformación que experimenta al ser hidrurado. Luego de realizar un segundo ciclo de absorción y desorción de hidrógeno sobre la misma muestra no se observó un incremento adicional del ancho del pico. Esto indica la saturación del fenómeno luego de la primera reacción de

hidruración. La posición del pico de difracción permite obtener el parámetro de red del material que resulta 3.88 ± 0.03 Å, en excelente acuerdo con el valor aceptado para el paladio de 3.89 Å (Ec. 6.7). El parámetro de red que se obtiene del espectro del material ciclado difiere en menos del error experimental (~1%) con el parámetro del material puro.

Además de los análisis de composición y de estructura de las muestras, se obtuvieron varios difractogramas del polvo de paladio durante un experimento de TDS *in situ*. Estas mediciones fueron posibles gracias a la implementación en el difractómetro de una cámara que permite variar la temperatura de la platina de medición en forma controlada desde temperaturas cercanas a la del nitrógeno líquido hasta 150 °C. También facilitaron la tarea las bajas presiones de hidrógeno necesarias para realizar la carga del polvo de paladio (~0.4 atm). En la figura 6.16 se muestra una secuencia de difractogramas obtenidos en puntos clave del experimento a lo largo de dos mediciones típicas de TDS sobre la misma muestra. Se presentan únicamente los picos más intensos (111). La secuencia está ordenada cronológicamente de arriba hacia abajo. La figura 6.15 muestra las condiciones de temperatura, concentración estimada de hidrógeno en la muestra y presión durante las mediciones.

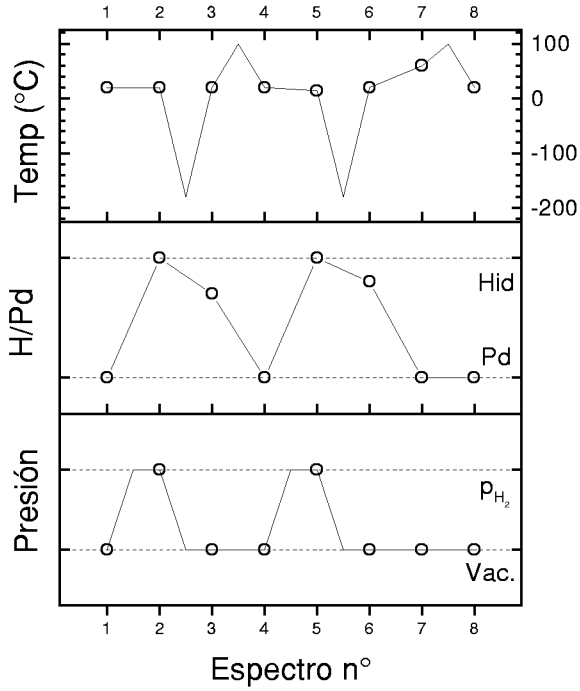


Figura 6.15 Condiciones de temperatura, concentración de hidrógeno y presión correspondientes a los espectros de la figura 6.16.

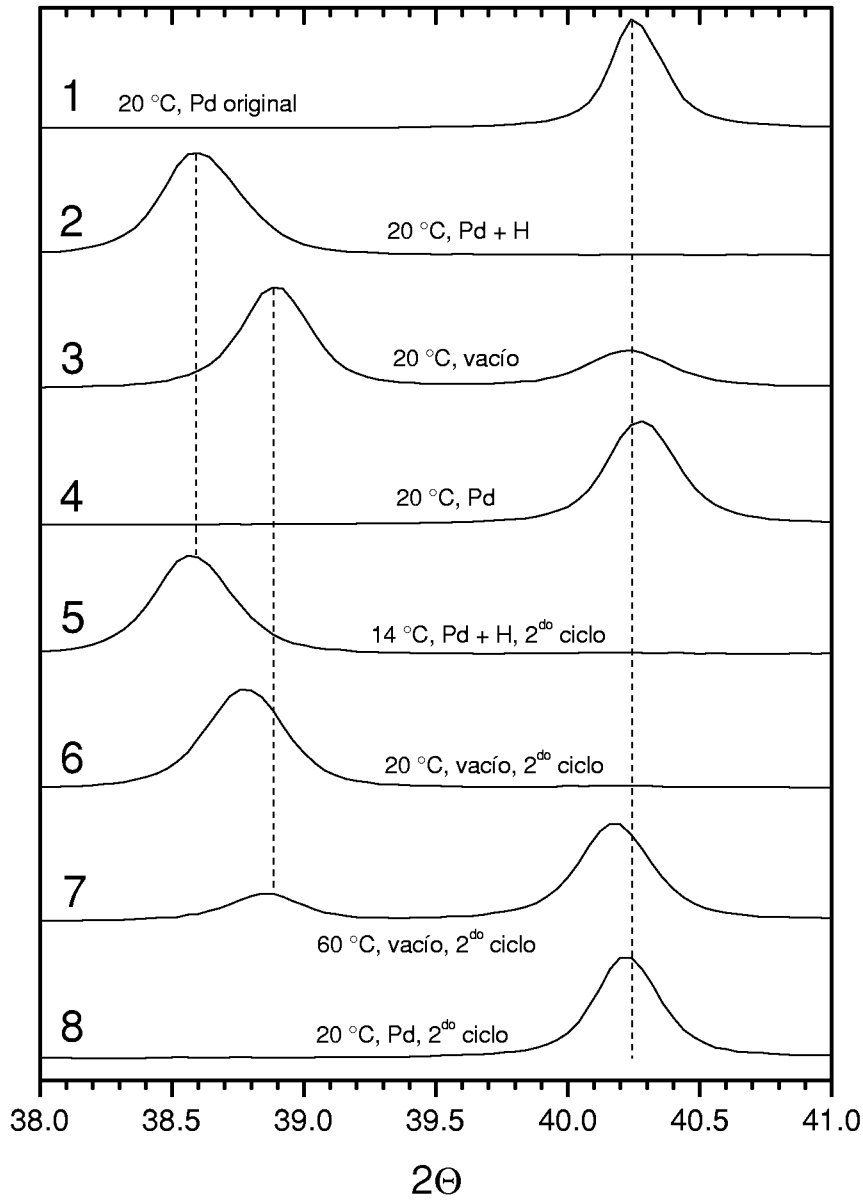


Figura 6.16 Secuencia de espectros de XRD obtenida durante un experimento de TDS *in situ* (descripción en el texto).

El primer espectro corresponde al paladio sin hidrógeno. El segundo espectro se obtuvo luego de hidrurar completamente la muestra a temperatura ambiente (fase β). Se observa el desplazamiento del pico principal hacia ángulos menores, directamente relacionado con el aumento del parámetro de red del paladio debido a la absorción del hidrógeno. La determinación del parámetro de red a partir de este pico resulta en el valor 4.04 ± 0.03 Å, en muy buen acuerdo con el valor reportado para la fase β, mayor o igual a 4.025 Å (Ecs. 6.7 y 6.8). Se observa también el aumento del ancho del pico debido a las deformaciones que aparecen en el material. El tercer espectro nuevamente corresponde a temperatura ambiente, pero luego de haber enfriado la muestra hasta temperaturas cercanas a la del nitrógeno líquido y haber evacuado la cámara (hasta la siguiente hidruración se mantienen condiciones de vacío dinámico). En este espectro se observan dos picos, ya que nos encontramos en el campo de dos fases. El pico que está situado a menores ángulos corresponde a la fase β (concentración β_{min}), mientras que el que está situado a ángulos

mayores corresponde a fase α (concentración α_{max}). A esta temperatura ya hubo una importante desorción de hidrógeno lo que produce la aparición de la fase α. El cálculo de los parámetros de red a partir de las posiciones de los picos resulta en el valor 3.88 ± 0.03 Å para la fase α y 4.01 ± 0.03 Å para la fase β, en excelente acuerdo con los valores reportados para estas cantidades (Ecs. 6.7 y 6.8). El cuarto espectro también está tomado a temperatura ambiente, pero esta vez luego de haber calentado la muestra hasta 100 °C. Este calentamiento asegura que todo el hidrógeno contenido en la muestra fue desorbido. Se observa que el pico reaparece en la misma posición que el correspondiente al paladio original, siendo la única diferencia apreciable un aumento en el ancho debido a las deformaciones residuales antes mencionadas. Los espectros que siguen corresponden a un segundo ciclo similar al anterior. El quinto espectro corresponde a la muestra hidrurada a temperatura ambiente. En el sexto espectro (temperatura ambiente luego de haber enfriado a nitrógeno líquido y evacuado la cámara) no se observa un pico correspondiente a hidrógeno en la fase α en el material. Esto podría deberse a pequeñas diferencias en el tiempo transcurrido durante los pasos previos. El séptimo espectro se obtuvo cuando la muestra llegó a 60 °C, pocos minutos después de haberse obtenido el sexto espectro. A esta temperatura se puede observar que el sistema se encuentra en la región de coexistencia de las fases α y β, y que la proporción de fase α es mayor a la de fase β. Se observa también que la posición del pico correspondiente a la fase β coincide con la correspondiente del tercer espectro. Es decir, las concentración de equilibrio en la fase β a 20 °C y a 60 °C son muy parecidas (parámetros de red similares). Finalmente, el octavo espectro corresponde al material luego de haber sido calentado en vacío hasta 100 °C. Se recupera una vez más el espectro del paladio puro.

6.4 Conclusiones

Se realizó una caracterización de las muestras mediante observaciones por SEM, XRD y EDS.

Las observaciones de microscopía permitieron conocer la morfología y determinar los tamaños característicos de las muestras. El polvo de paladio se compone de partículas de forma aproximadamente esférica con un tamaño característico de 1 μm. No se observaron efectos en la morfología producto de la interacción con hidrógeno. Los gránulos aparecen en un conjunto más amplio de tamaños, entre 0.1 mm y 1 mm. Microscópicamente los gránulos se componen de una intrincada red de partículas irregulares con tamaños entre 5 y 10 μm, ligadas entre sí. Tampoco se observan en este caso efectos apreciables de la interacción con hidrógeno. La observación de alambre de paladio permitió ver la presencia de algunos surcos superficiales en la muestra original que luego de algunos ciclos de carga y descarga con hidrógeno aparecían más profundos e irregulares. También se pudo apreciar un incremento en el diámetro del alambre del 7.7% luego de la interacción con el gas. Este incremento se origina en las fuertes expansiones y deformaciones que tienen lugar en el material durante la formación de la fase β. La observación del alambre de paladio sometido a un tratamiento de oxidación/reducción mostró un incremento de la superficie del material causado por la aparición de defectos con forma de escamas en la superficie. Las láminas no presentaron rasgos morfológicos llamativos ni cambios importantes luego de la hidruración.

La difractometría de rayos X permitió analizar químicamente las muestras y observar el efecto de la carga con hidrógeno sobre el paladio. Se analizaron mediante esta técnica muestras de paladio en polvo. Respecto a la pureza de las muestras, se observó que el material original presentaba una pequeña cantidad de óxido de paladio que fue reducida luego de algunos ciclos de carga y descarga con hidrógeno. En cuanto a los efectos estructurales del hidrógeno se observó un ensanchamiento de los picos de difracción luego

de la interacción con el gas. Este ensanchamiento se produce por las deformaciones que aparecen durante la reacción de hidruración.

Finalmente, se realizó una medición de TDS en la cámara del difractómetro que permitió obtener espectros de difracción en puntos clave del experimento. Entre otras cosas se pudo observar el cambio del parámetro de red del material, y el ensanchamiento de los picos de difracción durante y luego de la interacción con hidrógeno.

Referencias

[Ale78a] G. Alefeld and J. Völkl (Ed.) *Hydrogen in Metals I and II* (Topics in Applied Physics, vols. 28 and 29), Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1978.

[Ale78b] J. Völkl and G. Alefeld. *Diffusion of Hydrogen in Metals*, en Hydrogen in Metals II (G. Alefeld and J. Völkl, ed.), Springer, Berlín, Heidelberg, New York, 1978.

[Ast66] J. G. Aston. *Engelhard Ind. Techn. Bull.* **7** 14 (1966).

[Aue74] W. Auer and H. J. Grabke. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **78** 58 (1974).

[Beh80] R. J. Behm, K. Christmann and G. Ertl. *Surf. Sci.* **99** 320 (1980).

[Beh83] R. J. Behm, V. Penka, M. G. Cattania, K. Christmann and G. Ertl. *J. Chem. Phys.* **78** 7486 (1983).

[Bro65] H. Brodowsky. *Z. Physik. Chem.* NF **44** 129 (1965).

[Buc76a] R. Bucur, V.Mecea and T. B. Flanagan. *Surf. Sci.* **54** 477 (1976).

[Buc76b] R. Bucur, V.Mecea and E. Indrea. *J. Less-Common Met.* **49** 147 (1976).

[Buc77] R. Bucur. *Surf. Sci.* **62** 519 (1977).

[Bus99] K. H. J. Buschow (Ed.). Proceedings of the International Symosium on Metal-Hydrogen Systems – Fundamentals and Applications, Hangzhou, China, Octubre 1998. *J. Alloys Comp.* **293-295** (1999).

[Chr91] K. Christmann. *Introduction to Surface Physical Chemistry*, Springer-Verlag, New York, 1991.

[Con74] H. Conrad, G. Ertl and E. E. Latta. *Surf. Sci.* **41** 435 (1974).

[Fri73] H. Frieske, E. Wicke. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **77** 50 (1973).

[Fuk93] Y. Fukai. *The Metal-Hydrogen System*, Springer-Verlag, Berlín, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, Budapest, 1993.

[Gra866] T. Graham. *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)* **156** 415 (1866).

[Kay86] B. D. Kay, C. H. F. Peden and D. Wayne Goodman. *Phys. Rev. B.* **34** 817 (1986).

[Keh78] K. W. Kehr. *Theory of the Diffusion of Hydrogen in Metals*, en Hydrogen in Metals II (G. Alefeld and J. Völkl, ed.), Springer, Berlín, Heidelberg, New York, 1978.

[Kes96] Kessler et al. *Langmuir* **12** 6587 (1996).

[Lew67] F. A. Lewis. *The Palladium Hydrogen System*, Academic Press, London, NewYork, 1967.

[Oku98] H. Okuyama, W. Siga, N. Takagi, M. Nishijima and T. Aruga. *Surf. Sci.* **401** 344 (1998).

[Ped86] C. H. F. Peden, B. D. Kay and D. W. Goodman. *Surf. Sci.* **175** 215 (1986).

[Sch75] J. E Schirber, B. Morosin. *Phys. Rev B* **12** 117 (1975).

[Sch92] L. Schlapbach (Ed.) *Hydrogen in Intermetallic Compounds I and II* (Topics in Applied Physics, vols. 63 and 67), Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1992.

[Sey75] E. F. W. Seymour. *Phys. Rev. Lett.* **35** 165 (1975).

[Ste84] A. Stern, A. Resnik and D. Shaltiel. *J. Phys. F: Met. Phys.* **14** 1625 (1984).

[Wag32] C. Wagner. *Z. Physik. Chem. Abt.* **A 159** 459 (1932).

[Wag44] C. Wagner. *Z. Physik. Chem.* **A 193** 386 (1944).

[Wic64] E. Wicke, G. H. Nernst. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **68** 224 (1964).

[Wic78] E. Wicke and H Brodowsky. *Hydrogen in Palladium and Palladium Alloys*, en Hydrogen in Metals II (G. Alefeld and J. Völkl, ed.), Springer, Berlín, Heidelberg, New York, 1978.

[Wip97a] H. Wipf (Ed.) *Hydrogen In Metals III* (Topics in Applied Physics, vol. 73), Springer, Berlín, Heidelberg, New York, 1997.

[Wip97b] H. Wipf. *Diffusion of Hydrogen inMetals*, en Hydrogen in Metals III (H. Wipf, Ed.), Springer, Berlín, Heidelberg, New York, 1997.

Capítulo 7

Aplicación al estudio del sistema paladio-hidrógeno

En este capítulo se presenta un análisis de la cinética de desorción de hidrógeno en el sistema Pd-H realizado mediante Espectroscopía de Desorción Térmica. Se estudia en detalle la desorción en muestras de paladio en polvo, determinándose las características generales del proceso cinético, el mecanismo limitante para la desorción y las constantes de reacción asociadas al proceso. Se comparan también las mediciones del polvo con resultados obtenidos en muestras con otras geometrías y tamaños característicos: gránulos, láminas y alambres.

7.1 Introducción

En este capítulo se presentan mediciones de TDS sobre distintas muestras de paladio. En primer lugar se analizan en detalle mediciones obtenidas sobre polvo, determinándose el mecanismo limitante para la desorción y obteniéndose las energías de activación correspondientes. Luego, se comparan estas mediciones con espectros medidos sobre gránulos, láminas y alambres de paladio. Las mediciones se realizaron utilizando el equipo experimental descripto previamente (Cap. 5).

Durante la realización de los experimentos observamos que algunas muestras se contaminaban superficialmente con azufre aparentemente contenido en el acero de la tapa del reactor. El análisis detallado de los efectos de esa contaminación se presenta en el próximo capítulo. En el caso del polvo fue posible evitar la contaminación del material utilizando tiempos de carga reducidos, y gracias a la alta superficie reactiva y la morfología de la muestra. Para el resto de las muestras no pudo evitarse la contaminación de la superficie. Esto se debe a la menor superficie expuesta, la morfología de las muestras y los mayores tiempos de carga. Debido a la contaminación superficial no se pudo realizar para los gránulos, láminas y alambres un estudio tan detallado de la cinética de desorción como se realiza para el polvo. A pesar de este inconveniente, se obtuvieron espectros representativos de estas muestras con el fin de analizar la sistemática de los espectros y las modificaciones que aparecen en ellos como consecuencia de las distintas morfologías y tamaños característicos considerados.

7.2 Resultados en polvo de paladio

7.2.1 Características generales

Para realizar mediciones sobre el polvo de paladio (tamaño de partícula aproximado de 1 μm) se utilizaron cantidades de muestra entre 4 y 30 mg. El material era colocado en la cavidad del portamuestra y prensado *in situ* manualmente. El objeto del prensado es aumentar la conductividad térmica entre las diferentes partículas del polvo. Las muestras se cargan en tiempos de alrededor de 15 minutos a presiones entre 20 y 40 kPa.

En las figuras 7.1 y 7.2 se muestra un conjunto de espectros obtenidos para velocidades de calentamiento de 6 K/min. y concentraciones iniciales de hidrógeno entre 0.04 y 1.25 [H]:[Pd]. Dependiendo de la concentración inicial (c_0) utilizada, se observan uno o dos picos de desorción. Para valores de c_0 mayores a 0.79 [H]:[Pd] se observan dos picos: uno cuyo máximo se ubica alrededor de 200K, que llamamos pico A, y otro más intenso ubicado en 280K que llamamos pico B. Por debajo de 0.79 [H]:[Pd], sólo se observa el pico B. Para espectros obtenidos luego de una carga inicial por encima de 0.79 [H]:[Pd], las variaciones en los espectros con la disminución de c_0 consisten en la disminución de la intensidad del pico A y su desplazamiento hacia temperaturas mayores. En ese rango el pico B no cambia apreciablemente. Para un valor de c_0 cercan a los 0.79 [H]:[Pd], el pico A se convierte en un pequeño hombro, mientras que el pico B mantiene sus características originales. Para espectros medidos con concentraciones iniciales por debajo de 0.79 [H]:[Pd], la intensidad del pico B comienza a disminuir con la reducción de c_0 y el máximo de desorción se desplaza hacia temperaturas menores. En todo este rango, independientemente de la carga inicial de hidrógeno, el pico B comienza aproximadamente a una misma temperatura (alrededor de 200K) y los flancos ascendentes del pico coinciden.

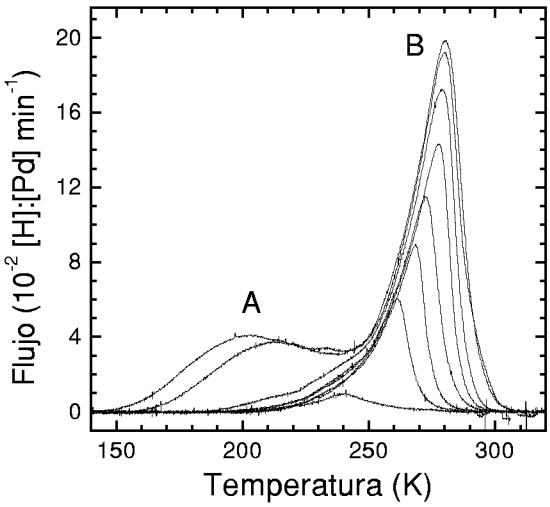


Figura 7.1 Espectros experimentales de TDS medidos en polvo de paladio para distintas cargas de hidrógeno y una velocidad de calentamiento de 6K/min.

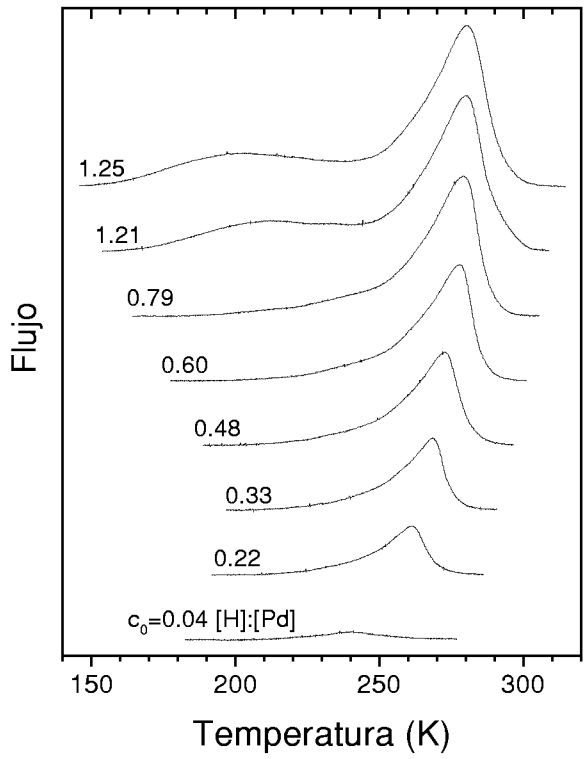


Figura 7.2 Espectros experimentales de la figura 7.1 desglosados. Los valores de c_0 se indican en la figura.

A partir de un espectro de TDS es posible construir la "trayectoria" que recorre el sistema en el espacio concentración-temperatura durante la desorción. Conociendo la concentración inicial en la muestra (integral de todo el espectro) e integrando el espectro hasta una temperatura dada, se obtiene la concentración promedio en la muestra a esa temperatura[†]. La curva construida con los pares concentración-temperatura constituye la "trayectoria" del sistema. Esta "trayectoria" puede graficarse superpuesta al diagrama de fases y de esta manera se tiene una idea del estado del sistema en distintos puntos del espectro. Es importante remarcar que la superposición de la "trayectoria" con el diagrama de fases de equilibrio es indicativa, puesto que el proceso de desorción se encuentra fuera del equilibrio. Las "trayectorias" asociadas a los espectros de las figuras 7.1 y 7.2 se muestran en la figura 7.3.

[†] Recordemos que tanto la concentración inicial como la concentración a una dada temperatura en la muestra se obtienen mediante la integración del flujo como función del tiempo. Si la integración se realiza considerando el flujo como función de la temperatura debe dividirse el resultado obtenido por la velocidad de calentamiento.

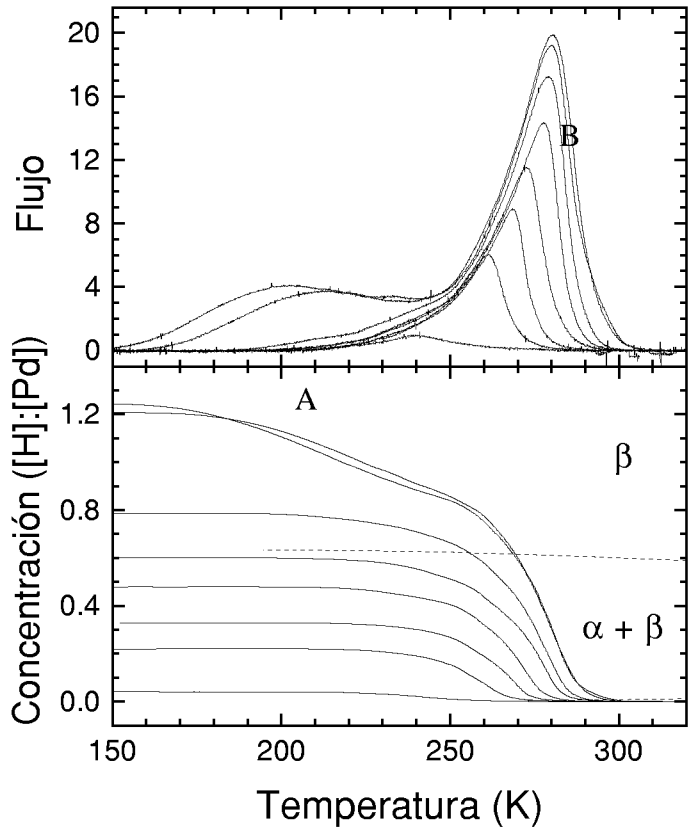


Figura 7.3 Espectros de TDS del polvo de paladio (Figs. 7.1 y 7.2) y "trayectoria" del sistema en el espacio concentración-temperatura junto al diagrama de fases correspondiente.

Del análisis de la figura 7.3 se deduce lo siguiente.

- El pico A corresponde a hidrógeno desorbido mientras el sistema está en la fase β.
- El pico B corresponde a hidrógeno desorbido cuando el sistema se encuentra en la región de coexistencia de las fases α y β. Para concentraciones iniciales superiores a 0.79 [H]:[Pd] se observa que la mayor parte del pico B aparece cuando el sistema se encuentra en la región de coexistencia y para valores de c_0 menores a 0.60 [H]:[Pd] ya no se observa el pico A.
- A partir del análisis de los mecanismos limitantes asociados a cada pico de desorción (Sec. 7.2.2), no se espera observar un pico correspondiente a la desorción desde la fase α. De todas maneras, el valor de TSS asociado a esta fase es tan bajo (Fig. 6.1) que un eventual pico de desorción formado por hidrógeno disuelto en esa fase estaría por debajo del límite de detección del equipo.
- Se observa que en los espectros que corresponden a valores de c_0 mayores a 0.79 [H]:[Pd] la primera parte del flanco ascendente del pico B aparece cuando el sistema todavía se encuentra en la fase β. Es posible que esto se deba a un error sistemático en la medición del flujo (sobre-estimación), ya que no hemos podido verificar la calibración del sensor de flujo provista por el fabricante.
- La identificación de los picos concuerda con interpretaciones previas reportadas en la literatura [Ste84].

Antes de realizar el análisis de la cinética de desorción presentamos espectros obtenidos a distintas velocidades de calentamiento y analizamos la reproducibilidad de las

mediciones. La figura 7.4 muestra un conjunto de espectros obtenidos sobre una misma muestra para concentraciones iniciales similares (fase β) y velocidades de calentamiento entre 6 y 30 K/min. Se observa que, independientemente de la velocidad de calentamiento, los espectros presentan la misma estructura, desplazándose a temperaturas mayores y aumentando su intensidad a medida que se incrementa el valor de α. Este comportamiento concuerda con resultados experimentales previos [Ste84] y con los análisis teóricos presentados previamente (Sec. 2.4.1, 2.4.2 y 3.2.2.1).

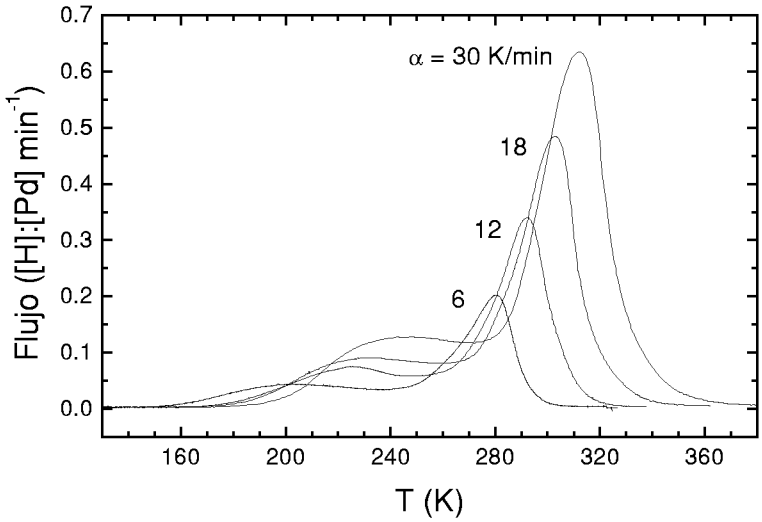


Figura 7.4 Espectros de desorción de paladio en polvo obtenidos para diferentes velocidades de calentamiento (indicadas en la figura) y concentraciones iniciales similares (fase β).

La reproducibilidad de las mediciones en una misma muestra fue muy buena. La figura 7.5 muestra dos espectros medidos en condiciones similares.

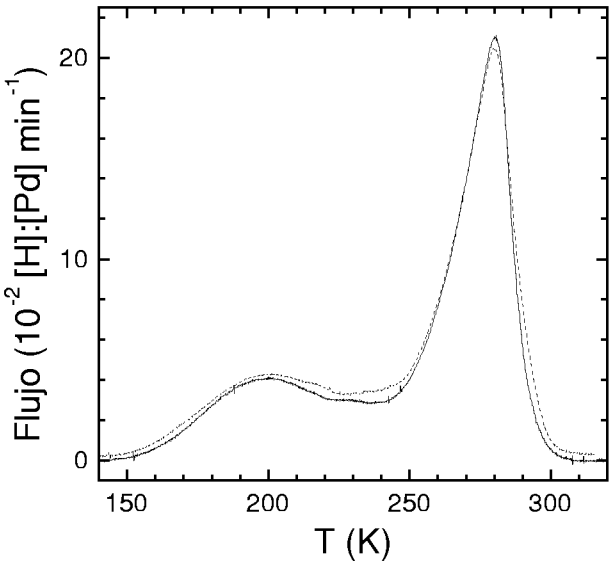


Figura 7.5 Comparación de dos espectros obtenidos bajo condiciones similares para la misma muestra de paladio en polvo (velocidad de calentamiento 6 K/min. y concentración inicial 1.309 [H]:[Pd]).

Sin embargo, al comparar espectros obtenidos sobre distintas muestras del mismo lote de polvo, se registraron variaciones en los resultados. Las variaciones presentan una correlación con la masa de la muestra. Con el aumento de esta cantidad, los espectros se

hacen menos intensos y se desplazan hacia temperaturas mayores. El efecto se nota a velocidades de calentamiento de 6K/min. y prácticamente desaparece para velocidades de calentamiento cercanas a los 30 K/min. (Figs. 7.6 y 7.7).

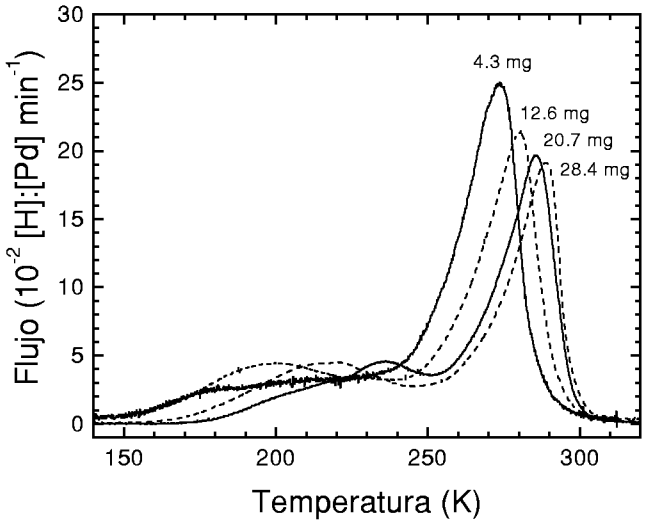


Figura 7.6 Comparación de espectros obtenidos bajo condiciones similares (velocidad de calentamiento de 6K/min., concentración inicial en la fase β) para distintas muestras de paladio en polvo. La masa de las muestras se indica en el dibujo.

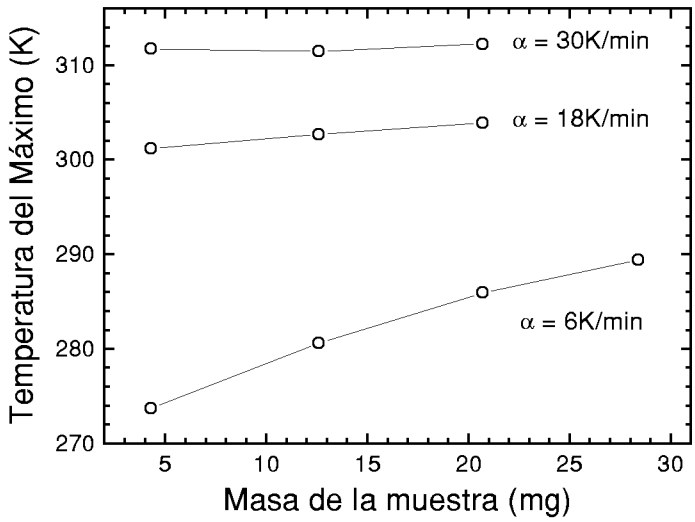


Figura 7.7 Variación de la temperatura del máximo del pico B con la masa de la muestra (velocidades de calentamiento de 6, 18 y 30 K/min. y concentraciones iniciales similares en la fase β).

Creemos que este efecto no se debe a una falta de uniformidad en la temperatura de las muestras (ocasionada por un empeoramiento de la conductividad térmica entre las partículas del polvo por el incremento del volumen de las muestras con la masa) ni que esté relacionado con un retardo temporal en la detección del gas desorbido en regiones de la muestra cercanas al fondo del portamuestra (mayor impedancia para la salida del gas originada en el mayor volumen de las muestras). En cualquiera de estos dos casos el efecto debería acentuarse en experimentos realizados a velocidades de calentamiento mayores (no se observa, Fig. 7.7). Consideramos que los cambios en los espectros se producen por la reabsorción de gas en la muestra. En la Sección 5.2.5 mostramos que la desorción de

hidrógeno de la muestra produce un pequeño aumento en la presión residual registrada en la cámara. Esta presión residual será un factor a tener en cuenta cuando sea comparable a la presión de equilibrio asociada a la transformación $\alpha \leftrightarrow \beta$ en el sistema Pd-H. La figura 7.8 muestra esta presión de equilibrio y las condiciones de temperatura y presión [†] correspondientes al máximo del pico B de los espectros considerados en la figura 7.7.

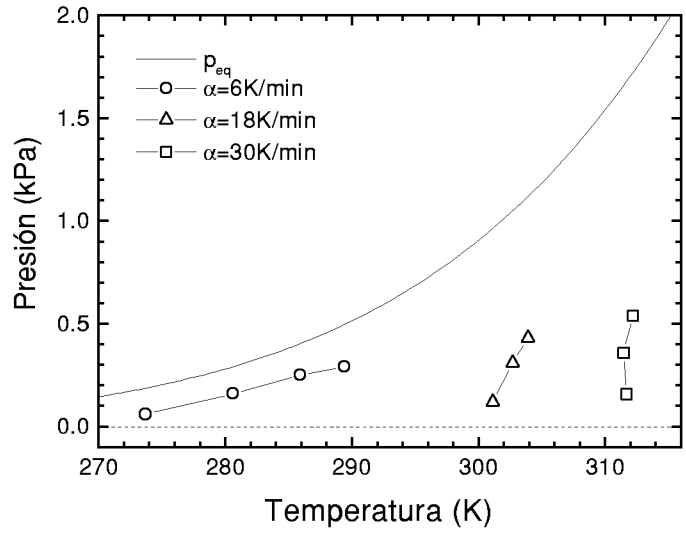


Figura 7.8 Presión residual en la cámara y temperatura de la muestra registradas durante los máximos del pico B de los espectros considerados en la figura 7.7 (velocidades de calentamiento de 6, 18 y 30 K/min.). También se muestra la presión de equilibrio correspondiente a la transformación $\alpha \leftrightarrow \beta$.

Se observa que los valores de presión correspondientes a los espectros obtenidos con velocidades de calentamiento bajas (6 K/min.) se encuentran cerca de la presión de equilibrio, y que a medida que la velocidad de calentamiento aumenta, los datos se alejan de la curva de equilibrio. En principio, se espera que cuanto más cerca de la presión de equilibrio se encuentre el valor de la presión residual, mayor sea la influencia de la reabsorción sobre los espectros. De hecho, la contribución de la absorción a la cantidad de hidrógeno contenida en la muestra es proporcional a la presión en la cámara, mientras que la contribución de la desorción (supuesta igual a la que se observaría en condiciones de equilibrio) es proporcional a la presión de equilibrio del sistema (Sec. 2.2.3). Utilizando un modelo sencillo se puede escribir la variación de la cantidad de hidrógeno en la muestra como:

$$\frac{dc}{dt} = -k_0 \exp\left(-\frac{E_{des}}{T}\right) f(c) + \sigma_{eq}(c,T)\frac{p}{p_{eq}}, \qquad (7.1)$$

donde el primer término de la derecha representa la contribución de la desorción y el segundo término la contribución de la absorción (la función σ_{eq} es la absorción en el equilibrio). Puesto que la presión en la cámara es una función monótona del flujo desorbido de la muestra, puede aproximarse por:

[†] Los valores de la presión residual están tomados respecto a la presión base que se mide en el sistema antes de la desorción.

$$p = -\lambda m \frac{dc}{dt}, \tag{7.2}$$

donde m es la masa de la muestra y λ es una constante de proporcionalidad. Reemplazando 7.2 en 7.1 se tiene:

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{k_0}{1+\frac{\lambda m \sigma_{eq}(c,T)}{p_{eq}}} \exp\left(-\frac{E_{des}}{T}\right) f(c). \tag{7.3}$$

Esta expresión indica que, a primer orden de aproximación, la reabsorción de hidrógeno sobre la muestra reduce el valor del prefactor y no modifica apreciablemente la energía de activación asociada a la desorción. Como se analizó en capítulos anteriores (Sec. 2.4.1 y 2.4.2), la reducción del prefactor, directamente proporcional a la masa de la muestra e inversamente proporcional a la presión de equilibrio, se traduce en el espectro en una disminución de la intensidad y un corrimiento hacia temperaturas mayores. Este comportamiento coincide con lo observado en la figura 7.7.

7.2.2 Análisis de la cinética de desorción

En esta sección analizamos la cinética de desorción en el sistema Pd-H utilizando los espectros presentados en las figuras 7.1 y 7.2. En primer lugar determinamos a partir de las características de los espectros el mecanismo limitante para la desorción, luego obtenemos las energías de activación y prefactores.

El hidrógeno que forma el pico A es desorbido cuando la muestra se encuentra totalmente en la fase β. Cuando el sistema se encuentra en una única fase termodinámica los posibles mecanismos limitantes son: difusión en el interior, pasaje del interior a la superficie, y recombinación y desorción en la superficie de la muestra. El corrimiento del pico A hacia temperaturas mayores con la disminución de la concentración inicial (proceso de orden dos) es únicamente compatible con una desorción limitada por la recombinación y desorción en la superficie (Secs. 3.4.2 y 4.4). Por lo tanto, durante la fase β la desorción se encuentra controlada por la recombinación en la superficie.

El caso del pico B es más complejo, ya que el sistema se encuentra en un campo de dos fases. De todas maneras, las características del pico B para distintas concentraciones iniciales: comienzo del pico a una misma temperatura, flancos ascendentes coincidentes y flancos descendentes más abruptos, son únicamente compatibles con un proceso de orden cero [Chr91]. En el Capítulo 4 vimos que los mecanismos limitantes que producen picos de desorción de orden cero son el pasaje del hidrógeno del interior a la superficie y la recombinación de dos átomos y desorción en la superficie (Secs. 4.3.4 y 4.3.5). Por lo tanto, en el campo de dos fases la desorción se encuentra controlada por alguno de los dos procesos que ocurren en la superficie: pasaje del interior a la superficie o recombinación en la superficie.

Con toda la información reunida hasta aquí es posible construir una primera imagen del proceso de desorción durante los experimentos de TDS. Comencemos considerando una concentración inicial que sitúe al sistema en la fase β. El espectro empieza con el pico A, formado por la desorción de los átomos de hidrógeno disueltos en exceso en la fase β (por encima de la concentración necesaria para estabilizar esa fase). Este pico se desarrolla enteramente en esa fase y finaliza cuando el sistema llega al límite del campo de dos fases, ya que los átomos en exceso en la fase β se agotan. Al ingresar al campo de dos fases la situación cambia cualitativamente. A partir de ese momento comienza la transformación

$\beta \rightarrow \alpha$ que produce la aparición de una capa de fase α en la superficie de la muestra. Con la evolución de la desorción esta capa crece hacia el interior del material. La transformación hace que las características de la superficie y sus alrededores pasen a ser las de la fase α. Estas nuevas condiciones se manifiestan mediante la aparición del pico B, que presenta los rasgos de un proceso de desorción de orden cero, es decir, un proceso de desorción independiente de la cantidad de partículas en el material. ¿Por qué tiene estas características el pico B? Mientras el sistema se encuentra en el campo de dos fases, y siempre que el transporte en el interior sea más eficiente que los procesos en la superficie, la descomposición del núcleo interior en fase β actúa como una fuente de hidrógeno para la superficie, manteniendo la concentración de hidrógeno en esa región aproximadamente constante. Una vez que todo el material en fase β se descompone, la fuente de partículas se agota y desorben los pocos átomos de hidrógeno que quedan disueltos en la fase α. Esta desorción se produce en condiciones similares a las que ocurría el pico B: superficie en fase α. En consecuencia, no se espera observar un pico diferente asociado a la desorción de los átomos de hidrógeno disueltos en esta fase.

Si consideramos una concentración inicial menor, pero todavía en la fase β, lo único que cambia en el espectro es el pico A, que disminuye de intensidad y se desplaza a temperaturas mayores, ya que los átomos de hidrógeno en exceso en la fase β son menos y la probabilidad de formar un par en la superficie es menor en ese caso. El pico B no varía ya que el sistema ingresa en el campo de dos fases con aproximadamente la misma concentración (la línea de separación entre la fase β y el campo de dos fases no cambia mucho con la temperatura en el rango que estamos trabajando, Fig. 7.3).

Si consideramos ahora una concentración inicial aún menor, de manera de ubicar inicialmente al sistema en el campo de dos fases, desaparece del espectro el pico A y se observa únicamente un pico B con un área proporcional al valor de c_0. Para distintas concentraciones iniciales, estos picos comienzan todos a la misma temperatura y coinciden en su flanco ascendente. Esto es así porque las condiciones en la superficie, que controla la desorción, son las mismas independientemente de la concentración inicial: fase α con una concentración aproximadamente constante mantenida por el núcleo de fase β que actúa como fuente de partículas. Además, se observa que a medida que la carga de hidrógeno es menor los picos terminan a temperaturas menores. Esto se debe a que el tamaño del núcleo de fase β es proporcional a c_0 y valores más chicos de c_0 implican una descomposición del núcleo en un tiempo (temperatura) menor.

A partir de los mecanismos limitantes identificados del análisis cualitativo de los espectros, se puede pasar a la etapa cuantitativa mediante el ajuste de los picos de desorción utilizando los modelos presentados en los capítulos anteriores. El ajuste del pico A se realiza utilizando el modelo R (Sec. 2.4.1) y los valores experimentales de velocidad de calentamiento y concentración inicial. Para esta última cantidad utilizamos el área del pico A, suponiendo que sólo el hidrógeno en exceso en la fase β tiene una movilidad importante. Ajustamos la constante de reacción de manera que el máximo del espectro teórico coincida en temperatura y flujo con el máximo de desorción del pico experimental. Para el pico B utilizamos la propiedad de los procesos de orden cero, que permite obtener la constante de reacción del ajuste lineal del flanco ascendente del pico graficado en escala logarítmica como función de la temperatura recíproca (Sec. 4.3.4). Los resultados de los ajustes se presentan en las figuras 7.9 y 7.10.

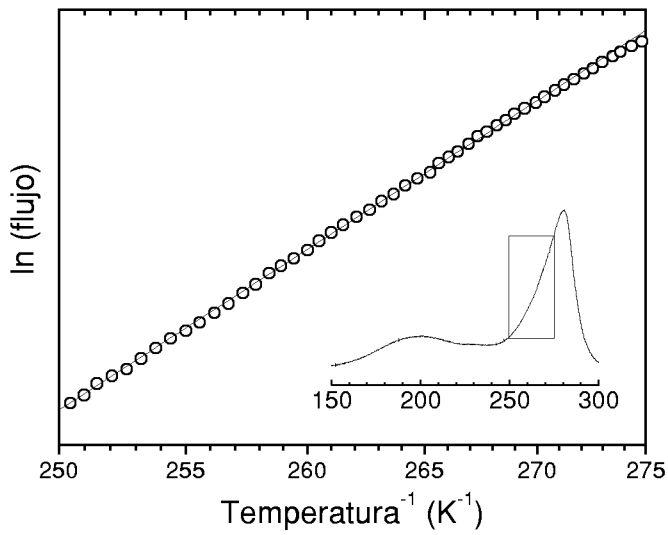


Figura 7.9 Ajuste del pico B. Gráfico del logaritmo del flujo como función de la recíproca de la temperatura para el espectro de mayor área de la figura 7.1. Junto a los datos se muestra el ajuste lineal. El gráfico insertado muestra la zona analizada.

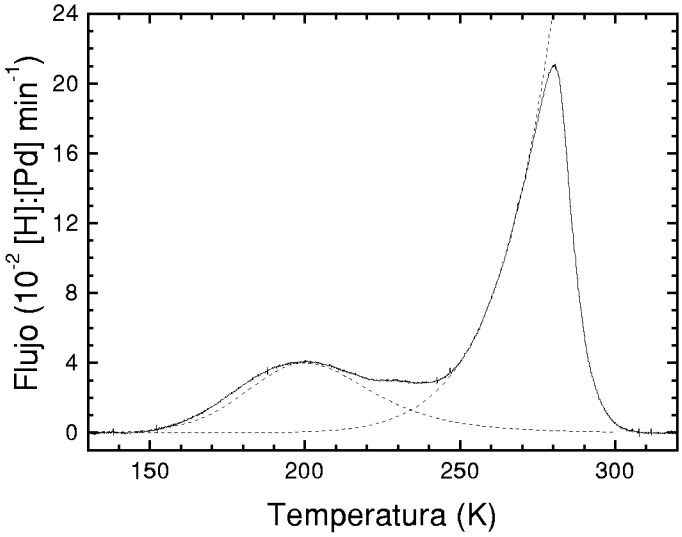


Figura 7.10 Ajuste completo del espectro experimental de mayor área de la figura 7.1 utilizando las ecuaciones de los modelos desarrollados previamente. Pico A, modelo R; pico B, proceso de desorción de orden cero.

Los valores obtenidos del ajuste (promedio de varias muestras, subíndices indican el pico) son:

$$E_A = 31 \pm 6 \text{ kJ/mol}, \tag{7.4}$$

$$E_B = 35 \pm 3 \text{ kJ/mol}, \tag{7.5}$$

$$p_A = 3.5\ 10^8 \text{ min}^{-1}, \tag{7.6}$$

$$p_B = 7.3\ 10^5 \text{ min}^{-1}. \tag{7.7}$$

El error con el que se determinan los prefactores (no reportado) es mucho mayor al error asociado a las energías de activación. Esto es una consecuencia de la forma funcional tipo Arrhenius de los coeficientes cinéticos. Para realizar una estimación numérica de estas cantidades se puede utilizar la relación que surge de la condición de máxima desorción para una cinética controlada por los procesos que ocurren en la superficie (en realidad el razonamiento vale para el resto de los mecanismos limitantes también, ya que las condiciones de máxima desorción son similares, Capítulo 4). En el caso considerado la relación es

$$\exp\left(\frac{E}{T_m}\right)=\frac{p\,T_m^2}{\alpha c_0 E}, \tag{7.8}$$

donde p es un prefactor efectivo igual a

$$p=\gamma c_{\alpha,eq}^2\, k_{ef}^0 . \tag{7.9}$$

A partir de la expresión 7.8 se obtienen las relaciones

$$\frac{\delta E}{E}=-\left(\frac{2+E/T_m}{1+E/T_m}\right)\frac{\delta T_m}{T_m}\approx\frac{\delta T_m}{T_m} \tag{7.10}$$

y

$$\frac{\delta p}{p}=-\left(2+\frac{E}{T_m}\right)\frac{\delta T_m}{T_m}\approx-\left(2+\frac{E}{T_m}\right)\frac{\delta E}{E}. \tag{7.11}$$

Estas expresiones relacionan entre sí las variaciones relativas del prefactor, de la energía de activación y de la temperatura del máximo. Esta última cantidad puede tomarse como una medida de la variación de los espectros; en el peor caso resulta del orden del 6% (15 K). A partir de la expresión 7.10 se espera un error relativo para la energía de activación cercano al 6%, mientras que para el prefactor, como las energías de activación son generalmente unas diez veces mayores a la temperatura del máximo (en este caso el valor es quince), la ecuación 7.11 indica que el error relativo será entre 12 y 17 veces superior al de la energía de activación. Este cálculo está de acuerdo con lo observado en la figura 7.11 que muestra la dispersión de los resultados obtenidos del ajuste del pico B sobre distintas muestras.

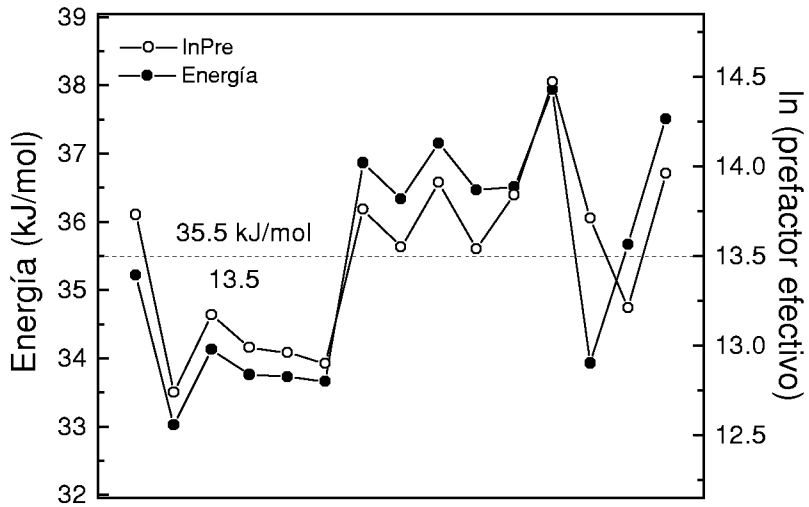


Figura 7.11 Energía de activación y prefactor del pico B obtenidos de distintas mediciones sobre diferentes muestras de paladio en polvo.

Además de la dispersión de los datos se observa en esta figura una fuerte correlación entre los valores de la energía y del prefactor. Este fenómeno, conocido como efecto de compensación, aparece citado en la literatura numerosas veces y su origen no es del todo claro [Chr91]. El efecto consiste en que la variación correlacionada de la energía de activación y del prefactor compensa las variaciones que produciría sobre el coeficiente cinético la variación de cada una de estas cantidades por separado. El resultado de esta compensación es la obtención de coeficientes cinéticos aproximadamente iguales. En nuestro caso creemos que la correlación se origina en el método empleado para ajustar los espectros. La determinación de la pendiente del flanco ascendente (energía de activación) es lo suficientemente sensible para presentar fluctuaciones cercanas al 10%, aún cuando la temperatura del máximo no cambia más que un 1% (para una misma muestra). La única manera de ajustar los datos y obtener espectros ubicados aproximadamente en la misma posición, absorbiendo la dispersión en energía, es mediante una compensación con el prefactor. Así, cuando se obtiene una energía por encima del valor medio, el ajuste produce un prefactor mayor al promedio, de manera de conservar la ubicación del pico. Si la energía obtenida es menor, el prefactor será menor. De alguna manera, la correlación surge debido a la falta de una condición física que limite los parámetros a ajustar. Así, la única condición remanente es la bondad del ajuste. Si existiera alguna condición de contorno física que fijara, por ejemplo, alguno de los parámetros, la correlación desaparecería, aunque la bondad del ajuste empeoraría.

La interpretación de las energías obtenidas es la siguiente. En el caso del pico A, debido a que el mecanismo limitante es la recombinación de dos átomos de hidrógeno en la superficie del material seguida de la desorción de la molécula de H_2, la energía de activación que se obtiene del ajuste de los espectros corresponde a (Sec. 4.4, Fig. 7.12):

$$E_A = E_s - 2E_{\leftarrow} + 2E_{\rightarrow}. \qquad (7.12)$$

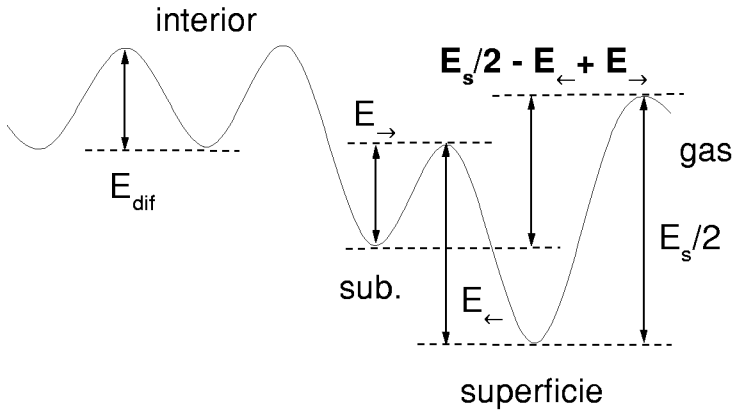


Figura 7 .12 Esquema de las energías involucradas en un sistema MH correspondiente a una cinética de desorción controlada por la recombinación de dos átomos de H en la superficie de la muestra.

En el caso del pico B, con la información que contamos no podemos discriminar entre los dos mecanismos limitantes que producen picos de desorción de orden cero: 1) la recombinación de dos átomos en la superficie, seguida de la desorción de la molécula de H_2 ó 2) el pasaje del interior del material a la superficie. Si el mecanismo limitante fuera la primera opción, la situación sería similar a la encontrada para el pico A (Fig. 7.12) y la energía sería:

$$E_{B1} = E_s - 2E_{\leftarrow} + 2E_{\rightarrow}. \qquad (7.13)$$

En cambio, si el mecanismo limitante fuera el pasaje del interior a la superficie, la energía obtenida correspondería a (Fig. 7.13):

$$E_{B2} = E_{\rightarrow}. \qquad (7.14)$$

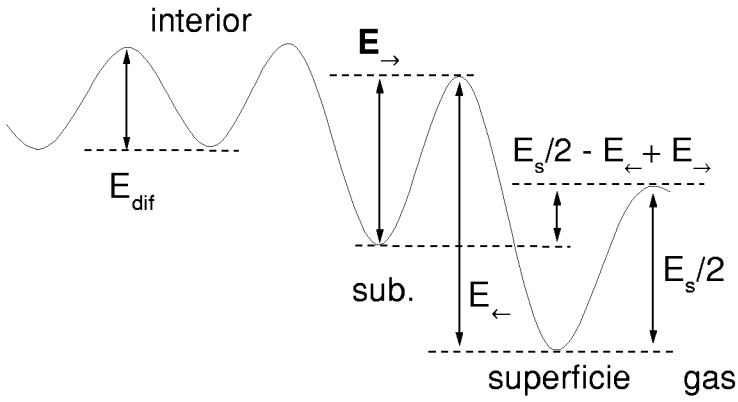


Figura 7.13 Esquema de las energías involucradas en un sistema MH correspondiente a una cinética de desorción limitada por el pasaje del hidrógeno desde el interior del material hacia la superficie.

La comparación con trabajos reportados en la literatura es la siguiente. El trabajo más cercano al nuestro es el de Stern et al. [Ste84] (Sec. 2.2.4), en el que se analiza por TDS la desorción de hidrógeno en polvo de paladio. Allí los autores obtienen espectros similares a los obtenidos en este trabajo y realizan una interpretación de la estructura de los espectros similar a la presentada aquí. Cuantitativamente obtienen energías de activación mediante el

ajuste del flanco ascendente de los dos picos. Sus valores resultan entre 20.7 y 36.1 ± 10% kJ/mol para el pico A (dependiendo de la concentración inicial) y de 44.9 ± 4.5 kJ/mol para el pico B. La comparación numérica con nuestros resultados es buena. Esto no es sorprendente ya que los métodos utilizados para obtener los valores son compatibles. Sin embargo, no compartimos la interpretación que se realiza en ese trabajo de los valores obtenidos. Según los autores, los valores obtenidos del ajuste del pico A corresponden a la altura de la barrera de desorción desde la superficie (Ed) y los valores obtenidos del ajuste del pico B a la diferencia entre el máximo de la barrera superficial y el nivel energético del hidrógeno disuelto en el interior del material. De acuerdo con esta interpretación la energía de quimisorción resulta menor a la energía de solución en el interior del material. Esto contradice la abundante evidencia experimental que indica que las energías de quimisorción en Pd son al menos el doble de la energía de solución en el interior del material [Con74, Beh80, Bur80, Chr91]. Posiblemente estos resultados surjan debido a las fuertes aproximaciones que los autores deben realizar en el modelo que proponen para poder explicar la estructura de los espectros de desorción.

Otro trabajo que estudia la desorción en muestras policristalinas es el de Auer y Grabke [Aue74]. Allí se analiza la cinética isotérmica de absorción y desorción en láminas delgadas de Pd. Los autores encuentran una energía de activación para la desorción de 96.2 kJ/mol. Este valor resulta mucho mayor a los dos valores determinados aquí. Una posible explicación para la discrepancia podría ser un problema de contaminación de las muestras analizadas en ese trabajo. Esto fue sugerido previamente en [Kay86, Ped86] al comparar mediciones de cinética de absorción a temperatura constante.

También es posible comparar nuestros resultados con los que se obtienen al analizar la desorción de hidrógeno adsorbido y absorbido en monocristales de paladio. En particular, resulta interesante comparar con mediciones de TDS de Física de Superficies realizadas sobre las caras (110) [Beh83], (111) [Gdo87] y (100) [Oku98] del paladio en las que se observan picos atribuidos a la desorción de hidrógeno desde sitios subsuperficiales. Los sitios subsuperficiales son los sitios que se encuentran en la capa atómica que se ubica entre la superficie y el interior del material (Figs. 7.12 y 7.13). Por lo general la energía de solución en esos sitios es mayor a la energía de solución en el interior del material y menor a la energía de quimisorción. Esto hace que sirvan como "escalón" para el ingreso y el egreso del hidrógeno al material. Usualmente estos sitios comienzan a poblarse durante la absorción una vez que la superficie se encuentra saturada con hidrógeno, y se vacían durante la desorción antes que la superficie (picos de desorción a menor temperatura). Según el modelo presentado en el Capítulo 4, si consideramos que el pasaje del hidrógeno desde el interior del material hacia la superficie ocurre a través de un sitio subsuperficial las energías obtenidas aquí (Figs. 7.12 y 7.13) son directamente comparables con las energías de activación halladas en esos trabajos. La comparación puede hacerse únicamente con los trabajos de Behm et al. [Beh83] y de Okuyama et al. [Oku98], ya que en [Gdo87] no se presentan valores para las energías de activación. En el primer caso, el valor reportado de 29 ± 4kJ/mol, obtenido para coberturas grandes de hidrógeno, concuerda muy bien con el valor hallado en este trabajo para la energía de activación para la desorción en la fase β: 31 ± 6kJ/mol. En el segundo caso, el valor 37.7 kJ/mol, obtenido para coberturas bajas de hidrógeno, concuerda muy bien con el valor hallado aquí para la energía de activación para la desorción en la fase α: 35 ± 3kJ/mol. El muy buen acuerdo observado indicaría que, aún para el tipo de muestras utilizadas en este trabajo y a pesar de la importante absorción de hidrogeno en el interior del material, los sitios subsuperficiales juegan un rol importante durante la desorción del hidrógeno en paladio.

La información presentada se resume en la tabla 7.1.

Referencia	Energía (kJ/mol)	Observaciones
[Ste84]	20.7 – 36.1 ± 10%	Paladio en polvo. Medición de TDS (pico A).
[Ste84]	44.9 ± 10%	Paladio en polvo. Medición de TDS (pico B).
[Aue74]	96.2	Energía de activación para la desorción (limitada por la recombinación) obtenida en láminas delgadas en experimentos de desorción a temperatura constante.
[Beh83]	29 ± 4	Pd(110). Energía de activación para la desorción desde sitios sub-superficiales. Elevada cobertura de H.
[Oku98]	37.7	Pd(100). Energía de activación para la desorción desde sitios sub-superficiales. Baja cobertura de H.
Este trabajo	31 ± 6	Pico A
Este trabajo	35 ± 3	Pico B

Tabla 7.1 Energías de desorción en el sistema Pd-H. Comparación de los valores de la literatura con los de este trabajo.

Resumiendo, el análisis de los espectros de desorción obtenidos en este trabajo permite concluir que en la fase β la cinética de desorción del hidrógeno está controlada por la recombinación de dos átomos de hidrógeno y la posterior desorción de la molécula de H_2 que ocurre en la superficie del material. Durante la coexistencia de las fases α y β la superficie de la muestra se encuentra en fase α y la desorción se encuentra controlada por alguno de los dos procesos que allí ocurren: pasaje desde el interior hacia la superficie o recombinación y posterior desorción en la superficie. Con la información que contamos no podemos discriminar entre estas dos posibilidades. Las energías de activación obtenidas coinciden con valores previos obtenidos por TDS sobre polvo de paladio [Ste84] y con valores obtenidos sobre distintas caras de monocristales de Pd [Beh83, Oku98].

7.3 Resultados en gránulos, láminas y alambres de paladio

Como se analiza en detalle en el próximo capítulo, las muestras de gránulos, láminas y alambres de paladio resultaron más afectadas por la contaminación de su superficie con azufre que las muestras de polvo. Los factores que contribuyen a esto son los mayores tiempos de carga necesarios, la menor superficie reactiva y la morfología de las muestras. Como consecuencia de la contaminación de la superficie no es posible analizar los efectos de las variaciones de la concentración inicial de hidrógeno sobre los espectros, ya que estos efectos se superponen a los causados por el azufre. Ello dificulta la determinación precisa del mecanismo limitante para la desorción y de las constantes cinéticas asociadas al proceso. De todas maneras, presentamos aquí los espectros obtenidos para estas muestras bajo condiciones de mínima contaminación superficial (primeros espectros medidos en cada tipo de muestra) con el objetivo de analizar la estructura y la sistemática de los espectros y de compararlos entre sí para conocer la influencia sobre los espectros del tamaño característico, la morfología y las distintas geometrías.

7.3.1 Gránulos

Al realizar mediciones sobre gránulos de paladio con un tamaño de partícula aproximado entre 5 y 10 μm, se utilizaron cantidades de muestra entre 34 y 70 mg. No fue posible prensar al material en la cavidad del portamuestra ya que esta operación produce la deformación de los gránulos en lugar de su compactación. Durante el proceso de carga de

las muestras se utilizan presiones entre 25 y 70 kPa durante períodos de tiempo entre 1 y 3 horas.

Un espectro típico obtenido a una velocidad de calentamiento de 6K/min. y con una concentración inicial de 0.93 [H]:[Pd] se presenta en la figura 7.14.

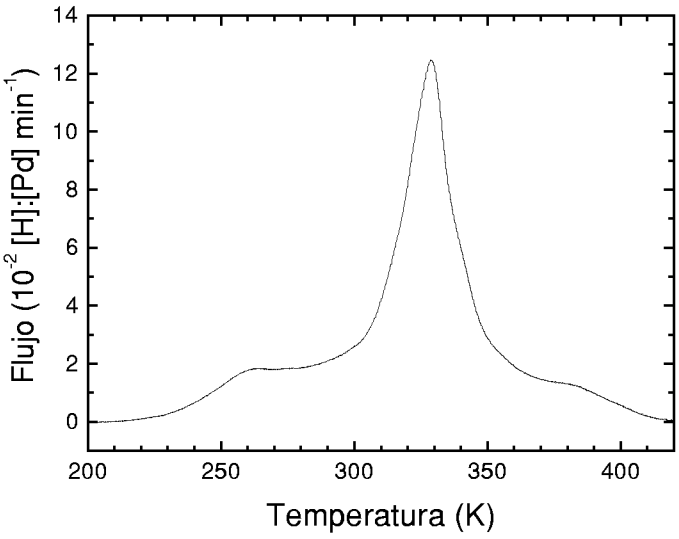


Figura 7.14 Espectro de TDS medido sobre gránulos de paladio con una velocidad de calentamiento de 6K/min. y una concentración inicial de 0.93 [H]:[Pd].

Se observa en primer lugar que el espectro completo está desplazado hacia mayores temperaturas respecto a los espectros del polvo. Esto es consecuencia del mayor tamaño característico de las partículas de paladio y será analizado en detalle más adelante. En cuanto a la estructura del espectro, excluyendo el hombro que se observa en la región de altas temperaturas, es similar a la observada en los espectros medidos sobre el polvo. Se observa el pico A (~260K) que corresponde a hidrógeno desorbido en la fase β y el pico B (~330K) asociado a la desorción cuando el sistema se encuentra en el campo de dos fases. Al igual que en el caso del polvo la interpretación de los picos se basa en el gráfico de la "trayectoria" del sistema en el diagrama de fases. La figura no se muestra ya que no presenta variaciones significativas respecto a la presentada para el polvo. El hombro que se observa en la región de alta temperatura del espectro corresponde a hidrógeno desorbido desde granos contaminados superficialmente con azufre. Con el aumento de la contaminación de la muestra este hombro va creciendo a costa del pico B que va haciéndose menos intenso hasta desaparecer (Cap. 8).

El ajuste del flanco ascendente del pico B, suponiendo que este pico tiene las características de un proceso de desorción de orden cero, resulta en una energía de activación de 55 kJ/mol. Este valor es bastante superior al hallado para el polvo. Probablemente el efecto de la contaminación de la muestra sea responsable de la discrepancia observada (Cap. 8).

7.3.2 Láminas

Las mediciones sobre láminas de paladio de 25 μm de espesor se realizaron sobre muestras con masas entre 5 y 7 mg. No se pudo aumentar la cantidad de muestra debido al tamaño del portamuestra, ya que muestras mayores de esta geometría sólo son posibles aumentando el área de la misma y ello tiene asociado el riesgo de un mal contacto térmico con la superficie (menor) del portamuestra. La carga de las muestras se realiza bajo

presiones entre 50 y 200 kPa durante tiempos entre 6 y 20 horas. Las láminas de paladio fueron las muestras con menor superficie total empleadas en este trabajo.

Un espectro típico obtenido con una velocidad de calentamiento de 6K/min. y una concentración inicial de 1.22 [H]:[Pd] se presenta en la figura 7.15.

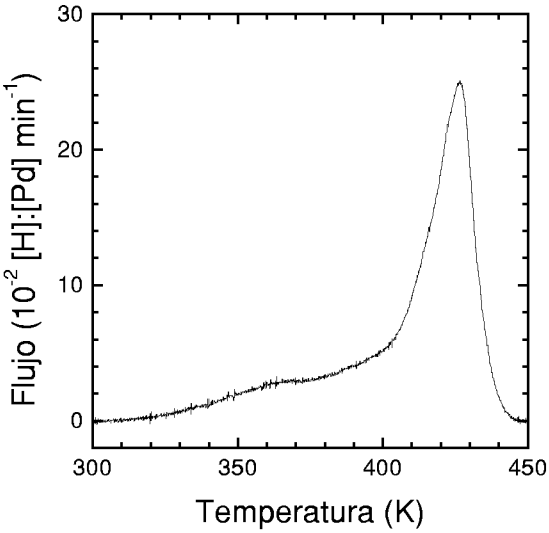


Figura 7.15 Espectro de TDS medidos sobre una lámina de paladio con una velocidad de calentamiento de 6K/min. y una concentración inicial de 1.22 [H]:[Pd].

Como en el caso de los gránulos, se observa que el espectro completo está desplazado hacia temperaturas mayores. También se observa una estructura de picos similar a la del polvo, con la diferencia que en lugar del pico A se observa un hombro. El pico B en este caso se sitúa alrededor de los 425K. La transformación del pico A en hombro es un efecto de la contaminación de la muestra y será analizada en el próximo capítulo. El ajuste del flanco ascendente del pico B con una relación exponencial produce una energía de activación aparente de 67 kJ/mol, también mayor a la energía de activación obtenida para el polvo.

7.3.3 Alambre de paladio de 1mm de diámetro

Se midieron muestras de alambre de paladio de 1mm de diámetro con masas entre 50 y 80 mg, previamente cargadas durante tiempos entre 12 y 24 horas a presiones entre 40 y 700 kPa. Estas muestras presentan la menor relación superficie/volumen (γ) estudiada en este trabajo.

Un espectro medido sobre este alambre con una velocidad de calentamiento de 6K/min. y una concentración inicial de 0.96 [H]:[Pd] se presenta en la figura 7.16.

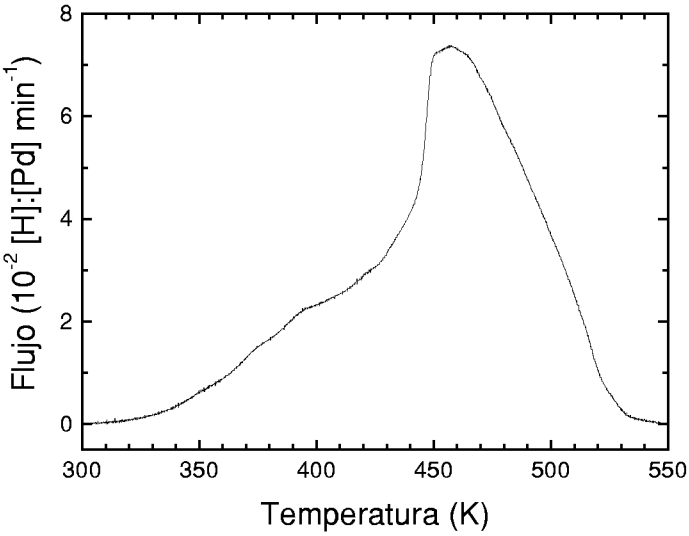


Figura 7.16 Espectro de TDS medido sobre un alambre de paladio de 1mm de diámetro con una velocidad de calentamiento de 6K/min. y una concentración inicial de 0.96 [H]:[Pd].

Se observan los mismos grandes rasgos que presentaron todos los espectros analizados hasta ahora: el desplazamiento hacia temperaturas mayores del espectro completo (pico B ubicado aproximadamente a 450K) y una estructura compuesta por un hombro en la región inicial del espectro (equivalente al pico A) y el pico B asociado a la desorción durante la coexistencia de las fases α y β. Se observa también una diferencia: el flanco descendente del pico B es mucho más extenso y menos abrupto que el correspondiente a los espectros anteriormente analizados. Esta característica podría deberse a un efecto difusivo originado en el diámetro característico del alambre (tiempo de difusión de alrededor de una hora en la fase β a temperatura ambiente, Tabla 6.2). En la figura 7.17 se compara el espectro experimental con dos espectros teóricos obtenidos utilizando el modelo D (desorción limitada por difusión en un campo de una fase, α ó β). Para calcular los espectros se utilizaron los valores experimentales de concentración inicial, velocidad de calentamiento y tamaño de la muestra, y los valores reportados para los coeficientes de difusión del hidrógeno en paladio en las fases α y β [Ste84].

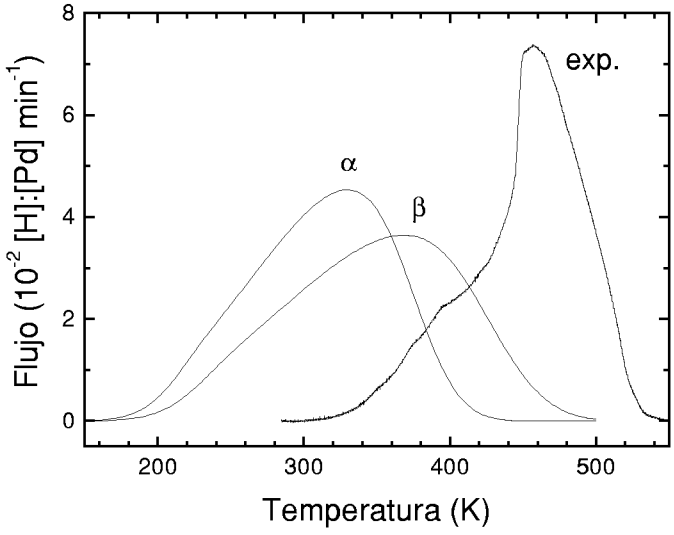


Figura 7.17 Comparación del espectro de la figura 7.16 con los espectros teóricos obtenidos bajo condiciones de desorción limitada por difusión en la fase α y en la fase β (modelo D).

Teniendo en cuenta que los espectros teóricos calculados corresponden a una situación simplificada en la cual no se considera, por ejemplo, la desorción recombinativa de los átomos de hidrógeno ni la estructura de fases del sistema, la superposición de los espectros es importante. Esto indica que probablemente el flanco descendente del pico B tiene un origen difusivo.

7.3.4 Alambre de paladio de 0.5 mm de diámetro tratado electroquímicamente

Hasta aquí hemos analizado muestras de paladio con diferentes geometrías y tamaños característicos. Hemos observado que para menores relaciones superficie/volumen los máximos de los espectros se desplazan hacia temperaturas mayores. Esta característica muestra que la técnica refleja la sensibilidad de los procesos de desorción al tamaño y superficie específica de las unidades que forman la muestra. Para analizar esta propiedad con mayor profundidad se midieron espectros de TDS sobre dos muestras de alambre de paladio de 0.5 mm de diámetro obtenidas de un mismo lote. Las muestras diferían entre sí en la superficie específica. Mientras una de ellas poseía la textura superficial original, la otra había sido sometida a un tratamiento electroquímico cuyo efecto principal es incrementar la superficie reactiva de la muestra. Brevemente, este tratamiento [Kes96] consiste en utilizar el alambre de paladio como electrodo para una reacción electroquímica. Durante la reacción, el electrodo es sometido a ciclos de voltaje con una frecuencia apropiada cuya consecuencia es la producción de ciclos de oxidación-reducción sobre el paladio. Como resultado de estos ciclos se modifica la superficie de la muestra generándose una estructura de capas y diversas irregularidades (Figs. 6.11 y 6.12) que incrementan el área efectiva de reacción.

Los espectros obtenidos para estas dos muestras con una velocidad de calentamiento de 6K/min. y concentraciones iniciales de 1.11 y 1.17 [H]:[Pd] (original y tratada, respectivamente) se presentan en la figura 7.18.

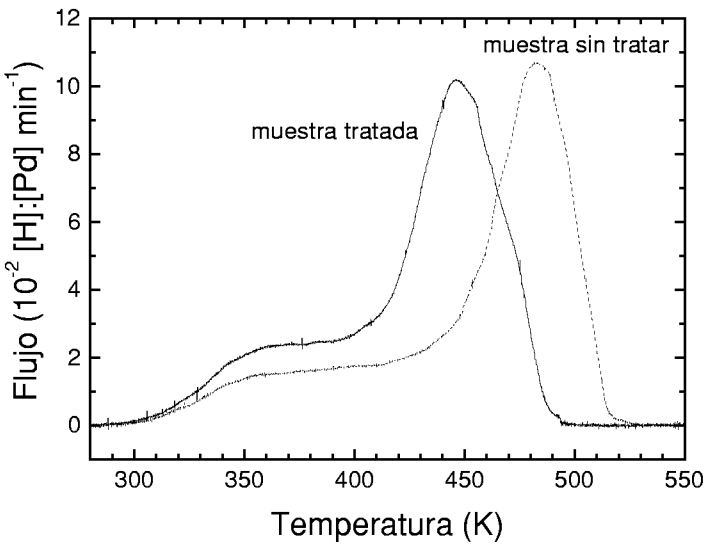


Figura 7.18 Espectros de TDS medidos sobre un alambre de paladio en su estado original (0.5 mm de diámetro) y uno tratado electroquímicamente para aumentar la superficie reactiva.

Se observa que el principal efecto del tratamiento electroquímico sobre el espectro de TDS es desplazar el mismo hacia temperaturas menores, sin modificar apreciablemente su estructura. Suponiendo que los efectos de la contaminación superficial son similares en las

dos muestras, este comportamiento es compatible con un aumento de la relación superficie/volumen. Además, como el volumen de la muestra no ha sido alterado significativamente durante el tratamiento, el corrimiento de los espectros indica que la desorción se encuentra fuertemente influida por los procesos que ocurren en la superficie.

Para estimar el incremento de la superficie producido por el tratamiento electroquímico, realizamos un ajuste de los flancos ascendentes de los picos B de cada espectro utilizando una relación exponencial con una misma energía de activación para los dos espectros. En este caso es válida la observación efectuada anteriormente durante la discusión de las condiciones de contorno del ajuste de los datos. De lo expuesto se presupone que ambas muestras exhibirán superficies con propiedades similares (particularmente en lo que respecta a la energía de activación) y que la variación del espectro sólo es el resultado de diferencias en el área específica. Esta suposición se traduce en la búsqueda del ajuste de las dos curvas indicadas con una única energía de activación. Así se intenta eliminar la influencia de la correlación existente entre el prefactor y la energía de activación, y obtener valores de prefactores cuya comparación directa posibilite estimar la diferencia de área específica buscada (Fig. 7.19).

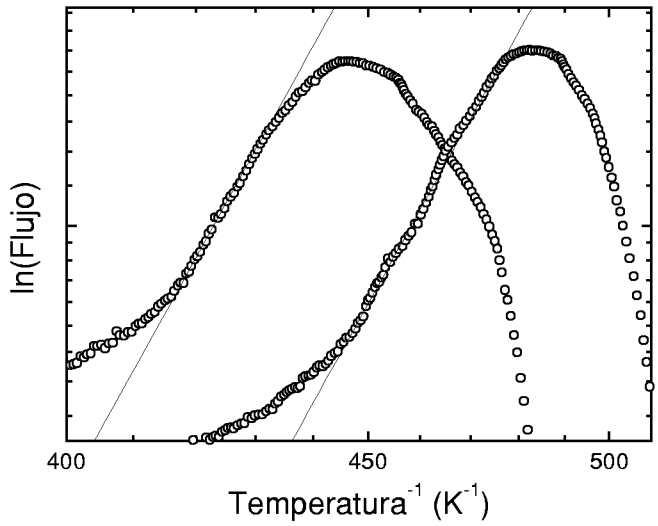


Figura 7.19 Ajuste de los flancos ascendentes de los picos B de los espectros de la figura 7.18 utilizando una relación exponencial con la misma energía de activación.

El cociente de los prefactores obtenidos resulta 4.7. Suponiendo que la única cantidad que cambia con el tratamiento es el área específica, este número coincidiría con el cociente de las relaciones superficie/volumen de las muestras. Es decir que el tratamiento electroquímico produciría un aumento de la superficie efectiva respecto a la superficie original de alrededor de cinco veces.

7.4 Comparación de las distintas muestras utilizadas

Aún cuando en los espectros de los gránulos, láminas y alambres se observaron efectos causados por la contaminación superficial de las muestras con azufre, a continuación presentamos una comparación de los espectros obtenidos para las distintas muestras consideradas. El objetivo es poder distinguir la influencia de la geometría y tamaño característico de las muestras en las curvas de desorción resultantes.

La figura 7.20 presenta una selección de espectros obtenidos durante la primera medición de cada tipo de muestra, con velocidades de calentamiento de 6K/min. y concentraciones iniciales similares en la fase β.

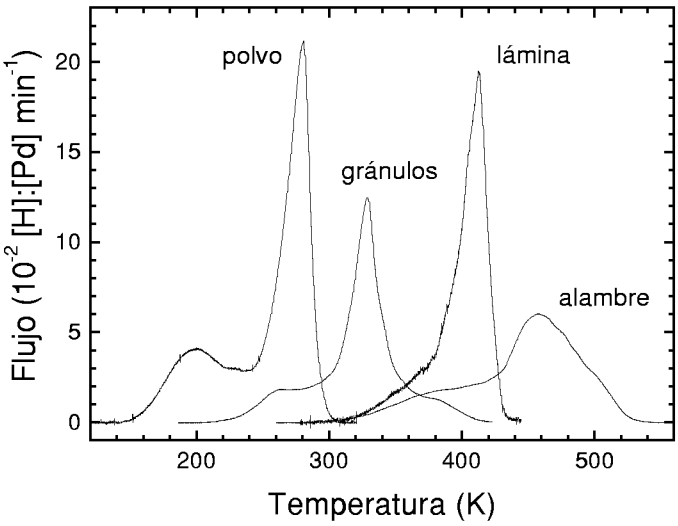


Figura 7.20 Espectros de TDS correspondientes al polvo, gránulos, lámina y alambre de paladio para una velocidad de calentamiento de 6 K/min. y concentraciones iniciales similares en la fase β.

Se observa que a grandes rasgos los espectros son muy similares. Cada espectro presenta un pico intenso asociado a la desorción cuando el sistema se encuentra en la región de coexistencia de las fases α y β, y un pico (hombro) en la región de bajas temperaturas asociado a la desorción de hidrógeno disuelto en la fase β. La principal diferencia que se aprecia es el corrimiento en temperatura de los espectros. Este desplazamiento está fuertemente correlacionado con la relación superficie/volumen de las muestras. El espectro del polvo, que presenta la mayor relación superficie/volumen es el que se ubica a menores temperaturas, luego, a medida que nos desplazamos hacia temperaturas mayores, vamos encontrando sucesivamente los espectros de las muestras que tienen relaciones superficie/volumen menores, hasta llegar al espectro del alambre. En una cinética controlada por los procesos que ocurren en la superficie una menor relación superficie/volumen se traduce en una menor cantidad de sitios activos para la desorción y por lo tanto en espectros que se desplazan hacia temperaturas mayores. De manera análoga, si la cinética estuviera controlada por la difusión en el interior del material, una menor relación superficie/volumen, producida por una mayor extensión de la región interior del material, también se traduciría en espectros que se desplazan hacia temperaturas mayores, ya que las distancias a recorrer por difusión aumentan.

Cuantitativamente vimos anteriormente (Ec. 7.8) que la temperatura de máxima desorción para una cinética controlada por los procesos que ocurren en la superficie de la muestra (pasaje del interior hacia la superficie, recombinación y posterior desorción) cumple con la condición

$$p = \alpha c_0 \frac{E}{T_m^2} \exp\left(\frac{E}{T_m}\right), \tag{7.15}$$

que puede escribirse teniendo en cuenta la definición del prefactor (Ec. 7.9) como:

$$\frac{\gamma}{\gamma_{polvo}} = \frac{\alpha c_0}{p_{polvo}} \frac{E}{T_m^2} \exp\left(\frac{E}{T_m}\right). \tag{7.16}$$

Esta expresión permite hallar la temperatura de máxima desorción como función de la relación superficie/volumen relativa al polvo (γ/γ_{polvo}).

A partir de las condiciones de máxima desorción para los otros posibles mecanismos limitantes (Cap. 4) se obtienen relaciones similares, ya que las condiciones de máxima desorción tienen la misma dependencia funcional:

$$\gamma = cte1 \frac{E}{T_m^n} \exp\left(\frac{E}{cte2\, T_m}\right), \tag{7.17}$$

donde cte1 es una constante que incluye al prefactor y parámetros del experimento (concentración inicial, velocidad de calentamiento), la constante cte2 vale 1, salvo en el caso de la difusión en el que vale 2 y el exponente n vale 2, salvo para la difusión en cuyo caso vale 1. Si se toman logaritmos en esta expresión general se obtiene:

$$\ln(\gamma) = \ln\left(\frac{cte1\, E}{T_m^n}\right) + \frac{E}{cte2} \frac{1}{T_m}. \tag{7.18}$$

Puesto que el término logarítmico del miembro de la derecha tiene una variación con la temperatura del máximo mucho más suave que el segundo término, en un gráfico logarítmico de la relación superficie/volumen como función de la inversa de la temperatura del máximo se espera observar una dependencia aproximadamente lineal, con una "pendiente" determinada por la energía de activación y una "ordenada al origen" determinada por el prefactor y las condiciones del experimento.

En la figura 7.21 presentamos un gráfico de la temperatura de máxima desorción como función de la relación superficie/volumen relativa al polvo calculada con la expresión 7.16. En el cálculo utilizamos la energía de activación hallada del ajuste del pico B de los espectros del polvo, y los valores experimentales de velocidad de calentamiento α y concentración inicial. En el mismo gráfico se muestra la temperatura de máxima desorción como función de la relación superficie/volumen relativa que se obtiene para una cinética controlada por la difusión en la fase β (modelo D, distintas geometrías) y se presentan también las temperaturas de máxima desorción experimentales (pico B) obtenidas para el polvo, los gránulos, la lámina y el alambre de Pd. Los datos de los gránulos se muestran con una barra de error que representa la incerteza en la estimación de la relación superficie/volumen que en este caso es importante debido a la compleja estructura del material

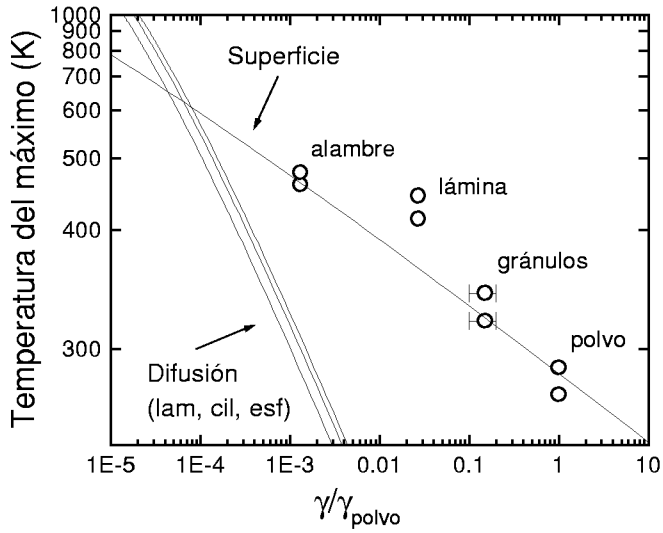


Figura 7.21 Temperatura de máxima desorción del pico B de las distintas muestras analizadas como función de la relación superficie/volumen relativa al polvo de paladio. Se muestran además las relaciones teóricas correspondientes a una cinética controlada por los procesos de la superficie y por la difusión en el interior (fase β, distintas geometrías).

Como se mencionó durante el análisis de la expresión 7.18, se observan en la figura 7.21 distintas rectas que caracterizan a una cinética controlada por los procesos de superficie o por la difusión en una esfera, un cilindro y una lámina. También se observa en el gráfico de la figura 7.21 que la mayoría de los datos experimentales coincide con la línea que caracteriza a una desorción controlada por la superficie. Este comportamiento refuerza nuestra interpretación de los mecanismos más influyentes en la desorción de hidrógeno en paladio.

Los datos de desorción de un sistema real no pueden aparecer en cualquier sector del diagrama de la figura 7.21. Un experimento generará un espectro con una temperatura de máxima desorción mayor o igual a la máxima temperatura de desorción predicha por todos los procesos posibles. Geométricamente los puntos experimentales deben estar por encima de todas las rectas dibujadas en el diagrama de la figura 7.21. Esto se observa para los puntos experimentales de nuestro diagrama. El diagrama permite además encontrar el mecanismo limitante para la desorción. Para un valor particular de relación superficie/volumen el mecanismo limitante será aquel proceso que tenga el mayor valor de ordenada correspondiente al valor de γ dado. Así, se espera según el diagrama de la figura 7.21, que la difusión pase a controlar la cinética de desorción para muestras con valores de relación superficie/volumen relativa al polvo inferiores a 10^{-4} (se observa también que los alambres son las muestras que se encuentran más cerca de la intersección de las líneas difusivas y de la superficie; en consecuencia, se espera que éstas sean las muestras más influidas por la difusión).

Los datos de las láminas son los más alejados de la recta característica de una cinética controlada por los procesos de superficie. En la figura 7.20 se observa también una diferencia en la intensidad del espectro de la lámina comparado con el resto de los espectros. Si tenemos en cuenta las expresiones 4.45 y 4.55 para el flujo máximo correspondiente a una cinética controlada por la superficie se tiene:

$$\left.\mathrm{flu}\right|_{\mathrm{máx}} = \frac{\alpha \mathrm{Ec}_0}{\mathrm{T}_\mathrm{m}^2}\,. \qquad (7.19)$$

Esta expresión predice una disminución de la intensidad de los picos con la disminución de la relación superficie/volumen (aumento de la temperatura del máximo). La figura 7.22 presenta los espectros experimentales de las distintas muestras junto al valor de flujo máximo obtenido de la expresión 7.19 utilizando la energía obtenida del ajuste del espectro del polvo y los datos experimentales.

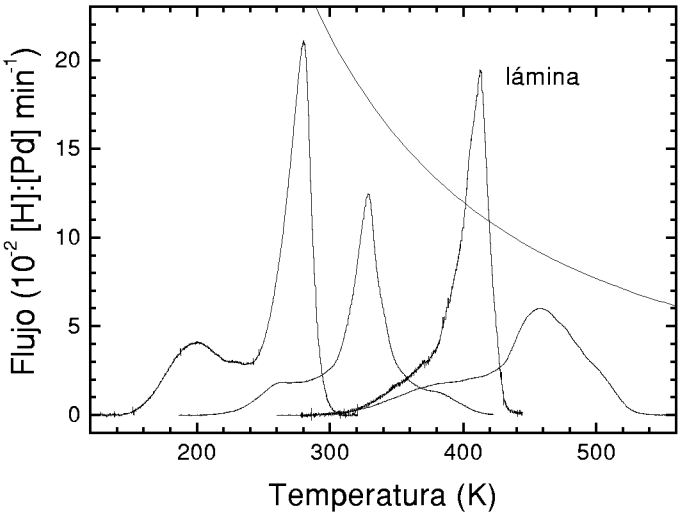


Figura 7.22 Espectros de TDS del polvo, los gránulos, la lámina y el alambre de paladio junto con el valor esperado para el máximo flujo según una cinética controlada por los procesos que ocurren en la superficie.

Aquí puede verse que todos los espectros, excepto el correspondiente a la lámina siguen la tendencia indicada por la expresión 7.19. Probablemente las diferencias observadas en el caso de la lámina se deban a efectos de la contaminación superficial, ya que estas muestras son las que presentan una menor superficie reactiva total y además poseen características morfológicas que facilitan el acceso de los contaminantes (Cap. 8).

7.5 Conclusiones

Se presentaron y analizaron en detalle espectros de TDS medidos sobre muestras de paladio en polvo (~1 μm). Los espectros de desorción se componen esencialmente (dependiendo de la concentración inicial) de dos picos. Para concentraciones iniciales que sitúan al sistema en la región de la fase β, el pico que aparece a menor temperatura (denominado A) corresponde a desorción de hidrógeno disuelto en la fase β y el que aparece a mayor temperatura (denominado B) corresponde a desorción de hidrógeno durante la coexistencia de las fases α y β. No se observa un pico asociado a la desorción de hidrógeno contenido en la fase α. Si se obtienen espectros con distintos valores de concentración inicial, a medida que se disminuye c_0, pero siempre dentro de la región de fase β, el pico A se va haciendo menos intenso y desplazando hacia temperaturas mayores, mientras que el pico B permanece inalterado. Una vez que la condición inicial ubica al sistema en la región de coexistencia de fases, el pico A desaparece y el pico B se va haciendo menos intenso y desplazando hacia temperaturas menores, de manera tal que todos los espectros comienzan a la misma temperatura y los flancos ascendentes de los picos coinciden.

A partir del análisis de los espectros se determinó que en la fase β el mecanismo limitante para la desorción es la recombinación de dos átomos de hidrógeno en la superficie de la muestra y la posterior desorción al vacío. Durante la coexistencia de las fases α y β

(superficie en fase α) se determinó que el mecanismo limitante es alguno de los dos procesos que ocurren en la superficie del material: transferencia de hidrógeno desde el interior hacia la superficie o recombinación en la superficie. No fue posible discriminar entre estas dos posibilidades mediante la información contenida en los espectros de desorción. Del ajuste de los picos se determinó una energía de activación para la desorción de 31 ± 6 kJ/mol en la fase β y de 35 ± 3 kJ/mol en la fase α. Estas energías son comparables con valores obtenidos de mediciones previas de TDS en polvo de Pd: entre 20.7 y 36.1 kJ/mol para la fase β y de 44.9 ± 4.5 kJ/mol para la fase α [Ste84], y concuerdan muy bien con valores de energía de activación para la desorción desde sitios sub-superficiales reportados en la literatura para paladio monocristalino: 29 kJ/mol Pd(110), altas coberturas de hidrógeno [Beh83], y 37.7 kJ/mol Pd(100), bajas coberturas de hidrógeno [Oku98]. Los valores hallados discrepan con los reportados en [Aue74], pero es probable que esas mediciones se encuentren perturbadas por contaminación de las muestras [Kay86, Ped86].

Las mediciones mostraron una muy buena reproducibilidad al comparar espectros medidos sobre una misma muestra. Sin embargo, la realización de experimentos sobre distintas muestras de un mismo lote produjo espectros con pequeñas diferencias en la temperatura de máxima desorción y en el flujo máximo. Estas diferencias están correlacionadas con la masa de la muestra. A menor masa los espectros son más intensos y se desplazan levemente hacia temperaturas menores. Este fenómeno no se debe a falta de uniformidad térmica en la muestra ni a problemas de retardo en la desorción inducidos por una baja transferencia de hidrógeno difundiendo entre las partículas componentes de la muestra, ya que en cualquiera de estos dos casos el fenómeno debería acentuarse a mayores velocidades de calentamiento (no se observa). El origen del efecto parece ser la reabsorción de gas sobre la muestra producida por el aumento de la presión en la cámara como consecuencia de la desorción de hidrógeno de la muestra. Para velocidades de calentamiento de 6K/min. la presión en la cámara es cercana a la presión de equilibrio del sistema Pd-H mientras que a mayores velocidades de calentamiento la presión en la cámara es mayor. Puesto que la reabsorción en la muestra es proporcional a la presión residual en la cámara, se espera que el efecto de este proceso sea mayor a bajas velocidades de calentamiento y menor a altas velocidades de calentamiento, de acuerdo con lo observado. Además, a partir de un modelo sencillo se obtiene que el efecto principal de la reabsorción de gas es la reducción del prefactor de desorción que se traduce en espectros menos intensos y desplazados hacia temperaturas mayores, también de acuerdo con la evidencia experimental.

Se obtuvieron espectros de desorción sobre gránulos (~5-10 μm), láminas (25 μm de espesor) y alambres (500 μm de diámetro) de paladio. En estos casos los tiempos de carga mayores, la menor superficie de reacción y la morfología de las muestras hicieron imposible eliminar la contaminación con azufre de la superficie de las muestras. Los efectos de la contaminación, que se analizan en detalle en el próximo capítulo, impidieron realizar un análisis completo de los mecanismos limitantes y obtener valores precisos de las constantes cinéticas involucradas. Sin embargo, no invalidan el análisis realizado de la sistemática y la estructura de los espectros, y el estudio de la influencia sobre los espectros de los distintos tamaños característicos y relaciones superficie/volumen de las muestras analizadas.

La diferencia más importante que se observa al comparar los datos de los distintos tipos de muestras es la ubicación en temperatura de los espectros. Esto está directamente correlacionado con la relación superficie/volumen de las muestras. A menor relación superficie/volumen mayor temperatura de máxima desorción, ya que tanto los procesos que

ocurren en la superficie como los procesos difusivos en el interior del material son menos eficientes cuando disminuye la superficie reactiva o aumenta la longitud de difusión.
Se realizó un análisis teórico de la dependencia de los espectros con el tamaño de las muestras. El resultado de este análisis es que en un diagrama de la temperatura de máxima desorción del pico B como función de la relación superficie/volumen, cada posible mecanismo limitante aparece representado por una recta. La ubicación en ese diagrama de los datos experimentales muestra que la mayoría de los valores coincide con la recta que corresponde a una cinética controlada por los procesos que ocurren en la superficie. Esto indicaría que no solo en el polvo sino también en el resto de las muestras analizadas el mecanismo limitante para la desorción se encontraría en la superficie del material. También resulta compatible con este comportamiento el análisis de la altura del pico B. El único caso que se aparta levemente es el de la lámina de paladio. La discrepancia podría deberse a la contaminación de la superficie, ya que las láminas de paladio utilizadas presentan la menor superficie reactiva total y la mayor accesibilidad de los contaminantes debido a sus características morfológicas.

En cuanto a la estructura de los espectros de los gránulos, láminas y alambres, a menos de algunas pequeñas diferencias, resultó similar a la estructura de los espectros del polvo. Se observan dos picos de desorción: uno asociado a la desorción en la fase β y otro asociado a la desorción en el campo de dos fases. Las pequeñas diferencias consisten en la aparición de un hombro en la región de alta temperatura del espectro en el caso de los gránulos, y en la transformación del pico A en hombro en el caso de la lámina y los alambres. Todas estas diferencias se deben a la contaminación de la superficie con azufre (Cap. 8).

La medición de espectros de TDS con el equipo construido resultó en espectros con una alta relación señal-ruido y una buena reproducibilidad. Estos espectros, junto a los modelos desarrollados, permitieron realizar un análisis de la cinética de desorción en el sistema Pd–H que incluye la caracterización completa del proceso cinético, la determinación de los mecanismos limitantes para la desorción y la obtención de energías de activación en completo acuerdo con resultados reportados en la literatura.

Referencias

[Aue74] W. Auer and H. J. Grabke. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **78** 58 (1974).

[Beh80] R. J. Behm, K. Christmann and G. Ertl. *Surf. Sci.* **99** 320 (1980).

[Beh83] R. J. Behm, V. Penka, M. G. Cattania, K. Christmann and G. Ertl. *J. Chem. Phys.* **78** 7486 (1983).

[Bur80] R. Burch. *Chemical Physics of Solids and their Surfaces*, The Royal Society Of Chemistry of London (W. A. Roberts and J. M. Thomas, eds.) vol. 8, 1980.

[Chr91] K. Christmann. *Introduction to Surface Physical Chemistry*, Springer-Verlag, New York, 1991.

[Con74] H. Conrad, G. Ertl and E. E. Latta. *Surf. Sci.* **41** 435 (1974).

[Gdo87] G. E. Gdowski, T. E. Felter and R. H. Stulen. *Surf. Sci.* **181** L147 (1987).

[Kay86] B. D. Kay, C. H. F. Peden and D. Wayne Goodman. *Phys. Rev. B.* **34** 817 (1986).

[Kes96] Kessler et al. *Langmuir* **12** 6587 (1996).

[Oku98] H. Okuyama, W. Siga, N. Takagi, M. Nishijima and T. Aruga. *Surf. Sci.* **401** 344 (1998).

[Ped86] C. H. F. Peden, B. D. Kay and D. W. Goodman. *Surf. Sci.* **175** 215 (1986).

[Ste84] A. Stern, A. Resnik and D. Shaltiel. *J. Phys. F: Met. Phys.* **14** 1625 (1984).

Capítulo 8

Influencia del azufre en la cinética del sistema paladio-hidrógeno

En este capítulo se analiza la cinética de absorción y desorción de hidrógeno en muestras de paladio contaminadas superficialmente con azufre. En primer lugar se revisan los antecedentes del problema, luego se estudia por difracción de rayos X y por espectroscopía Auger la composición de las muestras y finalmente se presentan y analizan los resultados de experimentos de absorción a temperatura constante y de desorción por TDS.

8.1 Introducción

La contaminación de un sistema MH con impurezas presentes en fase gaseosa repercute en las propiedades termodinámicas del sistema como en la cinética de absorción y desorción de hidrógeno. Según Sandrock [San84, San92] los efectos de la contaminación de un sistema MH se pueden clasificar en cuatro grandes categorías.

1. **Inocuos**. No se observa una modificación apreciable de las propiedades del sistema MH.
2. **Envenenamiento**. Rápida pérdida de la capacidad de absorción del sistema sin modificaciones importantes en la cinética de absorción y desorción. En algunos casos puede revertirse mediante un tratamiento termoquímico apropiado.
3. **Retardo**. Empeoramiento de la cinética sin una pérdida apreciable de la capacidad de almacenamiento.
4. **Reacción**. Degradación del material formador de hidruros producida por la contaminación (corrosión). Pérdida irreversible de la capacidad de almacenamiento del material.

Todos estos efectos dependen principalmente del sistema MH bajo estudio, de las condiciones de trabajo, especialmente la temperatura, de la concentración de impurezas, del tiempo de exposición y de la morfología de las muestras.

Generalmente las impurezas se ubican en la superficie del material. Debido a la alta sensibilidad que presenta la interacción metal-hidrógeno a las características de la superficie del metal, se observan efectos causados por la contaminación para muy bajas concentraciones de impurezas.

En este capítulo presentamos los efectos que produce la contaminación superficial de muestras de paladio con azufre. Específicamente estudiamos cómo se altera la cinética de absorción y desorción del hidrógeno. La contaminación ocurrió de manera accidental, siendo su fuente el acero de la tapa del equipo de TDS. La reacción del hidrógeno con el componente indicado generaría H_2S, que podría ser transportado hasta la superficie de la muestra durante la etapa de carga con hidrógeno. La contaminación observada depende de las condiciones experimentales y de las características e historia de la muestra. Para el polvo de paladio, con una alta superficie reactiva y tiempos de carga cortos, fue posible

impedir la contaminación; para el resto de las muestras consideradas en este trabajo: gránulos, láminas y alambres, esto no fue posible.

A pesar del carácter accidental de la contaminación, se observó un comportamiento regular y repetible bajo condiciones experimentales similares. Estas características permitieron realizar el estudio que aquí se presenta.

8.2 Antecedentes

Existe evidencia experimental previa de los efectos del azufre sobre el sistema Pd-H [Buc81, Ped86, Ren89, Bur90]. En estos trabajos se analiza principalmente la cinética de adsorción, absorción y desorción del hidrógeno contenido en muestras de paladio tratadas con azufre. También han sido difundidos en la literatura resultados del cálculo por primeros principios de la co-adsorción de hidrógeno y azufre sobre paladio [Gra99]. A excepción del trabajo de Bucur [Buc81], el resto de los resultados corresponde a estudios realizados sobre superficies de paladio monocristalino.

En el trabajo de Bucur [Buc81] se estudia la cinética isotérmica de desorción de hidrógeno absorbido (fase α) en películas de paladio contaminadas con CS_2. Se reporta como único efecto observado el empeoramiento de la cinética. No se registra una disminución apreciable de la capacidad de adsorción y absorción del material. El efecto de la contaminación es atribuido al bloqueo de los sitios activos del material. Este bloqueo se traduce en una disminución del área de permeación en la superficie y en una supresión de la movilidad de los átomos adsorbidos.

En el trabajo de Peden et al. [Ped86] se analiza la cinética de absorción de hidrógeno sobre la cara (110) de un monocristal de paladio modificado químicamente con H_2S. Aquí se observa también un empeoramiento de la cinética de absorción que pasa de ser controlada por la difusión en el interior a ser dominada por los procesos que ocurren en la superficie, específicamente por la quimisorción del hidrógeno. De manera similar a lo reportado en [Buc81] no se observa una disminución en la capacidad de absorción del material. La disminución de la constante de reacción asociada al proceso de absorción es proporcional a la cantidad de S adsorbido en el material por encima de una cobertura crítica de 0.4 monocapas (0.8 valor de saturación).

Rendulic et al. [Ren89] estudian los procesos de adsorción y desorción de H en Pd(100) puro y contaminado con S. La adsorción se estudia mediante la dependencia angular del coeficiente de pegado y la desorción mediante TDS. Del análisis del coeficiente de pegado los autores concluyen que existen caminos de adsorción activados y no activados en el paladio puro (los no activados constituyen el mecanismo predominante). Al adsorber S sobre Pd el mecanismo predominante pasa a ser la adsorción activada, aparentemente debido al bloqueo de los sitios no activados por el S. En cuanto a la desorción, el análisis de los espectros de TDS muestra como única diferencia cualitativa un desplazamiento de los picos hacia temperaturas mayores (desplazamiento del máximo entre 50 y 70 K según la cobertura de S). Se atribuye el efecto a la desorción desde sitios activados.

En el trabajo de Burke y Madix [Bur90] se analiza específicamente la influencia del azufre sobre la adsorción y la desorción de H en Pd(100). El estudio de la adsorción se realiza analizando la dependencia de la cobertura de hidrógeno con la cobertura de S. Contrariamente a lo indicado en [Buc81] los autores observan una caída lineal de la cobertura de H con el aumento de la cantidad de S adsorbida. Para una cobertura de 0.28 ML (monocapas) de S no observan adsorción de hidrógeno. Concluyen que el efecto se debe al bloqueo de sitios de adsorción en una proporción cercana a 4 sitios por átomo de S. El efecto es de corto alcance. La desorción se estudia por experimentos de TDS. Contrariamente a lo reportado en [Ren89], Burke y Madix observan un desplazamiento de los picos de desorción hacia temperaturas menores entre 20 y 40 K, a medida que

incrementan la cobertura de S. Asociado a este desplazamiento encuentran un decrecimiento de la energía de activación y del prefactor. Los autores no comparan sus resultados con los presentados en [Buc81] y [Ren89].

Finalmente, en el trabajo de Gravil y Toulhoat [Gra99] se analiza por cálculo de primeros principios la co-adsorción de azufre e hidrógeno sobre Pd(111). Los autores distinguen entre dos posibles efectos de la contaminación, uno estructural y otro electrónico. El efecto estructural se traduce en el bloqueo de sitios activos para la reacción y es de carácter local. El efecto electrónico es de carácter no local y se traduce en un cambio en la secuencia de reacción y en las energías asociadas. En el trabajo se concluye que el efecto del S sobre Pd(111) es esencialmente un efecto estructural que se manifiesta mediante un bloqueo de los sitios de adsorción y en una disminución de la movilidad del H.

La tabla 8.1 resume los principales resultados de los trabajos descriptos hasta aquí.

Trabajo	Efectos termodinámicos	Efectos cinéticos
[Buc81] (exp) Películas de Pd + CS_2. Desorción isotérmica.	No se observa pérdida de la capacidad de adsorción y absorción. Bloqueo de sitios superficiales.	Empeoramiento de la cinética. Supresión de la movilidad en la superficie.
[Ped86] (exp) Pd(110) + H_2S. Absorción.	No se observa pérdida de la capacidad de absorción.	Empeoramiento de la cinética. Control de la cinética pasa de difusión en el interior a quimisorción.
[Ren89] (exp) Pd(100) + S. Adsorción y desorción (TDS).	Bloqueo de sitios superficiales.	Corrimiento de los espectros de TDS hacia temperaturas mayores entre 50 y 70 K.
[Bur90] (exp) Pd(100) + H_2S. Adsorción y desorción (TDS).	Caída lineal de la cobertura de H con el aumento de S. No se observa adsorción de H por encima de 0.28ML de S. Bloqueo de sitios superficiales.	Corrimiento de los espectros de TDS hacia temperaturas menores entre 20 y 40 K. Disminución de la energía de activación.
[Gra99] (teo) Pd(111) + H + S	Bloqueo de sitios superficiales.	Disminución de la movilidad del H en la superficie.

Tabla 8.1 Comparación de resultados previos en el sistema Pd-H contaminado con azufre.

8.3 Determinación de la composición superficial de las muestras utilizadas

Las técnicas utilizadas para determinar las especies presentes en las muestras fueron: difractometría de rayos X, análisis dispersivo en energía de rayos X (EDS) y Espectroscopía de Electrones Auger (AES). Se aplicaron estas técnicas al polvo de paladio, a las láminas y al alambre.

8.3.1 Difractometría de rayos X

Los espectros de RX proporcionaron la evidencia preliminar de la presencia de azufre en las muestras utilizadas. Utilizando una sistemática de muestreo antes y después de las mediciones de TDS, esta técnica permitió comprobar que el azufre no era una impureza intrínseca del material empleado sino que aparecía luego de realizar las mediciones de

TDS. La figura 8.1 muestra el difractograma correspondiente al polvo de paladio en su estado original y la figura 8.2 presenta el difractograma obtenido luego de varias mediciones de TDS (~60 ciclos de carga/medición).

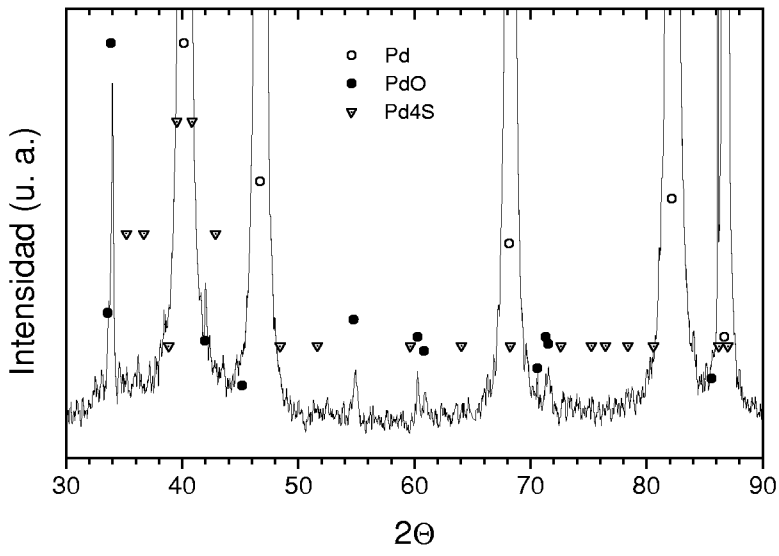


Figura 8.1 Espectro de XRD del polvo de paladio original. Se observan únicamente los picos de difracción del paladio y de un óxido de paladio. Las alturas de los símbolos que indican las posiciones de los picos de los distintos compuestos son proporcionales a las intensidades relativas.

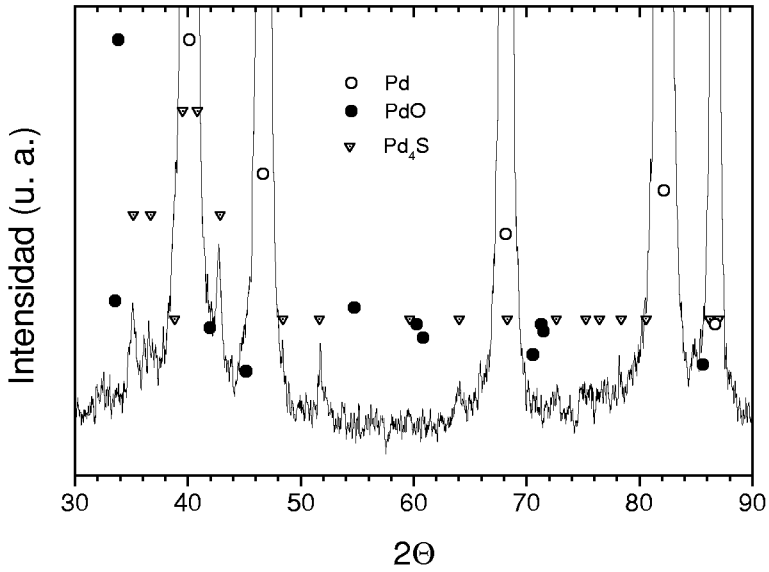


Figura 8.2 Espectro de XRD de muestras de polvo de paladio luego de alrededor de 60 mediciones de TDS. Se observan los picos de difracción del paladio y de sulfuro de paladio. No se observan picos de óxido de paladio. Las alturas de los símbolos que indican las posiciones de los picos de los distintos compuestos son proporcionales a las intensidades relativas.

Se observa en la figura 8.1, además de los picos de difracción del paladio puro, únicamente unos pequeños picos pertenecientes a óxido de paladio. En la figura 8.2 los picos asociados al óxido desaparecen (reducción en atmósfera rica en H) y aparecen unos débiles picos que corresponden al sulfuro de paladio Pd_4S. A pesar de la importante cantidad de mediciones

de TDS realizadas (la concentración de impurezas aumenta con la repetición del experimento) los picos asociados al sulfuro de paladio son débiles.

8.3.2 Análisis por EDS

El análisis por EDS de las muestras de paladio contaminado no presentó ningún pico asociado al azufre. Por el contrario, del análisis con esta técnica de diferentes partes componentes del equipo experimental se observó una concentración de azufre en el acero de la tapa del reactor de 0.8 at%.

8.3.3 Análisis por Espectroscopía de Electrones Auger

Las muestras de paladio también fueron analizadas por AES. Esta técnica resulta apropiada para determinar la composición química de la superficie de las muestras [Gra82, Woo86, Chr91]. Se obtuvieron espectros para muestras con las siguientes características:

- Polvo en su estado original.
- Polvo luego de diferente cantidad de mediciones de TDS.
- Polvo luego de varias mediciones de TDS, antes y después de un tratamiento térmico.
- Lámina luego de diferente cantidad de mediciones de TDS.
- Alambre luego de diferente cantidad de mediciones de TDS.

Los espectros obtenidos sobre el polvo original y sobre el polvo con distinta cantidad de mediciones de TDS previas se presentan en la figura 8.3.

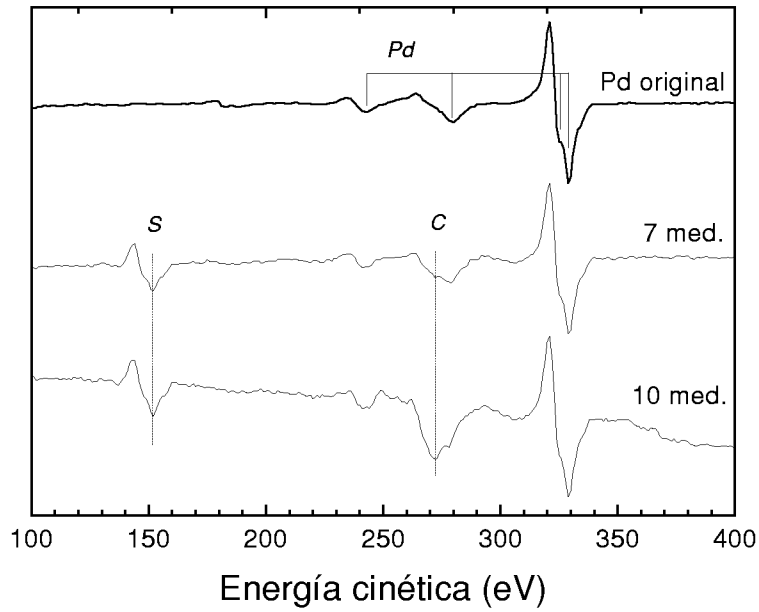


Figura 8.3 Espectros Auger de muestras de paladio en polvo. Se observan los espectros del paladio original y de las muestras luego de 7 y 10 mediciones de TDS.

En el espectro del material original se observan únicamente las señales que corresponden al paladio. En los otros dos espectros, luego de siete y diez mediciones de TDS, respectivamente, se observan picos asociados al carbono y al azufre. La amplitud de las señales de las impurezas es proporcional a la cantidad de mediciones de TDS realizadas. A mayor cantidad de mediciones corresponde un aumento en la excursión pico a pico de las señales. Puesto que esta cantidad es proporcional a la concentración de las impurezas, se

deduce que la realización del experimento incrementa la concentración de C y S. Más adelante se realiza una comparación cuantitativa de estas cantidades (tabla 8.2).

También se obtuvieron espectros Auger de las muestras del polvo luego de bombardear la superficie con argón. Este procedimiento elimina las primeras capas atómicas de la superficie en una profundidad de aproximadamente 100 Å. De esta manera es posible analizar capas más profundas de la muestra que originalmente se encontraban en el interior del material (Fig. 8.4).

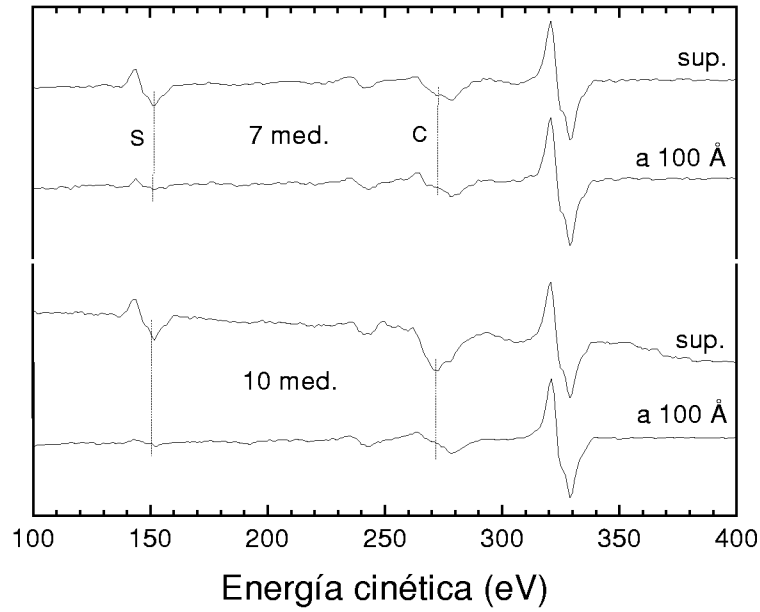


Figura 8.4 Espectros Auger de paladio en polvo antes (superficie) y después del bombardeo con argón (~100 Å por debajo de la superficie).

Se observa que tanto la señal del azufre como la del carbono disminuyen apreciablemente en los espectros obtenidos luego del bombardeo. Se deduce que las impurezas se encuentran alojadas mayoritariamente en la superficie de las muestras.

Para determinar si los tratamientos térmicos reducen el contenido de impurezas detectadas en los espectros, se efectuó el calentamiento en vacío durante 1 hora a 300 °C de una muestra de polvo sobre la que se habían realizado alrededor de 10 mediciones previas de TDS. La figura 8.5 muestra los espectros Auger que se obtuvieron antes y después del tratamiento térmico.

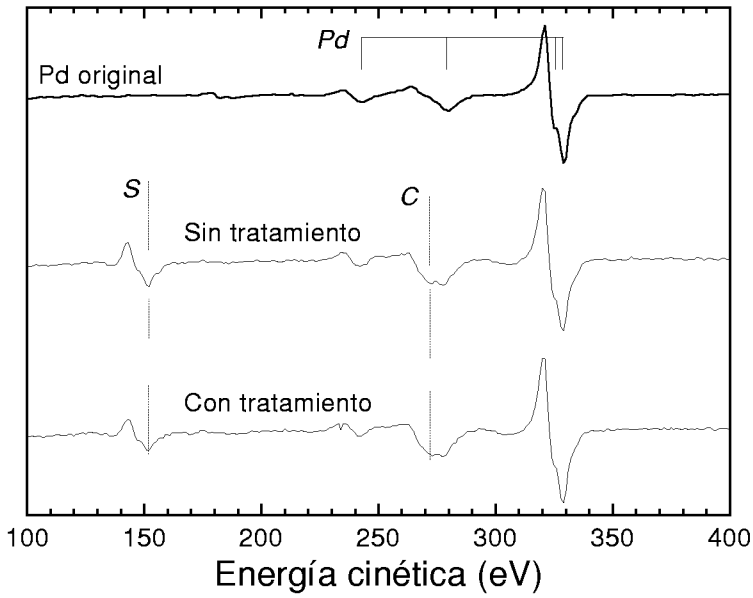


Figura 8.5 Espectros Auger de muestras de paladio en polvo. Se presentan espectros del material original y del material luego de diez mediciones de TDS, sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico.

En la figura se observa el decrecimiento de las señales asociadas al azufre en el espectro que corresponde a la muestra tratada térmicamente respecto a la muestra sin tratar.

También se detectó azufre y carbono en muestras de paladio con otras geometrías luego de algunas mediciones de TDS. Los espectros que corresponden a un alambre y una lámina se muestran en la figura 8.6.

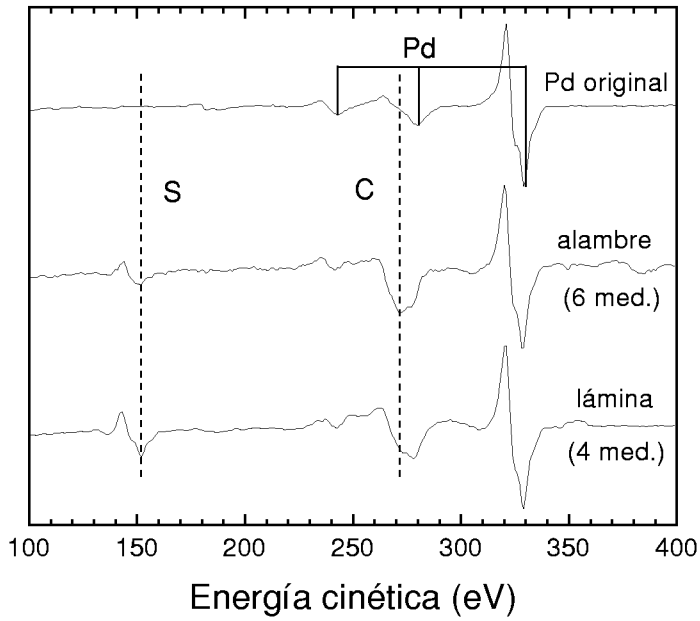


Figura 8.6 Espectros Auger de un alambre y una lámina de paladio luego de 6 y 4 mediciones de TDS, respectivamente.

Se observan claramente las señales correspondientes al azufre y al carbono.

El análisis cuantitativo de los espectros se presenta en la tabla 8.2. Allí se muestran los cocientes entre la señal (extensión pico a pico) del S (150 eV) y del Pd (330 eV), y entre la

señal del C (270 eV) y el Pd (330 eV). Estos cocientes son proporcionales al cociente de las concentraciones de los elementos en la superficie. En el caso del azufre y el paladio el factor de sensibilidad coincide, por lo cual los cocientes calculados corresponden a los cocientes de las concentraciones.

Muestra	S/Pd	**C/Pd**
Pd original, Fig. 8.3	0.00	0.00
Pd1 (7 med. TDS), Figs. 8.3 y 8.4	0.32	0.16
Pd1 (7 med. TDS + Ar), Fig. 8.4	0.09	0.00
Pd2 (10 med. TDS), Figs. 8.3 y 8.4	0.35	0.37
Pd2 (10 med. TDS + Ar), Fig. 8.4	0.06	0.00
Pd3 (10 med. TDS), Fig. 8.5	0.31	0.22
Pd3 (10 med. TDS + trat. Térmico), Fig. 8.5	0.22	0.22
Pd4 (alambre, 6 med. TDS), Fig. 8.6	0.14	0.33
Pd5 (lámina, 4 med. TDS), Fig. 8.6	0.28	0.28

Tabla 8.2 Valores de la extensión pico a pico de las señales del S (150eV) y C (270eV) relativos a la señal del Pd (330eV) para los espectros Auger medidos luego de diferentes tratamientos.

Se observa que la cantidad de azufre y carbono es proporcional al número de mediciones de TDS. Esta conclusión surge al comparar las relaciones S/Pd y C/Pd de las muestras Pd1 y Pd2. Los datos correspondientes a la cantidad S/Pd de las muestras antes y después del bombardeo con Ar permiten deducir claramente que tanto el S como el C se encuentran presentes en la superficie de la muestra. La comparación de los espectros de las muestras con y sin tratamiento térmico muestran que las cantidades relativas de carbono no cambian por efecto del mismo, mientras que la señal del azufre disminuye en un 30%. Este último dato, considerando que el tratamiento térmico produce una disminución de los efectos de la contaminación sobre los espectros de TDS, permite deducir que el responsable principal de los efectos de la contaminación es el azufre. Esto no es sorprendente ya que el carbono es una impureza usual mientras que el azufre es un elemento altamente reactivo que produce importantes efectos sobre distintos sistemas MH [San84, San92]. Finalmente, también el alambre y la lámina muestran concentraciones importantes de C y S. En el caso de la lámina llama la atención la importante concentración de azufre que se obtiene luego de cuatro mediciones de TDS. Probablemente esto se deba a que las láminas empleadas poseen una superficie total mucho menor que la del resto de las muestras consideradas.

8.4 Análisis de la cinética de absorción y desorción en muestras contaminadas

En esta sección presentamos los efectos que produce la contaminación superficial de muestras de paladio sobre la cinética de absorción y desorción del hidrógeno.

8.4.1 Absorción

El efecto de la contaminación en la cinética de absorción del hidrógeno se puede observar en la figura 8.7.

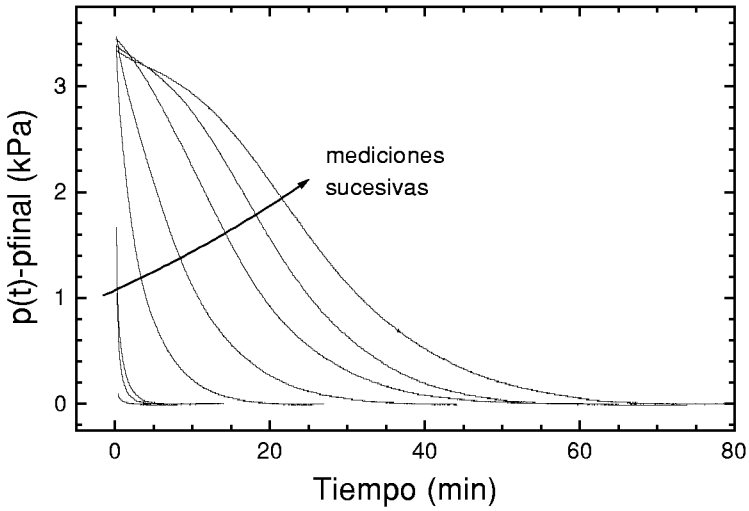


Figura 8.7 Curvas de absorción de hidrógeno en muestras de paladio en polvo. La flecha indica la dirección de las mediciones sucesivas realizadas sobre una misma muestra.

En esta figura se muestran mediciones sucesivas de la caída de presión en el reactor, causada por la absorción de hidrógeno en una misma muestra de Pd en polvo mantenida a temperatura constante (ambiente). El efecto más notable que se observa es el incremento de los tiempos de absorción con las sucesivas mediciones. Las primeras mediciones se completan en un tiempo cercano a los cinco minutos. Luego, a medida que la contaminación de la muestra aumenta, la cinética se hace más lenta, llegando a obtenerse tiempos de carga un orden de magnitud mayores (alrededor de 60 minutos para las últimas mediciones). A pesar del incremento en los tiempos de absorción, no se observa una disminución importante en la caída total de presión durante la absorción. Es decir que la capacidad de almacenamiento de la muestra no es afectada significativamente.

Además del incremento en los tiempos de absorción, se observa un cambio cualitativo en la forma de las curvas de absorción. Recordando que la pendiente de las curvas p-t es proporcional a la velocidad de absorción de hidrógeno en la muestras, en las primeras mediciones se observa una velocidad de absorción monótonamente decreciente, mientras que en las últimas curvas la velocidad es baja inicialmente, aumenta luego y termina decreciendo monótonamente. La forma de las primeras curvas corresponde a un proceso en el que la primera capa de hidruro se forma en la superficie de la muestra en un tiempo corto (nucleación sin tiempo apreciable de incubación) y luego avanza hacia el interior del material hasta que la reacción finaliza. Por el contrario, la forma sigmoidal de las últimas curvas corresponde a un proceso de nucleación mucho más lento que podría limitar la absorción del gas [Del69, Ger92]. Esto último podría deberse al bloqueo de sitios superficiales causado por el azufre. El bloqueo dificultaría la formación de los primeros núcleos de fase β (parte inicial de la curva, caída de presión leve). Luego, una vez formada la primera capa de hidruro, la reacción se acelera y continúa hacia el interior del material con menor velocidad respecto al material original (etapa intermedia y final de la curva).

Sintetizando, los efectos de la contaminación sobre la absorción de hidrógeno consisten principalmente en un notable incremento de los tiempos de absorción, luego de diez mediciones de TDS, sin pérdida de la capacidad de almacenamiento del material, y una limitación en la formación de la primera capa de hidruro probablemente influenciada por un proceso de nucleación causado por el bloqueo de sitios superficiales.

8.4.2 Desorción

Los efectos de la contaminación de las muestras con azufre en los espectros de desorción se muestran en la figura 8.8

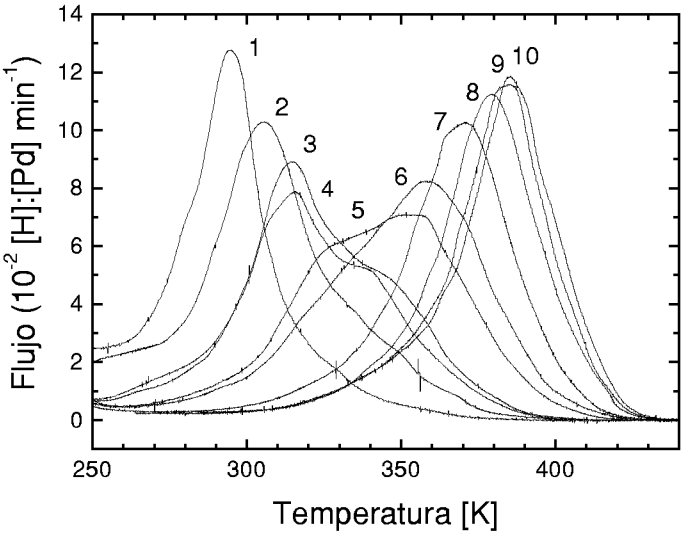


Figura 8.8 Espectros sucesivos de TDS de una muestra de paladio en polvo obtenidos a una velocidad de calentamiento de 6 K/min. con concentraciones iniciales similares en la fase β. En la figura se indica el orden de cada medición.

Estos espectros fueron medidos consecutivamente sobre una misma muestra de paladio en polvo bajo condiciones de carga y desorción similares. Las diferencias entre las curvas se atribuyen enteramente a los efectos de la contaminación.

El principal rasgo que se observa es el corrimiento del pico B hacia temperaturas mayores con la repetición del experimento. Los primeros espectros presentan una temperatura de máxima desorción cercana a los 300 K mientras que los últimos espectros tienen el máximo a aproximadamente 380 K. Después de la décima medición el desplazamiento de los espectros cesa. Además del desplazamiento de los espectros se observa un cambio de forma que la figura 8.9 permite observar con mayor claridad.

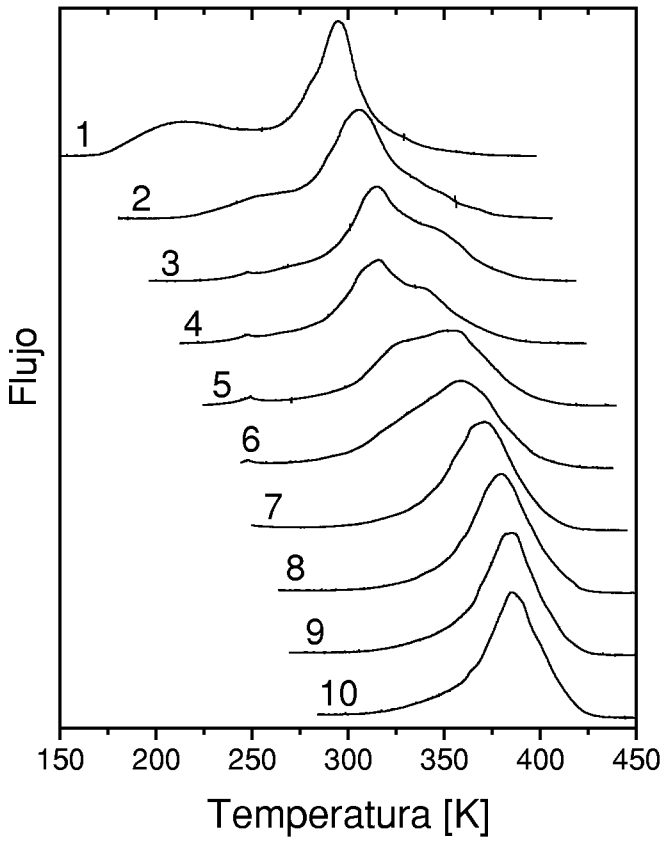


Figura 8.9 Espectros de TDS de la figura 8.8 desglosados. El orden de cada medición se indica en la figura.

En la figura se observan los mismos espectros presentados en la figura 8.8 ordenados cronológicamente de arriba hacia abajo. En primer lugar se ve que el pico A, producido por la desorción de hidrógeno disuelto en la fase β, se transforma en hombro con las sucesivas mediciones. Esto ocurre a pesar de que las concentraciones iniciales no cambian significativamente y en todos los casos corresponden a la fase β. Respecto al pico B, asociado en el material original a la desorción de hidrógeno disuelto en la mezcla de las fases α y β, se ve que se desdobla en las mediciones intermedias en dos contribuciones que corresponden al pico principal ubicado a 300 K en los primeros espectros y al pico principal a 380 K en los últimos espectros. Más adelante interpretamos estos efectos.

Las condiciones experimentales influyen fuertemente sobre la contaminación de las muestras. En particular, observamos que la temperatura y la duración de la etapa de enfriamiento del experimento presenta una correlación con la contaminación de las muestras. Si se mantiene el sistema a temperaturas cercanas a la del nitrógeno líquido más tiempo que el usual, se incrementa el corrimiento de los espectros. Contrariamente, si se enfría el sistema hasta temperaturas un poco más altas que las del nitrógeno líquido, el corrimiento se atenúa. Probablemente este efecto se deba a que las temperaturas bajas favorecen la reacción del S con el paladio y por lo tanto un mayor tiempo con el sistema a temperaturas bajas se traduce en un incremento de la concentración de azufre en la muestra. La figura 8.10 muestra este comportamiento sobre muestras de polvo de paladio.

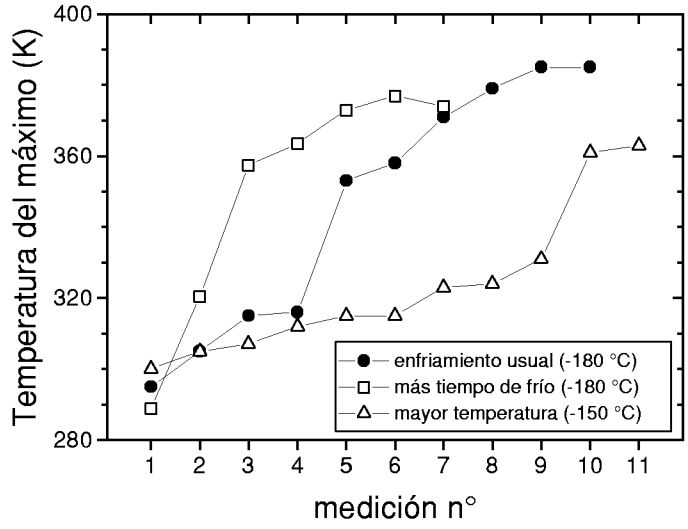


Figura 8.10 Variación de la temperatura de máxima desorción con las sucesivas mediciones para distintos tiempos y temperaturas de enfriamiento. Los círculos corresponden al tiempo de enfriamiento usualmente empleado en una medición, los cuadrados a un tiempo mayor y los triángulos a una temperatura de enfriamiento mayor.

La aplicación de un tratamiento térmico en vacío (1 hora a 300 °C) produce la reversión parcial de los efectos de la contaminación. La figura 8.11 muestra los espectros de TDS obtenidos antes e inmediatamente después del tratamiento térmico sobre una muestra de paladio en polvo contaminada (saturación).

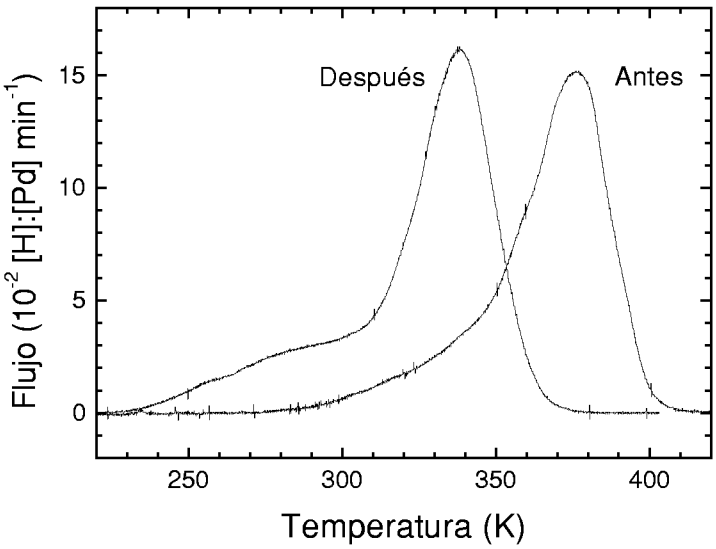


Figura 8.11 Espectros de TDS de una muestra de paladio en polvo obtenidos antes del tratamiento térmico (saturación de la contaminación) y después. La velocidad de calentamiento es de 6 K/min. y las concentraciones iniciales son similares, en la fase β.

Se observa un desplazamiento del espectro hacia temperaturas menores cercano a los 40 K. También se observa que después del tratamiento, el hombro que corresponde al pico A se encuentra más definido. El tratamiento propuesto no logra revertir de manera total las modificaciones causadas por la contaminación.

Los efectos observados sobre el polvo también se observaron en mediciones realizadas sobre gránulos de paladio. La figura 8.12 muestra un conjunto de espectros consecutivos

medidos sobre una muestra de gránulos de paladio bajo condiciones de carga y desorción similares.

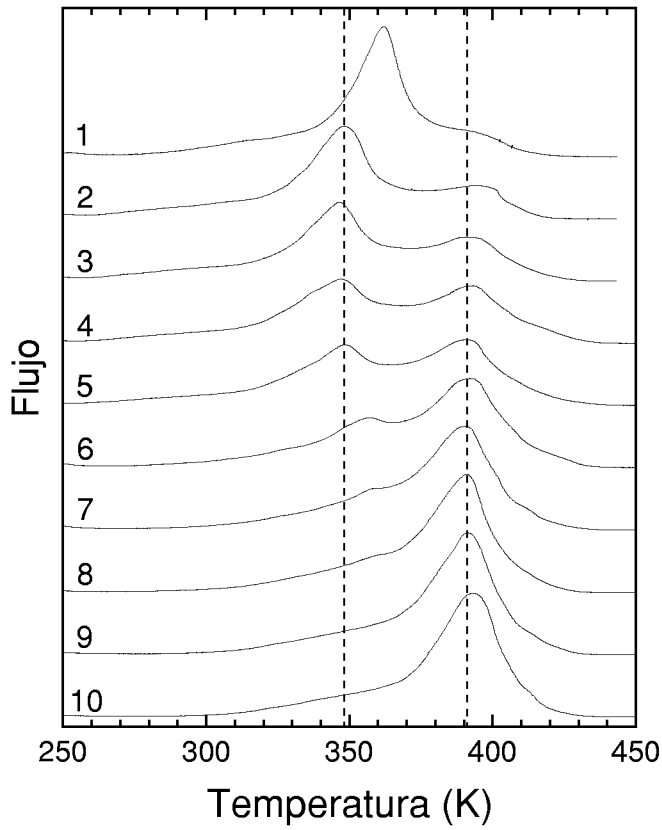


Figura 8.12 Sucesión de espectros de TDS de una muestra de gránulos de paladio. Las mediciones se presentan en orden cronológico de arriba hacia abajo. La velocidad de calentamiento es 6 K/min. y las concentraciones iniciales son similares, en la fase β.

En esta figura se observan rasgos generales similares a los comentados en el caso del polvo. Con la sucesión de las mediciones el pico A se transforma en hombro y el pico B se desdobla en dos contribuciones: una de baja temperatura y otra de alta temperatura. Luego de diez mediciones la contaminación parece saturar y la evolución en los espectros finaliza. Como diferencias se observa:

- que en el primer espectro ya hay una pequeña contaminación de la muestra, ya que el pico A es casi un hombro y en la zona de alta temperatura aparece el hombro que anuncia el desdoblamiento del pico B.
- que a partir del segundo espectro (pico B desplazado hacia temperaturas menores respecto al primer espectro) los picos no se desplazan, solamente uno crece a expensas del otro.
- que la separación en temperatura cercana a los 40 K es menor que la observada para el polvo.

Los alambres y láminas presentan un comportamiento diferente frente a la contaminación. La figura 8.13 muestra resultados sobre alambre de 1mm de sección.

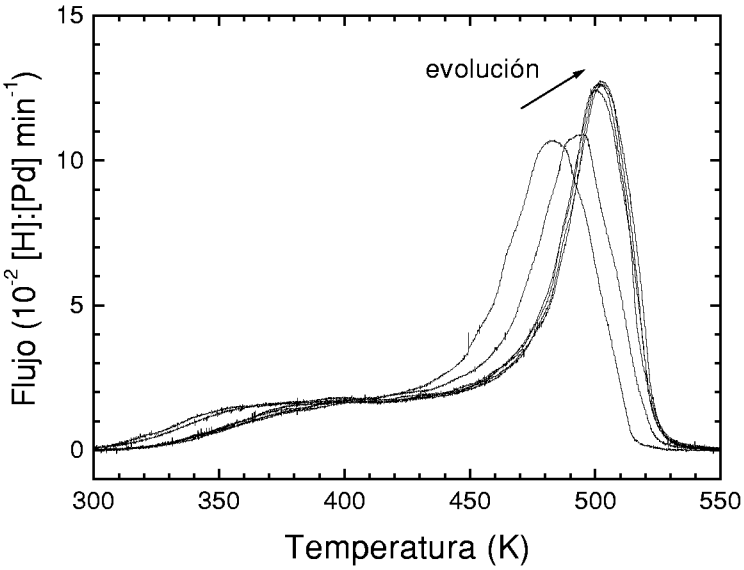


Figura 8.13 Sucesión de espectros de TDS de un alambre de paladio de 1mm de sección medidos con una velocidad de calentamiento de 6 K/min. y con concentraciones iniciales similares, en la fase β.

En este caso, y en el de la lámina también (Fig. 8.14) se observa que los espectros se desplazan hacia temperaturas mayores (en este caso cerca de 30 K), pero no ocurre el desdoblamiento del pico B como en los casos previos. Además, en lugar del pico A se observa un hombro desde el primer espectro medido. La contaminación satura luego de cuatro mediciones.

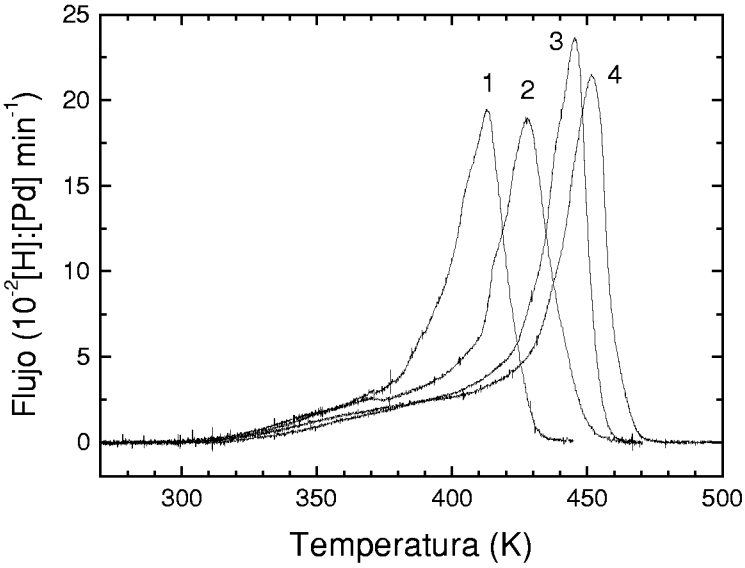


Figura 8.14 Sucesión de espectros de TDS de una lámina de paladio medidos con una velocidad de calentamiento de 6 K/min. y con concentraciones iniciales similares, en la fase β.

En el caso de la lámina, se observan las mismas características que para el alambre. Los espectros se desplazan cerca de 40 K, el pico A aparece como un hombro, el pico B no se desdobla, y en la cuarta medición el efecto empieza a aminorar.
La figura 8.15 resume la variación de la temperatura del máximo del pico B con las mediciones sucesivas para algunas de las muestras consideradas hasta aquí.

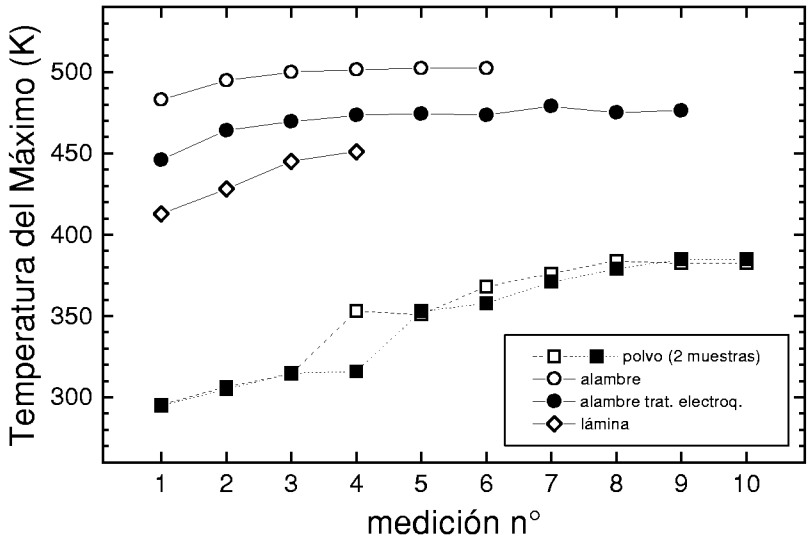


Figura 8.15 Variación de la temperatura del máximo del pico B con la sucesión de mediciones de TDS para muestras con distintas geometrías y morfologías.

En la figura se observa que el polvo requiere una mayor cantidad de mediciones para estabilizar la temperatura del máximo respecto al número necesario en el caso del alambre y la lámina. También se observa en la figura 8.15 un salto en la temperatura del máximo en el caso del polvo que no se observa en las otras muestras. Este salto ocurre por el desdoblamiento del pico B. Entre la cuarta y la quinta medición el pico más intenso de los dos que aparecen en lugar del pico B pasa a ser el pico de mayor temperatura.

No se observó una disminución importante de la capacidad de almacenamiento del material con la repetición de las mediciones de TDS. Esto se comprueba analizando la variación del área de los espectros (Fig. 8.16).

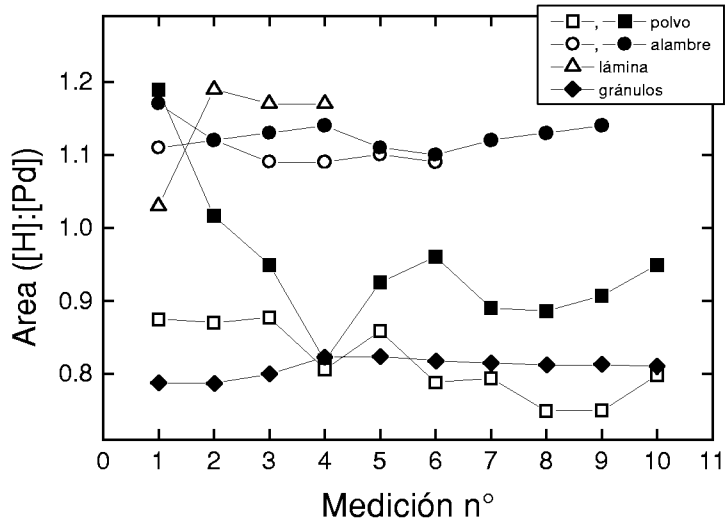


Figura 8.16 Variación del área bajo los espectros con la sucesión de mediciones de TDS para muestras con distintas geometrías y morfologías.

No se observa un comportamiento sistemático en la evolución de las áreas. En el caso del polvo se observa una disminución inicial que se recupera en las mediciones siguientes, posiblemente atribuible a dispersión en la medición. En los otros casos, el valor del área

permanece aproximadamente constante. En todos los casos la concentración inicial (área) sitúa al sistema en la fase β.

Teniendo en cuenta los resultados reportados en la literatura, a partir de los cuales se postula que el efecto de la contaminación con azufre consiste esencialmente en el bloqueo de sitios activos para la absorción y la desorción del hidrógeno, es posible realizar una interpretación tentativa de los efectos que se observan en los espectros de TDS. En todos los casos los efectos de la contaminación se traducen efectivamente en un proceso de desorción que ocurre a mayor temperatura. Aparentemente, el bloqueo de sitios superficiales obliga al sistema a buscar caminos alternativos para la desorción menos favorables. En el caso de las muestras que se componen de un conjunto grande de partículas (polvo, gránulos), se observa el desdoblamiento del pico B. Este desdoblamiento podría deberse a la presencia simultánea de partículas contaminadas y no contaminadas. Esto último podría originarse en diferencias intrínsecas entre las partículas (orientación, microestructura, tamaño) o en diferencias de ubicación y accesibilidad (partículas más cercanas o más alejadas de la boca del portamuestra). Con la evolución del proceso el número de partículas puras decrece y el de las partículas contaminadas aumenta, produciendo el consecuente decrecimiento del pico B de baja temperatura y el crecimiento de la versión de alta temperatura. En el caso de las muestras como el alambre y la lámina no se observa este efecto ya que se tiene "una única partícula" (toda la muestra) cuya superficie se va contaminado progresivamente. Esto produce el corrimiento de los espectros.

Los efectos de la contaminación son inversamente proporcionales a la superficie disponible del material. Esto responde a un modelo o imagen del proceso que incluye un flujo de especie contaminante que es generado en el medio en forma constante y que se incorpora a las muestras, contaminando y eliminando superficie o caminos para la desorción. En el caso de muestras con menor superficie total (alambre, láminas) estos efectos influyen más sobre el resultado

La ausencia de una pérdida apreciable de la capacidad de almacenamiento, junto con el empeoramiento de la cinética, permiten clasificar al efecto del azufre sobre el sistema Pd-H como un efecto de retardo.

Los resultados hallados están de acuerdo con el trabajo de Rendulic et al. [Ren89] y en desacuerdo con lo presentado por Burke y Madix [Bur90]. En los dos trabajos se mide la desorción por TDS sobre Pd(100) contaminado con azufre. En un caso [Ren89] se observa que los picos se desplazan hacia temperaturas mayores (50-70 K) y no se pierde capacidad de absorción, en el otro caso [Bur90] se observa que los espectros se desplazan hacia temperaturas menores (20-40 K) y se pierde totalmente la capacidad de adsorción. No encontramos una razón que permita explicar la discrepancia entre estos resultados, pero nuestras mediciones están de acuerdo con lo presentado en [Ren89].

Para finalizar realizamos un ajuste del flanco ascendente del pico B de los espectros del polvo de paladio a medida que la contaminación avanzaba. Las energías obtenidas de este ajuste son indicativas puesto que no es claro que durante la evolución de la contaminación la desorción tenga las características de un proceso de desorción de orden cero. La figura 8.17 muestra los resultados obtenidos.

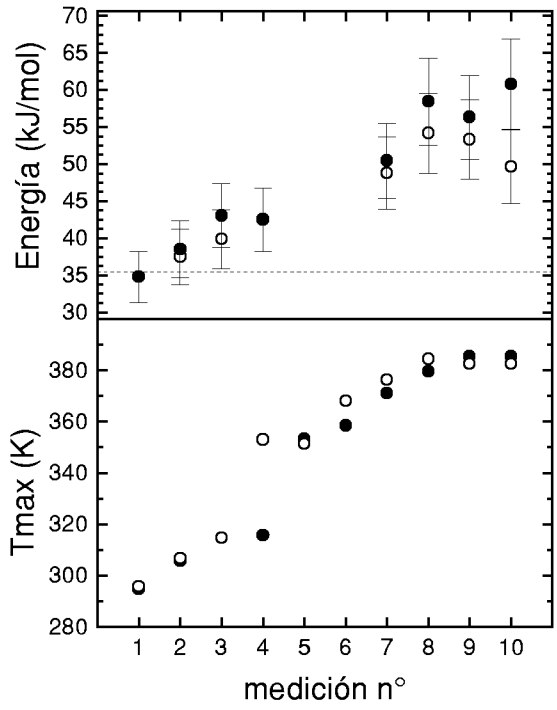


Figura 8.17 Variación de las energías de activación y de la temperatura de máxima desorción con sucesivas mediciones de TDS sobre polvo de paladio. Los símbolos blancos representan los datos de una muestra y los símbolos negros los de otra equivalente. Las barras corresponden a un error relativo del 10%.

Se observa que en las primeras mediciones el valor obtenido presenta un muy buen acuerdo con el valor correspondiente al material sin contaminar (línea de puntos). Luego, a medida que se repiten los experimentos, los valores de energía de activación van aumentando. Durante la etapa intermedia (mediciones 4 a 6) resulta difícil realizar un ajuste debido a la superposición de los dos picos. En la etapa final se obtienen valores que a pesar de las fluctuaciones tienden a agruparse alrededor de un valor de energía de 55kJ/mol. Este resultado es compatible con la tendencia observada en los espectros que muestra que la cinética de desorción es más lenta con el aumento de la contaminación.

8.5 Conclusiones

Se estudió la cinética de absorción y desorción de hidrógeno en muestras de paladio contaminadas con azufre. La absorción se estudió mediante el análisis del cambio de la presión de hidrógeno causado por la absorción de gas en la muestra, mantenida en un recipiente cerrado a temperatura constante (ambiente). La desorción se estudió mediante experimentos de TDS. Se analizaron polvo, gránulos, alambres y láminas de paladio.

La contaminación de las muestras fue accidental y causada por azufre contenido en el acero del tubo que funciona como tapa del equipo experimental.

La identificación de los contaminantes se realizó por medio de difractometría de rayos X, EDS y AES. Mediante estas técnicas se detectó la presencia de carbono y azufre en la superficie de las muestras luego de unos pocos experimentos de TDS. No se detectaron impurezas significativas en los materiales en el estado original. Debido a la alta reactividad del azufre, a los conocidos efectos que causa este elemento sobre diversos sistemas MH y considerando los resultados de AES, se atribuyeron los efectos de contaminación observados en la cinética al azufre.

Al analizar los experimentos de absorción en el polvo, se observó un retardo de un orden de magnitud en el tiempo de absorción luego de diez mediciones de TDS, ciclado requerido para llegar a la saturación del efecto. También se observó un cambio cualitativo en la forma de las curvas de absorción: con el aumento de la contaminación estas curvas pasan a tener una forma sigmoidal característica de la absorción limitada por un proceso de nucleación, atribuible en este caso a la formación del hidruro. No se observó una pérdida importante en la capacidad de absorción del material.

El análisis de la desorción mediante TDS permitió observar que la contaminación con azufre induce un cambio en la forma de los espectros y el corrimiento de los picos de desorción hacia temperaturas mayores. Estos efectos saturan después de alrededor de cinco mediciones para las láminas y los alambres, y después de diez mediciones para el polvo y los gránulos. No se observó durante los experimentos de TDS una pérdida importante en la capacidad del material ya que las áreas bajo los espectros no cambian apreciablemente. El corrimiento entre un espectro del material original y un espectro del material saturado resulta de 80 K para el polvo, 40 K para los gránulos, cercano a 40 K para la lámina y de 30 K para el alambre. Los cambios de forma en los espectros son los siguientes. Para todas las muestras analizadas se observó la transformación del pico A en hombro. Esto podría deberse a un desplazamiento mayor del pico A respecto al pico B que impediría resolver ambos picos. De esta manera, la desorción desde el material en fase β sería más sensible a la contaminación. Respecto al pico B, se observaron comportamientos diferentes según las características de la muestra. Aquellas muestras compuestas de varias partículas (polvo, gránulos) presentan un pico B que se desdobla en dos contribuciones. Las áreas de estas contribuciones van cambiando con la sucesión de los experimentos (disminuye la de menor temperatura y aumenta la otra). La contribución de menor temperatura correspondería a desorción desde partículas no contaminadas con azufre y la contribución de mayor temperatura a desorción desde material contaminado. Esto permite entender que el pico de mayor temperatura aumente su área a expensas de la contribución de menor temperatura. La presencia simultánea de partículas no contaminadas y partículas con azufre podría deberse a diferencias intrínsecas entre las partículas (microestructura, orientación, tamaño) o a diferencias geográficas (ubicación en el portamuestra, accesibilidad del azufre a la superficie del material, etc.). En el caso de las muestras que se componen de "una única partícula" (alambre, lámina) en lugar del desdoblamiento del pico B se observa su desplazamiento rígido hacia temperaturas mayores. Este comportamiento se produciría por la contaminación gradual de la "única partícula" disponible en estas muestras que, debido a su menor área total, se observa luego de un menor número de ciclos.

Los efectos de la contaminación dependen de las condiciones experimentales, particularmente del tratamiento térmico implementado. Se observó que la duración de la etapa de enfriamiento previa a la desorción influía sobre la contaminación de las muestras. Si se aumenta el tiempo que el sistema es mantenido a temperaturas cercanas a la del nitrógeno líquido, aumenta la contaminación, y viceversa. También se comprobó que el mantener al sistema a 300 °C bajo vacío, durante tiempos cercanos a una hora, retrotraía parcialmente los efectos de la contaminación (desplazamiento de los espectros hacia menores temperaturas).

Se realizó un ajuste de los flancos ascendentes del pico B de los espectros del polvo para diferentes grados de contaminación de las muestras. Las energías obtenidas son indicativas, ya que no es claro que el proceso de desorción corresponda a un proceso de orden cero. El primer espectro produjo una energía coincidente con el valor asociado al material puro (35 kJ/mol). Luego, a medida que la contaminación aumenta, la energía que se obtiene va aumentando hasta alcanzar el valor 55 kJ/mol correspondiente a la saturación de los efectos de contaminación.

Los resultados obtenidos son consistentes con lo reportado en la literatura [Buc81, Ped86 y Ren89]. En particular, en [Ren89] (desorción por TDS en Pd(100)) se indica que el único efecto de la contaminación con azufre sobre los espectros es un desplazamiento entre 50 y 70 K dependiendo de la cantidad de azufre sobre la muestra. Por el contrario, lo presentado aquí se contrapone a lo reportado por Burke y Madix en [Bur90] (desorción por TDS). En ese trabajo los autores indican que los efectos de la contaminación son una pérdida de la capacidad de adsorción del material (total para concentraciones elevadas de S) y un desplazamiento de los espectros de desorción hacia temperaturas menores (20-40 K). No encontramos una explicación para la discrepancia.

De acuerdo con lo sugerido en la literatura [Buc81, Ped86, Ren89, Bur90, Gra99], los efectos observados podrían deberse al bloqueo de sitios superficiales que obligaría al sistema a buscar caminos de absorción y desorción menos favorables. Según las categorías definidas por Sandrock [San84, San92] la contaminación del sistema Pd-H con azufre, consistente en un empeoramiento de la cinética de absorción/desorción del hidrógeno sin una pérdida apreciable de la capacidad de absorción, se clasificaría como un efecto de retardo.

Queremos destacar la sensibilidad de los experimentos de TDS para detectar la contaminación de la superficie de una muestra con una baja concentración de impurezas. En el caso analizado, además de observar los efectos en los espectros de TDS, las impurezas pudieron ser detectadas principalmente por una técnica de alta sensibilidad como AES. Se concluye que la Espectroscopía de Desorción Térmica es una herramienta muy útil para la caracterización de sistemas MH.

Referencias

[Buc81] R. V. Bucur. *J. Catal.* **70** 92 (1981).

[Bur90] M. L. Burke and R. J. Madix. *Surf. Sci.* **237** 1 (1990).

[Chr91] K. Christmann. *Introduction to Surface Physical Chemistry*, Springer-Verlag, New York, 1991.

[Del69] B. Delmon et J. C. Jungers. *Introduction a la Cinétique Hétérogène*. Technip, Paris, 1969.

[Ger92] N. Gérard and S. Ono *Hydride Formation and Decomposition Kinetics*, en Hydrogen in Intermetallic Compounds II (L. Schlapbach, Ed.), Springer, Berlín, Heidelberg, New York, 1992.

[Gra82] J. T. Grant A*ppl Surf. Sci.* **13** 35 (1982).

[Gra99] P. A. Gravil and H. Toulhoat. *Surf. Sci.* **430** 176 (1999).

[Ped86] C. H. F. Peden, B. D. Kay and D. W. Goodman. *Surf. Sci.* **175** 215 (1986).

[Ren89] K. D. Rendulic, G. Anger and A. Winkler. *Surf. Sci.* **208** 404 (1989).

[San84] G. Sandrock and P. D. Goodell. *J. Less-Common Met.* **104** 159 (1984).

[San92] G. Sandrock, S. Suda and L. Schlapbach *Applications*, en Hydrogen in Intermetallic Compounds II (L. Schlapbach, Ed.), Springer, Berlín, Heidelberg, New York, 1992.

[Woo86] D. P. Woodruff, T. A. Delchar. *Modern Techniques of Surface Science*, Cambridge University Press, Cambridge, 1986.

Capítulo 9

Conclusiones

En este trabajo presentamos:

1. Un equipo original diseñado y construido en nuestro laboratorio para realizar mediciones de TDS en sistemas MH.
2. Modelos teóricos desarrollados para interpretar la influencia individual de los procesos involucrados durante el experimento y caracterizar la cinética de desorción de hidrógeno en sistemas MH.
3. Resultados experimentales en un sistema (Pd-H) que permiten evaluar el comportamiento del equipo durante el experimento y la influencia en la desorción de las propiedades geométricas y superficiales del material.

A continuación detallamos nuestras conclusiones.

9.1 Equipo experimental

Se diseñó e implementó un equipo original, de bajo costo, para realizar mediciones de TDS en sistemas MH. La principal innovación de este equipo es la utilización de un medidor comercial de flujo, por transporte de calor, para medir el hidrógeno desorbido de las muestras. El equipo fue puesto a punto y caracterizado completamente.

El aparato muestra una gran versatilidad ya que con él pueden obtenerse espectros de desorción de polvos, gránulos, alambres y láminas. Las muestras que pueden medirse se encuentran limitadas únicamente por el tamaño del portamuestra, con una sección circular de 5 mm de diámetro y una profundidad de 4 mm. Para el sistema de interés (Pd-H) la cantidad mínima de muestra requerida es 4 mg; para otros sistemas deben tenerse en cuenta las concentraciones de hidrógeno involucradas.

El rango de operación del equipo es el siguiente:

- La presión de carga puede variarse entre 10^{-3} torr (vacío de bomba mecánica) y 30 bar.
- La temperatura de la muestra (tanto para la carga como para la desorción) entre -180 y 300 °C, de manera controlada.
- Pueden lograrse rampas de calentamiento lineales con velocidades entre 0.1 y 1 K/seg. con buena estabilidad.

En cuanto a la sensibilidad del equipo, el medidor de flujo permite registrar datos en el rango 0-10 sccm (1% de error según el fabricante) con un error estadístico de 0.001 sccm (determinado experimentalmente) y una demora menor a los 0.5 seg. La temperatura puede medirse en todo el rango (termocupla tipo K) con un error de aproximadamente 3°C (según el fabricante), un error estadístico de 0.02 °C (determinado experimentalmente) y una demora del orden de los 5 segundos.

En la caracterización del equipo se incluye la medición de espectros de desorción del fondo (sin muestra). En estos espectros se detectó una señal instrumental de baja intensidad. El pico que presenta esta señal tiene las características de un proceso de desorción de orden cero. Su intensidad depende del tiempo de carga y es independiente de la presión. Para tiempos de carga de hasta 24 horas, tiempo suficiente para alcanzar las concentraciones de hidrógeno utilizadas en este trabajo, la intensidad del pico es baja comparada con la de los

picos de desorción de las muestras utilizadas. El pico instrumental fue caracterizado mediante su constante de reacción, obteniéndose una energía de activación de 9530 K (79 kJ/mol) y un prefactor de 1.23 10^{15} sccm. Posiblemente el origen de este pico sea la desorción de gas condensado en algún sector del equipo.

La utilización del equipo diseñado para caracterizar la cinética de desorción en muestras de paladio en polvo resultó en la obtención de espectros con muy buena reproducibilidad y una alta relación señal/ruido. Los resultados derivados de estas mediciones concuerdan muy bien con resultados previos reportados en la literatura [Beh83, Ste84, Oku98].

La medición de espectros sobre muestras con menor superficie reactiva, características morfológicas diferentes y tiempos de carga mayores (gránulos, láminas y alambres) fue perturbada por la contaminación de las muestras con azufre contenido en el acero de la tapa del equipo. Este problema, individualizado recientemente, será subsanado a la brevedad reemplazando esta parte del equipo.

Las características para resaltar del equipo presentado son: bajo costo, simpleza en el diseño, operación y mantenimiento, versatilidad, reproducibilidad, y sensibilidad adecuable aprovechando el amplio rango de volumen de muestra que se puede utilizar.

9.2 Modelos

Proponemos dos modelos teóricos para describir experimentos de TDS en sistemas MH. El primer modelo, RD, es un modelo que se puede aplicar al análisis de la desorción en un sistema MH que evoluciona en un campo con una única fase termodinámica. El segundo modelo es la extensión natural del modelo RD al caso de un sistema MH en un campo de dos fases: solución sólida e hidruro. La característica distintiva de ambos modelos es la consideración simultánea de procesos difusivos en el interior del material y recombinación de dos átomos de hidrógeno en la superficie de la muestra. El segundo modelo considera, además, la transformación del sistema de una fase a otra.

En cuanto al modelo RD, el formalismo se basa en una ecuación diferencial del tipo reacción-difusión que permite modelar los procesos difusivos en el interior y reactivos en la superficie de la muestra. En una primera instancia obtuvimos resultados numéricos de este modelo y realizamos simulaciones del experimento en condiciones similares a las modeladas. En ambos casos, dependiendo de las energías características de los procesos de transporte, se obtuvieron espectros con uno o dos picos. Si la energía de activación para la recombinación en la superficie es menor a la energía de activación para la difusión, se observan espectros compuestos por dos picos, uno correspondiente a la desorción de partículas adsorbidas y otro correspondiente a la desorción de partículas disueltas en el interior del material. Si la energía de superficie es mayor a la de difusión, ambos picos se superponen en el espectro. La comparación entre los resultados numéricos y las simulaciones resultó muy buena. La única diferencia que se observa son valles más "suaves" entre los picos de desorción numéricos. Este efecto es atribuido al tratamiento tipo campo medio del modelo RD.

Además de las resoluciones numéricas y las simulaciones, se derivaron dos aproximaciones analíticas del modelo RD, válidas en los casos límite de desorción controlada por difusión en el interior (modelo D) y desorción controlada por recombinación en la superficie del material (modelo R). Estas aproximaciones analíticas, junto con las resoluciones numéricas del modelo RD y las simulaciones del experimento, se utilizaron para caracterizar detalladamente los espectros. En particular, se estudiaron los efectos sobre las curvas resultantes de variaciones de parámetros del material (energías de activación y prefactores, geometría) y de parámetros experimentales (concentración inicial y velocidad de calentamiento). Se observó que:

- Los cambios en la energía de activación alteran la ubicación de los picos y su intensidad: a mayor energía los picos se desplazan hacia temperaturas mayores y se hacen menos intensos.
- Las variaciones en los prefactores y en la velocidad de calentamiento también modifican la posición del máximo de desorción y la intensidad de los picos. Los efectos de la variación de estas cantidades son similares, ya que ambas modifican la frecuencia de intentos de reacción por unidad de temperatura. Tanto el aumento de los prefactores como la disminución de la velocidad de calentamiento producen picos que se desplazan hacia temperaturas menores y aumentan de intensidad (mayor frecuencia de intento por unidad de temperatura), recíprocamente, la disminución de los prefactores o el aumento de la velocidad de calentamiento se traduce en un corrimiento de los espectros hacia temperaturas mayores y en una disminución de la intensidad.
- Las variaciones en la concentración inicial, dependiendo del proceso que domine la desorción, producen efectos diferentes en los espectros. Si la desorción está limitada por los procesos que ocurren en la superficie, al disminuir la concentración inicial los espectros se desplazan hacia temperaturas mayores. Esto se debe a que el proceso de recombinación depende de la probabilidad de formar un par en la superficie, y esta cantidad disminuye cuando la concentración inicial disminuye. Por el contrario, si la desorción está limitada por la difusión en el interior del material, los espectros no se desplazan ante variaciones de c_0; únicamente se observan cambios en el área de los espectros. Estas características permitieron definir un criterio para identificar el proceso más influyente sobre la desorción: si los picos se desplazan con la variación de c_0, los procesos que ocurren en la superficie juegan un papel importante, si no lo hacen, la desorción se encuentra limitada por la difusión en el interior.

Los modelos analíticos R y D permitieron, además, desarrollar un conjunto de métodos para extraer de los espectros las cantidades cinéticas de interés y analizar las condiciones bajo las cuales se espera que exista un mecanismo limitante para la desorción. Respecto a esto último, se obtuvo una especie de "diagrama de fases" que permite determinar, como función de los parámetros del material y de las características de la medición, cuándo existe un mecanismo limitante en la desorción. La comparación entre los espectros del modelo completo y los espectros aproximados de los modelos R y D resultó muy buena en los puntos del "diagrama de fases" en los que se espera que exista un mecanismo limitante para la desorción.

El segundo modelo considera un caso más general en el que el sistema MH presenta dos fases termodinámicas. Este modelo tiene en cuenta la difusión de los átomos de hidrógeno en el interior del material (en cada una de las fases), la transformación del sistema de una fase a otra (incluyendo el movimiento de la interfase), el intercambio de partículas entre el interior y la superficie, y la desorción con recombinación de dos átomos de hidrógeno en la superficie del material. El movimiento de la interfase se encuentra controlado por los procesos difusivos en cada una de las fases y por la transformación del sistema de una fase a la otra.

A partir de este modelo general se desarrollaron aproximaciones similares a los modelos R y D, es decir, aproximaciones válidas cuando la desorción se encuentra controlada por cada uno de los posibles mecanismos limitantes. Según el caso, se obtuvieron espectros analíticos o numéricos basados en estas aproximaciones. Analizando las características de

estos espectros, se obtuvieron los rasgos esenciales de una desorción controlada por los distintos procesos cinéticos involucrados.

- Cuando la difusión en el hidruro es el proceso más lento, se observan picos de desorción que se desplazan hacia temperaturas mayores al incrementar la concentración inicial. Además, estos picos presentan un flanco ascendente muy abrupto y un flanco descendente suave.
- Cuando la transformación de fase controla la desorción, los picos también se desplazan hacia temperaturas mayores con el incremento de c_0. Sin embargo, en este caso, los picos de desorción presentan flancos ascendentes y descendentes suaves.
- Si la difusión en la solución sólida limita la desorción, el máximo se mueve primero hacia temperaturas mayores y luego hacia temperaturas menores con el aumento de la concentración inicial. Los picos de desorción presentan flancos suaves.
- Finalmente, si la transferencia de partículas desde el interior hacia la superficie, o la recombinación en la superficie son los mecanismos limitantes, se observan picos de desorción de orden cero. Estos picos, independientemente de la concentración inicial comienzan aproximadamente a la misma temperatura, presentan flancos ascendentes coincidentes y flancos descendentes abruptos.

Además de estos rasgos cualitativos, las aproximaciones permitieron conocer la dependencia cuantitativa de la posición del máximo con los parámetros del material y de la medición. Estas relaciones posibilitan obtener los parámetros cinéticos de interés a partir del ajuste de espectros experimentales.

La restricción de este modelo al caso de una única fase coincide con el modelo de Mavrikakis et al. [Mav96a, b y c] y bajo condiciones de cinética controlada por la superficie o por el interior coincide con los modelos R y D. En el caso general de dos fases, cuando la cinética se encuentra controlada por la transformación de fase, el resultado coincide con el modelo propuesto por Han et al. [Han87], y cuando el mecanismo limitante es la transferencia de partículas desde el interior hacia la superficie o la recombinación de dos átomos, el modelo concuerda con el formalismo de Pick y Davenport [Dav82, Pic79, Pic81].

9.3 Aplicación al estudio del sistema paladio-hidrógeno

Presentamos y analizamos detalladamente experimentos de TDS realizados en muestras de paladio en polvo (~1 μm). Estos experimentos permitieron identificar el mecanismo limitante para la desorción del hidrógeno y determinar las energías de activación asociadas al proceso. También presentamos experimentos de TDS sobre muestras de paladio con otras geometrías y tamaños característicos: gránulos (~5-10 μm), láminas (25 μm de espesor) y alambres (500 μm y 1000 μm de diámetro). Estos últimos experimentos se vieron afectados por la contaminación superficial de las muestras con azufre. Esta contaminación no pudo ser evitada debido a la morfología, a la menor superficie reactiva de las muestras y a los mayores tiempos de carga involucrados. No obstante, se analizó la sistemática de los espectros y se realizó un análisis de los cambios inducidos en los espectros por las diferencias morfológicas y de tamaño característico de las muestras. Para ello se utilizaron los primeros espectros medidos sobre cada tipo de muestra (contaminación mínima). Además, se aprovechó la regularidad y reproducibilidad de los efectos de la contaminación para analizar la cinética de absorción y desorción en el sistema Pd-H contaminado con azufre.

Al analizar la desorción en las muestras de polvo de paladio obtuvimos espectros con uno o dos picos, dependiendo de la concentración inicial. Para concentraciones iniciales en la fase β se observan dos picos: el pico que aparece a menor temperatura (pico A) corresponde a la desorción de hidrógeno disuelto en la fase β, mientras que el pico que aparece a mayor temperatura (pico B, considerablemente más intenso que el anterior), corresponde a la desorción de hidrógeno disuelto en la coexistencia de las fases α y β. No se observa un pico asociado a la desorción de hidrógeno disuelto en la fase α. Para espectros obtenidos con concentraciones iniciales menores, pero siempre dentro de la fase β, el pico de menor temperatura se hace menos intenso y se desplaza hacia temperaturas mayores, mientras que el pico de mayor temperatura no cambia apreciablemente. Una vez que la condición inicial ubica al sistema en el campo de dos fases, se observa solamente un solo pico, ya que el pico A asociado a la fase β desaparece. Si se obtienen espectros para distintas concentraciones iniciales dentro del campo de dos fases, a medida que se disminuye c_0 el pico B se va haciendo menos intenso y se desplaza hacia temperaturas menores, de manera tal que siempre comienza aproximadamente a la misma temperatura y los flancos ascendentes de los distintos picos coinciden.

El pico A se origina en la desorción de átomos de hidrógeno disueltos en exceso en la fase β y existe únicamente mientras el sistema se encuentra totalmente en esa fase. Cuando la concentración de hidrógeno en la muestra hace que el sistema ingrese en el campo de dos fases, se forma una capa de fase α en la superficie que comienza a crecer hacia el interior del material. El cambio de las condiciones en la superficie y en las regiones cercanas a ésta, produce la formación del pico B. El flanco ascendente de este pico es independiente de la concentración en la muestra (características de un proceso de desorción de orden cero). Esto es así porque la descomposición del núcleo de fase β, ubicado en la región interior del material, mantiene la concentración en la superficie aproximadamente constante, ya que este núcleo actúa como fuente de hidrógeno. Una vez descompuesto el núcleo de fase β, el espectro finaliza rápidamente con la desorción de los pocos átomos de hidrógeno disueltos en la fase α que se mueven por el material y reaccionan en la superficie con parámetros similares a los existentes durante la descomposición del núcleo de hidruro.

Las características de los espectros del polvo son compatibles con una cinética de desorción controlada por los procesos que ocurren en la superficie. En el caso de la fase β (pico A), la desorción está controlada por la recombinación de dos átomos de hidrógeno en la superficie de la muestra y la posterior desorción de la molécula de H_2. Del ajuste del pico A se determinó una energía de activación para la desorción de 31 ± 6 kJ/mol. En el caso de la fase α (pico B), con la información contenida en los espectros de TDS no podemos distinguir cuál de los dos procesos que ocurren en la superficie controla la desorción: el pasaje de un átomo de hidrógeno del interior del material a la superficie ó la recombinación y posterior desorción en la superficie. Del ajuste del pico B se determinó una energía de activación de 35 ± 3 kJ/mol. Los valores obtenidos son comparables a los presentados en otro trabajo de TDS sobre polvo de paladio [Ste84]. En ese trabajo se obtienen energías entre 20.7 y 36.1 ± 10% kJ/mol para el pico A y de 44.9 ± 4.5 kJ/mol para el pico B. No compartimos la interpretación de las energías obtenidas que se realiza en ese trabajo. La comparación con resultados obtenidos por TDS sobre monocristales de paladio es muy buena. De la desorción de átomos de hidrógeno absorbidos en sitios sub-superficiales de la cara (110) de Pd (altas coberturas de hidrógeno) se obtuvo una energía de activación de 29 kJ/mol [Beh83], en excelente acuerdo con el valor presentado en este trabajo para la fase β (31 ± 6 kJ/mol). Análogamente, de la desorción de átomos de hidrógeno absorbidos en sitios sub-superficiales de la cara (100) de Pd (bajas coberturas de hidrógeno) se obtuvo una

energía de activación de 37.7 kJ/mol Pd(100) [Oku98], en excelente acuerdo con el valor presentado aquí para la fase α (35 ± 3 kJ/mol).

Las mediciones mostraron una muy buena reproducibilidad al comparar espectros obtenidos sobre una misma muestra, mientras que los espectros correspondientes a distintas muestras de un mismo lote mostraron pequeñas diferencias en la temperatura de máxima desorción y en la intensidad. Estas diferencias están relacionadas con la masa de la muestra y la velocidad de calentamiento: a menor masa se obtienen espectros más intensos y levemente desplazados hacia temperaturas menores; para velocidades de calentamiento cercanas a los 6K/min se observa el efecto, mientras que para rampas de calentamiento de 30K/min no se detectan cambios apreciables. Explicamos esta dependencia en base a la reabsorción de hidrógeno sobre la muestra. Durante los experimentos se puede observar un incremento de la presión residual en la cámara proporcional al flujo de gas desorbido. Esta presión residual, para rampas de 6K/min, es cercana a la presión de equilibrio del sistema Pd-H, con lo cual se espera que la reabsorción, que en forma simplificada se puede considerar proporcional a la diferencia entre la presión residual y la presión de equilibrio, pueda ser significativa. Por el contrario, para rampas cercanas a los 30K/min la diferencia entre la presión de equilibrio y la presión residual es mayor, motivo por el cual se presume que la reabsorción no debería ser importante en este caso. El efecto principal de la reabsorción de gas sobre la muestra es disminuir el prefactor asociado a la constante de reacción. La modificación del prefactor es más importante cuanto mayor es la masa de la muestra y menor la presión de equilibrio del sistema. En los espectros, la disminución del prefactor se traduce en el desplazamiento de los picos hacia temperaturas mayores y en una disminución de su intensidad. Este comportaminto coincide con el observado experimentalmente. Las variaciones en los resultados obtenidos causadas por la reabsorción de gas no superan el 10% de los valores.

Los espectros de desorción de los gránulos, láminas y alambres presentan una estructura general similar a la descripta para el polvo. Se diferencian entre sí principalmente en la ubicación en temperatura. El desplazamiento relativo de los espectros está directamente vinculado con la relación superficie/volumen de las muestras analizadas. A menores relaciones superficie/volumen corresponden espectros ubicados a mayor temperatura. Este resultado es consistente con la necesidad de una mayor superficie para acelerar la desorción, por ser los procesos superficiales los limitantes de la misma. Además del desplazamiento de los espectros, según el tipo de muestra se observan algunas diferencias adicionales. En el caso de los alambres y las láminas, observamos que en lugar de un pico A bien definido se observa un hombro en la zona de baja temperatura del espectro. Esto se debe a la contaminación de las muestras con azufre. En el caso del alambre, se observa también un pico B con un flanco descendente más extendido. Creemos que este efecto tiene un origen difusivo debido al considerable tamaño de la muestra (1 mm). El ajuste de los flancos ascendentes de los picos B de los gránulos, láminas y alambres resultó en energías de activación mayores a las obtenidas para el polvo. Creemos que esto se debe a la contaminación superficial que actúa aumentando la barrera de potencial que limita el proceso de desorción.

El análisis de la ubicación del pico B de los espectros (temperatura del máximo) como función de la relación superficie/volumen de las muestras indica que los resultados son compatibles con una cinética controlada por los procesos que ocurren en la superficie del material. Los resultados experimentales coinciden (salvo el caso de la lámina) con la curva teórica que caracteriza a una desorción controlada por la superficie. También es compatible con este hecho el comportamiento de las intensidades máximas de los picos B con la relación superficie/volumen. La discrepancia observada en el caso de la lámina, que también se observa en el análisis de la intensidad del pico, probablemente se debe a su baja

superficie total y a sus características morfológicas que la hacen más sensible a la contaminación con azufre.

En cuanto al sistema Pd-H contaminado superficialmente con azufre, estudiamos la cinética de absorción y desorción del hidrógeno en polvo, gránulos, láminas y alambres. La absorción se determinó a partir del cambio de presión en el reactor producido por la absorción de gas en la muestra (mantenida a temperatura constante) y la desorción se estudió mediante experimentos de TDS.

La contaminación de las muestras fue accidental y se origina, aparentemente, en azufre proveniente del acero de la tapa del reactor. A medida que se repiten los experimentos de TDS sobre una misma muestra los efectos de la contaminación aumentan hasta alcanzar un estado de saturación luego de la quinta medición (láminas y alambres) o de la décima medición en muestras con mayor área superficial (polvo y gránulos).

La identificación de los contaminantes se realizó por medio de difractometría de rayos X, espectroscopía de rayos X dispersados en energía y espectroscopía de electrones Auger. Mediante esta última técnica no se detectaron impurezas en los materiales originales y se observó la presencia de carbono y azufre en la superficie de las muestras luego de unos pocos experimentos de TDS. Consideramos que los efectos observados en la cinética de absorción/desorción se originan principalmente en la contaminación con azufre. Llegamos a esta conclusión basándonos en la alta reactividad del azufre, en los conocidos efectos que causa este elemento sobre diversos sistemas MH [San92], y en los resultados de AES luego de tratamientos térmicos que disminuyen el efecto de la contaminación sobre los espectros de TDS. Una vez identificado el contaminante y el proceso de incorporación, utilizamos esta modificación, originalmente no deseada, para observar y analizar el efecto de variaciones externas en el espectro de TDS.

El efecto principal de la contaminación sobre la absorción de hidrógeno es un importante retardo en el tiempo de reacción. Durante los primeros experimentos, luego de cinco minutos, la muestra se satura con hidrógeno. Por el contrario, luego de diez experimentos, es necesario esperar alrededor de una hora hasta alcanzar la saturación de la carga. A pesar del retardo detectado, no se observa una pérdida importante en la capacidad de absorción del material. Además de esto, se observa un cambio cualitativo en la forma de las curvas de absorción. Las primeras curvas presentan una velocidad de absorción constantemente decreciente, mientras que en los últimos experimentos la velocidad de absorción es baja al principio, aumenta después y termina decreciendo finalmente. La forma sigmoidal de las curvas en este último caso se asocia a una absorción limitada por un proceso de nucleación. El retardo en este proceso podría deberse al bloqueo de sitios de adsorción producido por el azufre.

Al analizar la desorción por TDS se observó como efecto principal el corrimiento de los espectros hacia temperaturas mayores. El corrimiento se produce por la contaminación, que aumenta con la repetición de las mediciones sobre una misma muestra. La magnitud del desplazamiento (saturación del efecto) resultó de 80 K para el polvo, de 40 K para los gránulos, cercana a 40 K para las láminas y de 30 K para el alambre. Además de este corrimiento, se observaron cambios en la forma de los espectros. En todas las muestras analizadas se observó la transformación del pico A en un hombro ubicado en la región de baja temperatura del espectro. Este efecto podría deberse a un desplazamiento del pico A mayor al del pico B. Como consecuencia de este mayor desplazamiento, el pico A no alcanzaría a resolverse. Así, la desorción desde la fase β se vería más fuertemente perturbada por la presencia de azufre en la superficie. En las muestras que se componen de varias partículas (polvo, gránulos), se observó un desdoblamiento del pico B en dos contribuciones. Con el aumento de la contaminación, el área bajo la contribución de mayor

temperatura va aumentando a expensas de la contribución de menor temperatura. Proponemos que estos dos picos corresponden a la desorción desde partículas no contaminadas (pico a menor temperatura) y partículas contaminadas (pico a mayor temperatura). La existencia simultánea de partículas con y sin azufre podría deberse a diferencias intrínsecas entre ellas (microestructura, orientación, tamaño, etc.) ó a diferencias de ubicación (mayor o menor accesibilidad del azufre, cercanía a la boca del portamuestra, etc.).

Se realizó un ajuste de los flancos ascendentes del pico B de los espectros del polvo para diferentes grados de contaminación de las muestras. Las energías obtenidas son indicativas, ya que no es claro que el proceso de desorción corresponda a un proceso de orden cero. El primer espectro produjo una energía coincidente con el valor asociado al material puro (35 kJ/mol). Luego, a medida que la contaminación aumenta, la energía que se obtiene va aumentando hasta alcanzar el valor 55kJ/mol, correspondiente a la saturación de los efectos.

Los resultados obtenidos son consistentes con lo reportado en la literatura [Buc81, Ped86 y Ren89]. En particular, en [Ren89] (desorción por TDS) se indica que el único efecto sobre los espectros de la contaminación con azufre de Pd(100) es un desplazamiento de los mismos entre 50 y 70K, dependiendo de la cantidad de azufre sobre la muestra. Por el contrario, lo mostrado aquí se contrapone a lo presentado por Burke y Madix en [Bur90].

De acuerdo con lo sugerido en la literatura [Buc81, Ped86, Ren89, Bur90, Gra99], los efectos observados podrían ser causados por el bloqueo de sitios superficiales que obligaría al sistema a buscar caminos de absorción y desorción alternativos menos favorables. Según las categorías definidas por Sandrock [San84, San92] la contaminación del sistema Pd-H con azufre, consistente en un empeoramiento de la cinética sin una pérdida apreciable de la capacidad de absorción, se clasificaría como un efecto de retardo.

La realización de mediciones experimentales de espectros de desorción térmica en el sistema Pd-H mostró un muy buen desempeño del equipo experimental implementado y permitió caracterizar la cinética de desorción de hidrógeno absorbido en distintas muestras de paladio utilizando los modelos propuestos. Queremos destacar la sensibilidad del experimento para detectar la contaminación de las muestras con una baja concentración superficial de impurezas. Todas estas características convierten a la técnica en una herramienta muy útil para el estudio y la caracterización de sistemas MH.

9.4 Aplicaciones de los conocimientos generados

La dirección para la continuación de este trabajo es el objetivo buscado a partir de la comprensión de los fenómenos asociados al experimento: la aplicación de la técnica desarrollada, como herramienta de caracterización, a otros sistemas MH. La sensibilidad de la técnica a los procesos que ocurren en el interior y en la superficie del material la convierten en una metodología valiosa para evaluar distintos tratamientos tendientes a modificar las características cinéticas de un sistema particular teniendo en cuenta alguna aplicación específica. Dentro de las líneas de investigación del grupo, y a modo de ejemplo, una posibilidad inmediata es la aplicación de la técnica a la familia de compuestos del tipo $LaNi_5$. En este sistema podría estudiarse desde otro punto de vista el efecto de tratamientos de fluoración, cuyo objeto es favorecer la disociación de la molécula de hidrógeno y proteger las muestras contra la formación de óxidos. También resulta interesante realizar análisis de compuestos de magnesio y níquel producidos por molienda mecánica, debido a las estructuras amorfas que este método de aleación genera y la influencia que las diferentes mezclas de fases presentes ejercen sobre las propiedades de interés tecnológico de estos compuestos.

En cuanto a la parte teórica, sería interesante implementar un programa para resolver numéricamente el modelo desarrollado para tratar el caso de un sistema MH con dos fases termodinámicas. Esto permitiría caracterizar el proceso de desorción en condiciones más generales.

Finalmente, en lo que respecta al equipo experimental, luego de reemplazar el componente que introduce azufre en el sistema, algunas posibles mejoras serían la ampliación del rango de presión y temperatura de operación del equipo y la implementación de un sistema calefactor con el que puedan obtenerse mayores velocidades de calentamiento, como el que se basa en el reflector de sección elíptica actualmente en desarrollo.

Referencias

[Beh83] R. J. Behm, V. Penka, M. G. Cattania, K. Christmann and G. Ertl. *J. Chem. Phys.* **78** 7486 (1983).

[Dav82] J. W. Davenport, G. J. Dienes and R. A. Johnson. *Phys. Rev. B* **25** 2165 (1982).

[Han87] J. S. Han, M. Pezat and J. Young Lee. *J. Less-Common Met.* **130** 395 (1987).

[Mav96a] M. Mavrikakis, J. W. Schwank and J. L. Gland. *J. Chem. Phys.* **105** 8398 (1996).

[Mav96b] M. Mavrikakis, J. W. Schwank and J. L. Gland. *Surf. Sci.* **355** L385 (1996).

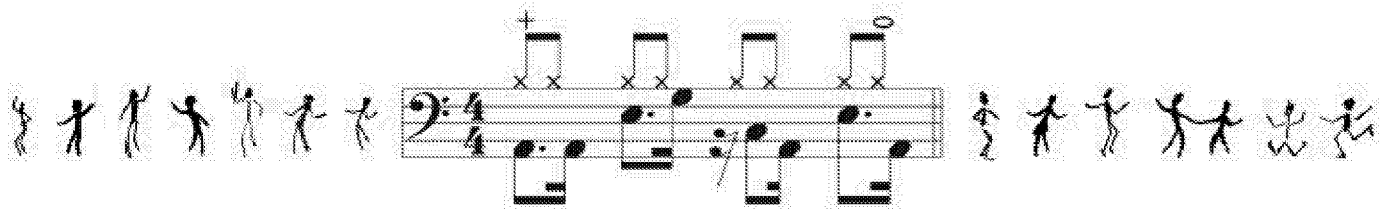
[Mav96c] M. Mavrikakis, J. W. Schwank and J. L. Gland. *J. Phys. Chem.* **100** 11389 (1996).

[Oku98] H. Okuyama, W. Siga, N. Takagi, M. Nishijima and T. Aruga. *Surf. Sci.* **401** 344 (1998).

[Pic79] M. A. Pick, J. W. Davenport, M. Strongin and G. J. Dienes. *Phys. Rev. Lett.* **43** 286 (1979).

[Pic81] M. A. Pick. *Phys. Rev. B* **24** 4287 (1981).

[San84] G. Sandrock and P. D. Goodell. *J. Less-Common Met.* **104** 159 (1984).

[San92] G. Sandrock, S. Suda and L. Schlapbach *Applications*, en Hydrogen in Intermetallic Compounds II (L. Schlapbach, Ed.), Springer, Berlín, Heidelberg, New York, 1992.

[Ste84] A. Stern, A. Resnik and D. Shaltiel. *J. Phys. F: Met. Phys.* **14** 1625 (1984).