



NUEVAS PERSPECTIVAS EN EL EMPLEO DE HIDRÓGENO COMO PORTADOR DE ENERGÍA

Fabiana C. Gennari

Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET),
Centro Atómico Bariloche (CNEA) e Instituto Balseiro (UNCuyo),
Av. Bustillo 9500 R8402AGP Bariloche, Río Negro, Argentina.
E-mail: gennari@cab.cnea.gov.ar



Dra. Fabiana C. Gennari

Ingeniera Química (Univ. Nacional del Comahue, 1993). Doctora en Ingeniería, 1998 (Universidad Nacional de La Plata, lugar de trabajo CAB-CNEA). Investigadora del CONICET en el Depto. Físicoquímica de Materiales (CAB-CNEA) desde el año 2000. Profesora de Química de Materiales, Instituto Balseiro (Univ. Nacional de Cuyo) desde 2010. Actualmente, investigadora principal del CONICET y responsable del Depto. Físicoquímica de Materiales (CAB-CNEA). Las líneas principales de trabajo están dirigidas al desarrollo de materiales innovadores y el diseño de procesos para producción y almacenamiento de energía, captura y conversión de dióxido de carbono, aplicaciones ambientales y catálisis.

RESUMEN

El comienzo del siglo XXI trae consigo importantes desafíos asociados con la futura economía energética. A nivel mundial hay un crecimiento continuo de la demanda de energía, que está siendo satisfecha en más de un 80% por combustibles de origen fósil (petróleo, carbón y gas). Estos recursos son limitados y generan una fuerte dependencia de la economía del mundo industrializado de su disponibilidad. El empleo masivo de los combustibles fósiles ha incrementado las emisiones de CO₂ con un claro impacto sobre el medioambiente. Por lo tanto, es necesario un cambio en la matriz energética desde portadores de energía fósil a energías renovables. Se propone combinar el ciclo del hidrógeno con el del carbono. El hidrógeno producido a partir de fuentes renovables constituye un vector energético renovable y no contaminante, que puede ser almacenado para su posterior empleo. Además, su obtención posibilita la combinación con el CO₂ capturado de la atmósfera para producir combustibles sintéticos. Este ciclo combinado, requiere el desarrollo de materiales y procesos que posibiliten la producción de hidrógeno empleando catalizadores adecuados, su almacenamiento en matrices sólidas tipo hidruros, la captura selectiva de CO₂ en los sitios de generación y su posterior transformación a productos de valor agregado. En cada una de estas etapas nuestro grupo de trabajo ha realizado importantes avances. En este trabajo se presentan resultados obtenidos en los últimos años por nuestro grupo, asociados con el desarrollo de materiales almacenadores de hidrógeno tipo amidos. Estos materiales muestran una importante flexibilidad estructural, que permite modificar la termodinámica y/o la cinética de reacción, manteniendo capacidades de almacenamiento de hidrógeno atractivas.

ABSTRACT

The beginning of the 21st century brings important challenges associated with the future energy economy. There is a continuous growth of energy demand, which is being satisfied by more than 80% of fossil fuels (oil, carbon and gas). These resources are limited and generate a strong dependence on the economy of the industrialized world of their availability. The massive use of fossil fuels has increased the CO₂ emissions with a clear impact on the environment. Then, a change in the energy matrix from fossil energy carriers to renewable energies is necessary. The proposal is to combine the hydrogen cycle with the carbon cycle. Hydrogen produced from renewable sources constitutes a renewable and non-polluting energy carrier, which can be stored for later use. Their production allows the combination with CO₂ captured from the atmosphere to produce synthetic fuels. This combined cycle requires the development of materials and processes that allow the production of hydrogen using suitable catalysts; the hydrogen storage in hydride - type solid matrices; the selective capture of CO₂ at the generation sites and its subsequent transformation to value-added products. In each of these stages, our work group has made important progresses. In this paper we present results obtained in the last years, associated with the development of amides for hydrogen storage applications. These materials exhibit significant structural flexibility, which allows the modification of thermodynamics and/or reaction kinetics, while maintaining attractive hydrogen storage capacities.

INTRODUCCIÓN

Integración del ciclo del hidrógeno y del carbono

La mejora de la calidad de vida y el crecimiento económico de la sociedad dependen en gran parte de la provisión de energía. Esto trae como consecuencia un aumento del consumo mundial de energía desde 5×10^{12} kWh/año en 1860 a $1,2 \times 10^{14}$ kWh/año en la actualidad, destinado fundamentalmente a la generación de energía eléctrica y al transporte [1]. Para cubrir el 80% de este consumo se emplean combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas), cuya combustión genera CO_2 , CH_4 , óxidos de nitrógeno y otros gases. De hecho, la quema de combustibles fósiles junto con la deforestación son las responsables de la liberación de 7×10^{12} kg/año de carbono en forma de CO_2 , el principal responsable del efecto invernadero [2]. Considerando que los dos sumideros naturales de CO_2 son las plantas y los océanos, los que absorben cada uno aproximadamente 2×10^{12} kg/año, el aumento neto de carbono en forma de CO_2 en la atmósfera debido a las actividades humanas es de 3×10^{12} kg/año [2, 3]. Esto corresponde a un aumento anual del 0,4 % de la concentración de CO_2 en la atmósfera. Por lo tanto, existe una relación estrecha entre la utilización de energía y el impacto sobre el medioambiente.

Por otro lado, la demanda de combustibles fósiles tiene un fuerte impacto en las interacciones sociales, políticas y económicas entre los distintos países. A modo de ejemplo, dos tercios de las reservas de crudo se encuentran en la región de Oriente Medio, pero la mayor parte de los combustibles de origen fósil se consumen en Estados Unidos, Europa y Japón [4]. Existe una dependencia del producto bruto nacional y la cantidad promedio de energía consumida per cápita. Es decir, la energía fósil tiene una influencia muy fuerte en el desarrollo de una sociedad y el nivel de vida. Además, las reservas disponibles de combustibles fósiles son finitas. Como predice la teoría del pico de Hubbert, también conocida como pico de petróleo, la

futura producción mundial de petróleo inevitablemente alcanzará un pico y luego disminuirá a medida que se agoten estas reservas. Así como el pico de producción de petróleo en los Estados Unidos en 1971 sólo fue claramente reconocido después del hecho, un pico en la producción mundial será difícil de discernir hasta que la producción disminuya claramente. La Agencia Internacional de la Energía (AIE) hizo público en noviembre de 2010, que la producción de petróleo crudo llegó a su pico máximo en 2006 [5].

En este contexto, la futura economía energética debe enfrentar los siguientes desafíos:

- Demanda de energía: aumento de la demanda mundial de energía debido a la industrialización de los países más grandes.
- Recursos limitados: la tasa de petróleo descubierto ya ha disminuido desde 1970. Se espera que el pico de petróleo ocurra entre 2008 y 2012.
- Cambio climático: de acuerdo al informe del Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático (IPCC, por su sigla en inglés) la temperatura promedio del planeta aumentó $0,85^\circ\text{C}$ entre 1880 y 2012, se registró una disminución sostenida de la superficie cubierta por hielo, una suba en el nivel del mar del 1,7mm por año y una mayor frecuencia de eventos climáticos extremos [2,3].
- Dependencia económica: la energía per cápita frente al producto interno bruto per cápita crece linealmente en el inicio de la industrialización y luego se satura.

Frente a esta situación, hay un gran interés por la búsqueda de fuentes de energía limpias y renovables que puedan contribuir con el desarrollo sustentable de la sociedad. La luz solar, el viento, el calor geotérmico y las mareas, son fuentes renovables las cuales proporcionan flujos de energía primarios que varían según el ciclo día / noche y los ciclos estacionales. Por lo tanto, estos flujos de energía natural tienen que ser procesados para responder a las necesidades energéticas residenciales, industriales y móviles mediante su transformación en una forma utilizable de energía, es decir, calor y

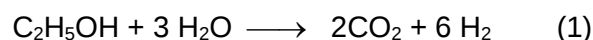
trabajo (electricidad) o mediante el almacenamiento en un portador de energía sintético. Es aquí que el hidrógeno surge como una alternativa atractiva al empleo de combustibles fósiles: posee un alto contenido de energía por unidad de masa (~33 kWh/Kg H₂), su combustión con oxígeno es limpia (sólo genera agua como subproducto), no contribuye a las emisiones de CO₂ y es un recurso renovable [6]. Sin embargo, para que su implementación sea posible se requiere superar algunos obstáculos científico-tecnológicos. Por un lado, la producción del hidrógeno en forma limpia, y por otro su almacenamiento en forma segura y eficiente, y con bajo contenido de contaminantes.

El grupo de trabajo integrante del Premio-Proyecto Nacional L'Oréal - UNESCO 2016 por las mujeres en la Ciencia (en colaboración con el CONICET) venimos trabajando en el abordaje de estas problemáticas. En particular, en el desarrollo de los materiales y el estudio de los procesos para: 1) la producción de hidrógeno mediante el reformado de etanol en presencia de vapor y la conversión de CO₂ empleando catalizadores que consisten de nanopartículas metálicas depositadas sobre soportes nanoestructurados basados en CeO₂ [7-10]; 2) el almacenamiento de hidrógeno y/o el almacenamiento/purificación de mezclas gaseosas ricas en hidrógeno (como ejemplo CO-H₂ y CO₂-H₂) en matrices sólidas del tipo hidruros complejos [11-34]; y 3) la captura selectiva de CO₂ en el sitio de emisión empleando óxidos mixtos [35-37].

El estudio integrado de estas etapas, permite proponer un ciclo del hidrógeno (Fig. 1, flechas verdes). Dado que el hidrógeno no se encuentra libre en la naturaleza y se presenta unido a otros elementos formando compuestos (hidrocarburos, agua, etc.), para producirlo es necesario gastar energía. La propuesta involucra emplear una energía primaria de naturaleza intermitente, como la del sol, para producir hidrógeno y luego almacenarlo en forma segura en una matriz sólida tipo hidruro complejo. De esta forma, el hidrógeno constituye un portador de energía que está disponible para ser "quemado" y generar energía cuando exista el requerimiento de consumo, sin depender del ciclo

día/noche o ciclos estacionales. En particular, en este ciclo propuesto, el hidrógeno es producido a partir del reformado de bioetanol con vapor.

Dicha reacción (ec. 1) es fuertemente endotérmica y se favorece en presencia de un catalizador adecuado. Se puede expresar como:



El etanol es obtenido por fermentación de biomasa, como la caña de azúcar, arroz, residuos agrícolas y forestales, basura orgánica urbana. La producción de hidrógeno a partir del reformado de etanol reúne numerosas cualidades que lo convierten en un excelente candidato para la generación sustentable de hidrógeno: es un recurso renovable, es fácil de transportar, es biodegradable y de baja toxicidad, puede ser fácilmente descompuesto en presencia de vapor para generar una mezcla rica en hidrógeno, está libre de contaminantes nocivos (azufre) para los catalizadores y provee un balance neutro en cuanto a emisión de CO₂.

Esta última afirmación tiene en cuenta que las plantas durante el proceso de fotosíntesis capturan CO₂ del aire para sintetizar sustancias orgánicas.

Entonces, la cantidad capturada es igual a la liberada durante el proceso de reformado (reacción 1), dando un balance neutro en CO₂. Sin embargo, considerando que es necesario reducir las emisiones de CO₂, se propone integrar el ciclo del carbono (flechas azules, Fig. 1, donde el CO₂ es capturado mediante materiales capaces de absorberlo selectivamente para luego transformarlo a otros productos de valor agregado (precursores de la industria química, metano, etc.) empleando catalizadores adecuados de diseño propio.

Se contempla que el CO₂ capturado proviene tanto de la combustión de recursos fósiles como del reformado de etanol.

De esta forma, se proponen dos ciclos integrados, donde los productos químicos y materiales empleados son reciclados o reutilizados, para posibilitar un futuro sustentable.

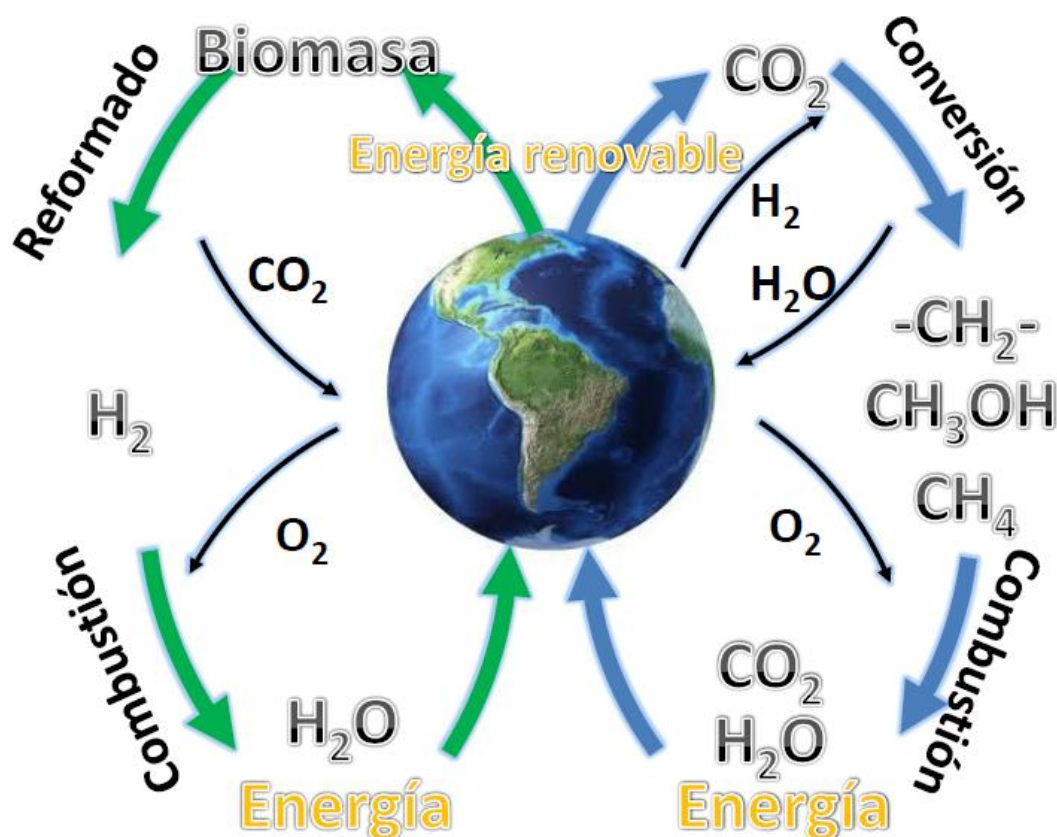


Figura 1. Ciclo del Hidrógeno y ciclo del carbono modificado para empleo de la biomasa

Almacenamiento de hidrógeno en el estado sólido

Entre las alternativas para almacenar hidrógeno están los recipientes para hidrógeno gaseoso a alta presión (poco seguros y con baja capacidad gravimétrica), los recipientes para hidrógeno líquido (con un costo energético muy elevado) y la más atractiva en lo relativo a seguridad y economía energética, el confinamiento en una matriz sólida en forma de hidruros. En este sentido, el almacenamiento de hidrógeno en estado sólido mediante la formación de hidruros constituye una opción viable. Estos compuestos se forman por reacción del hidrógeno con elementos puros, aleaciones metálicas complejas o combinaciones de compuestos metal-no metal y son capaces de concentrar una alta cantidad de hidrógeno por unidad de volumen y masa final.

Los materiales almacenadores de hidrógeno pueden emplearse como portadores de energía en aplicaciones estacionarias, es decir, para suministrar el hidrógeno que asegure el suministro energético residencial. Sin embargo, dado que una importante fracción del consumo total de energía en los países industrializados está destinado al transporte (aproximadamente 2/3 para Estados Unidos y 1/4 para la comunidad Europea), el principal objetivo en el área de almacenamiento de hidrógeno ha sido desarrollar un sistema almacenador para aplicaciones móviles. Para este propósito varios criterios técnicos deben cumplirse simultáneamente, entre los que podemos mencionar [6,38]: a) Alta capacidad de almacenamiento volumétrica y gravimétrica ($>80 \text{ kg.m}^{-3}$ y $>4 \%$ p/p, respectivamente). b) Rápida cinética de absorción de hidrógeno (del orden de minutos) en condiciones de presión y temperaturas moderadas. c) Alta tolerancia al

ciclado (es decir, baja degradación luego de un número elevado de ciclos de absorción/desorción). d) Bajo costo del material y baja toxicidad del mismo.

En los últimos 30 años el hidruro MgH_2 ha sido estudiado intensamente debido a su alta capacidad de almacenamiento (7,6 % p/p), su abundancia y bajo costo [38]. A pesar del gran esfuerzo invertido (desarrollo de microestructura adecuada y empleo de catalizadores), no se han podido superar las desventajas dadas por su alta estabilidad termodinámica (entalpía de formación $\Delta H = -74$ kJ/mol de H_2) que limita la temperatura de desorción a $\approx 280^\circ\text{C}$ a presión de una atmósfera [38]. Frente a esta situación, los hidruros complejos tales como los alanoatos, borohidruros y los amiduros (por ejemplo LiAlH_4 , LiBH_4 y LiNH_2) formados por elementos livianos surgen como nuevas alternativas (con capacidades entre 6 y 18 % p/p de H). Si bien estos hidruros ya eran conocidos principalmente como tradicionales agentes reductores, fueron redescubiertos para nuevas aplicaciones a partir de dos trabajos que muestran la capacidad de dichos materiales para incorporar/liberar reversiblemente hidrógeno en ciertas condiciones de presión y temperatura [39,40]. Este resultado motivó el estudio de la reversibilidad y la estabilidad térmica de diferentes hidruros complejos con vistas a su aplicación en medios de transporte.

En particular, la combinación de LiBH_4 y LiNH_2 con otro hidruro (MgH_2 y LiH , respectivamente), permite modificar la estabilidad termodinámica del material original (estrategia conocida como “*desestabilización*” o “*reactive hydride composite*”) [41,42].

De esta forma, los sistemas LiBH_4 - MgH_2 y LiNH_2 - LiH poseen adecuadas capacidades de almacenamiento por unidad de masa y de volumen (>6 % p/p y 90-100 kg/m³) y adecuada estabilidad termodinámica ($\Delta H = -40$ kJ/mol H_2), prediciendo una temperatura de desorción $<200^\circ\text{C}$, lo que los convierte en excelentes candidatos para la aplicación de almacenamiento.

Sin embargo, limitaciones cinéticas impiden que la absorción o la liberación de hidrógeno ocurra a las temperaturas predi-

chas por la termodinámica y en cortos tiempos.

Si bien se han realizado importantes avances en el campo del almacenamiento de hidrógeno en el estado sólido, no se ha desarrollado hasta la fecha un material que cumpla simultáneamente todos los requerimientos para que pueda actuar como sucesor de la gasolina en aplicaciones móviles. Aún así, una importante variedad de materiales novedosos con propiedades fisicoquímicas atractivas han sido descubiertos y/o desarrollados a nivel nacional e internacional. En este trabajo presentaré algunos de los avances realizados por nuestro grupo de trabajo en la temática de almacenamiento de hidrógeno, en particular en el desarrollo de materiales tipo amiduros. Por un lado, el estudio del sistema LiNH_2 - LiH modificado mediante la sustitución de Li por Mg o Ca [25, 30]. Por otro, el agregado de cloruros (LiCl , AlCl_3) [18, 26, 28, 31, 32], donde no solo el catión metálico puede ser sustituido sino también el grupo $[\text{NH}_2]^-$ por $[\text{Cl}]^-$. Se logra así la formación de una nueva familia de compuestos tipo amiduro-cloruro, con cinéticas y termodinámicas diferentes al sistema LiNH_2 - LiH .

EXPERIMENTAL

Síntesis de los materiales de partida

Los materiales de partida fueron LiNH_2 comercial (Aldrich, 95%), LiH (Fluka, 95%), MgH_2 (Aldrich, 98%), CaH_2 (Merck, 95%), AlCl_3 (Merck, 98%) y LiCl (Aldrich, 98%). La manipulación de los materiales en polvo se realizó en caja de guantes MBraun Unilab con atmósfera de argón (ppm O_2 y $\text{H}_2\text{O} < 5$ ppm). Para todos los estudios, se utilizó hidrógeno y argón de alta pureza. La preparación de las muestras se llevó a cabo por molienda de las mezclas: LiNH_2 - LiH , LiNH_2 - LiH -0,2 CaH_2 , LiNH_2 - LiH -0,2 MgH_2 , LiNH_2 - LiH -x AlCl_3 (x= 0, 0,03; 0,08 y 0,13 moles). Estas últimas muestras serán referidas como LN, LN1, LN2 y LN3, para contenidos de AlCl_3 con x= 0, 0,03; 0,08 y 0,13 moles, respectivamente. La molienda se realizó en un molino de bolas planetario (Fritsch Pulverisette 6) bajo 0.1 MPa de argón, em-

pleando cámara y bolas de acero inoxidable. Se empleó 500 rpm para los materiales modificados mediante el agregado de Mg y Ca, y 400 rpm cuando se utilizan cloruros metálicos. El tiempo total de molienda fue 5 h.

Caracterización de los *composites*

Las propiedades estructurales, térmicas y de almacenamiento de hidrógeno de las muestras preparadas por molienda mecánica y cicladas en hidrógeno se estudiaron mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC, calorímetro TA 2910), difracción de rayos X de polvo (XRPD, PANalytical Empyrian), espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR, Perkin Elmer Spectrum 400), termogravimetría (TG-HP50, TA Instruments), espectroscopia de resonancia magnético nuclear con rotación en el ángulo mágico (NMR-MAS) y equipo volumétrico tipo Sieverts de diseño local.

La información estructural de las muestras se obtuvo por XRPD (radiación Cu K α), FTIR y NMR-MAS. Durante la realización de las mediciones para cada técnica, los materiales se mantuvieron en atmósfera de argón utilizando un porta muestra hermético para evitar la reacción con el aire. Para FTIR, las muestras se mezclaron con KBr seco bajo atmósfera de argón y se prensaron. Los espectros fueron tomados en el rango de 4000-800 cm⁻¹ utilizando una celda especialmente diseñada. El comportamiento térmico fue estudiado por DSC empleando rampas de calentamiento entre 1 y 10 °C / min y un caudal de argón de 122 ml / min. Las muestras se colocan en cápsulas de aluminio y se cierran en caja de guantes. Las modificadas pero se observa una mejora en la velocidad. En particular, todo el hidrógeno es desorbido al llegar a 300 °C para las mues-

isotermas de presión de composición (PTX) y las cinéticas de absorción/desorción de hidrógeno se obtuvieron usando un equipo tipo Sieverts modificado, con controladores de flujo másico. La muestra se coloca, dentro de la caja de guantes, en un reactor de acero que dispone de válvula de cierre. Este reactor cerrado se conecta al dispositivo Sieverts y se evita la exposición de la muestra al aire. Para las mediciones isotérmicas, cada muestra se calienta hasta la temperatura de reacción bajo presión de hidrógeno, se mantiene a esta temperatura durante 30 min, y luego se retira la presión para medir la cantidad de hidrógeno liberado (contrapresión de 0,02 MPa). La rehidruración se midió a temperatura constante a una presión de hidrógeno prefijada. Para las mediciones no isotérmicas, la muestra se calienta a 5 °C/min hasta la temperatura final seleccionada, con contrapresión de 0,02 MPa. Las cantidades de hidrógeno informadas se expresan como % en peso respecto a la masa total de cada mezcla.

RESULTADOS

Sustitución de Li⁺ en LiNH₂ por Ca²⁺ y Mg²⁺

En la Fig. 2, se presentan las curvas de desorción de hidrógeno de los *composites* LiNH₂-LiH modificados con CaH₂ y MgH₂ luego de la molienda mecánica. Puede observarse que la temperatura de inicio de la deshidruración es reducida en ~50 °C por el agregado de MgH₂, mientras que en el caso del CaH₂ dicha temperatura no es claramente

tras con MgH₂ (5,2 % p/p) y CaH₂ (4,7 % p/p), lo que evidencia la mejora en la velocidad respecto a la referencia LiNH₂-LiH.

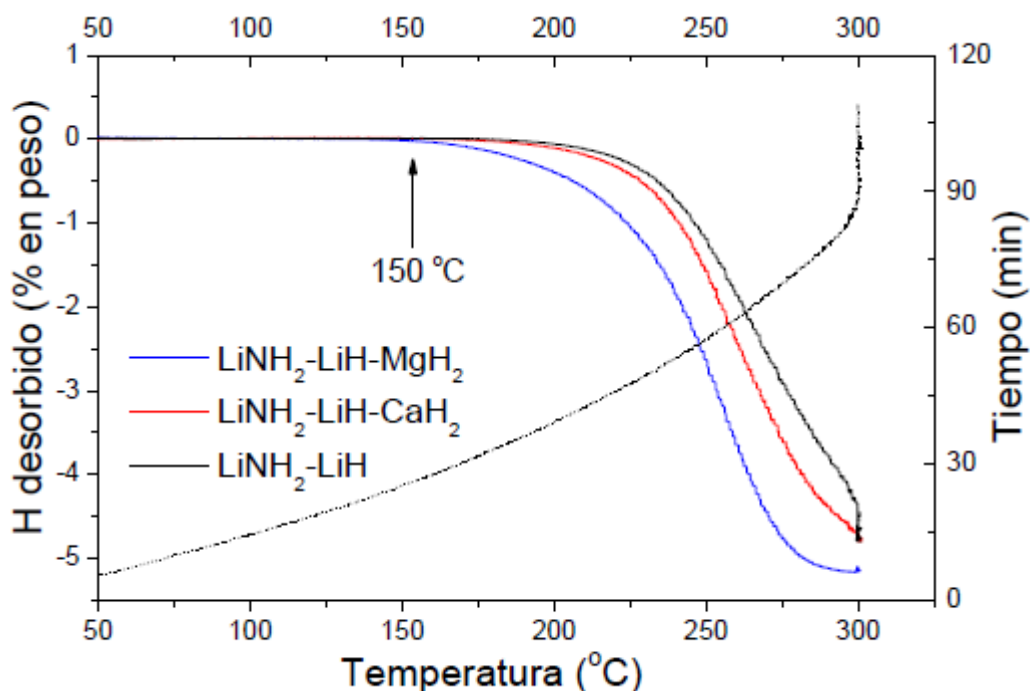


Figura 2. Curvas de desorción de hidrógeno de $\text{LiNH}_2\text{-LiH}$ sin y con el agregado de MgH_2 y CaH_2 . Rampa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 300°C ; contrapresión de hidrógeno de $0,02\text{ MPa}$.

Los *composites* fueron sometidos a ciclos sucesivos de deshidratación y rehidratación para evaluar si las mejoras observadas en la cinética (Fig. 2) se mantienen luego del ciclado.

Las absorciones de hidrógeno para todos estos *composites* ocurren en menos de 7 minutos a 300°C y $0,7\text{ MPa}$ de hidrógeno (resultados no mostrados) [25]. En la Figura 3 se muestra la cantidad de hidrógeno desorbido en función del tiempo para los diferentes materiales, luego del ciclo 3 y 8 a 300°C .

En general, la velocidad de deshidratación decrece con el ciclado. Tanto el aditivo de Ca como de Mg muestran un efecto bene-

ficioso sobre la velocidad de reacción en comparación al material de referencia.

Sin embargo, hay importantes cambios en la capacidad de almacenamiento de cada *composite* al comparar con el primer ciclo (Fig. 2).

El sistema $\text{LiNH}_2\text{-LiH-}0,2\text{CaH}_2$ es el mejor material en lo relativo a velocidad de desorción de hidrógeno y capacidad de almacenamiento ($3,8\%$ p/p liberado en 17 minutos). Por otro lado, el sistema $\text{LiNH}_2\text{-LiH-}0,2\text{MgH}_2$ liberó $5,2\%$ p/p en el primer ciclo a la menor temperatura (Fig. 2), pero esta capacidad no se mantiene con el ciclado, decreciendo a valores cercanos a $2,5\%$ p/p en el ciclo 8 (Fig. 3).

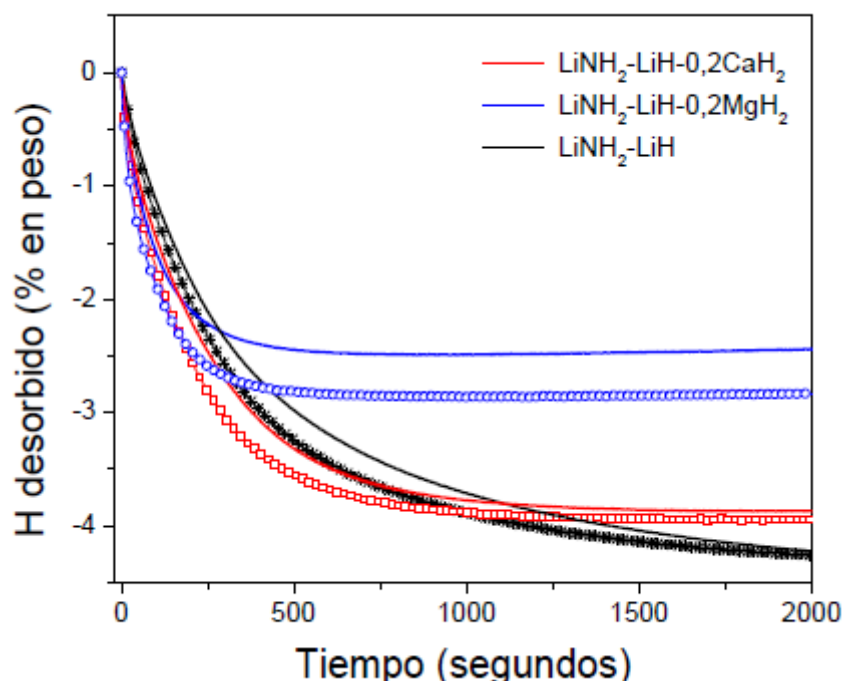


Figura 3. Desorción de hidrógeno a 300 °C de LiNH₂-LiH sin y con el agregado de MgH₂ y CaH₂; contrapresión de hidrógeno de 0,02 MPa. Ciclo 3: símbolos. Ciclo 8: línea continua.

Para clarificar los cambios estructurales que ocurren en los *composites*, diferentes muestras luego de la molienda mecánica, la deshidruración y la posterior rehidruración fueron analizadas empleando FTIR y XRPD (resultados no mostrados) [25]. La Tabla 1 resume las fases identificadas. Luego de la molienda mecánica no hay reacción entre los diferentes componentes de la mezcla ya que sólo se identifican los materiales de partida. El principal rol de la molienda fue favorecer el íntimo contacto entre las fases y mejorar el refinamiento de los materiales. Luego de la

primera deshidruración y como evidencia de la reacción entre LiNH₂ y los aditivos, se identifica la formación de CaNH y Li₂Mg(NH)₂ en el sistema con CaH₂ y MgH₂, respectivamente. En el estado rehidurado se detecta la formación de la solución sólida 2CaNH-Ca(NH₂)₂ para el sistema con Ca, mientras que para LiNH₂-LiH-MgH₂ se identifica nuevamente el imiduro Li₂Mg(NH)₂. Este último resultado, sugiere que durante el calentamiento del sistema Li-Mg-N-H ocurre la siguiente reacción (ec. 2):



Si la temperatura es > 150 °C y la presión de hidrógeno es baja (< 2.0 MPa), al aumentar la temperatura el amiduro de Mg

formado descompone liberando hidrógeno [30] (ec. 3):



Estas reacciones ocurren en serie durante la primera deshidruración. Li₂Mg(NH)₂ formado en el primer ciclo no puede ser rehidurado en las condiciones experimentales de estudio

(0.7 MPa). Por esta razón, la capacidad de almacenamiento del *composite* decrece. Considerando la baja temperatura de liberación de hidrógeno observada (150 °C, Fig. 2),

el sistema $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-LiH}$ fue objeto de investigaciones adicionales [28,30,33]. Los avances alcanzados por nuestro grupo de trabajo muestran que este material constituye a la fecha uno de los materiales almacenadores de hidrógeno con mejores propiedades.

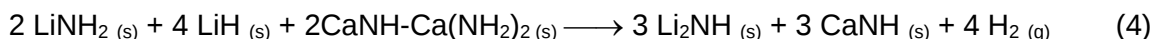
Este *composite* es capaz de almacenar un total de >4% p/p en forma reversible luego de 30 ciclos, capturando esta cantidad de hidrógeno en 10 minutos y liberándolo en 25 minutos, a 200 °C [30].

Tabla 1: Fases identificadas por XRPD y FTIR en diferentes estadios de la reacción.

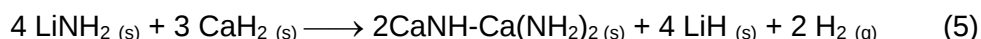
Muestra	Molienda mecánica	Deshidratación	Rehidratación
$\text{LiNH}_2\text{-LiH-0,2CaH}_2$	LiNH_2 , LiH , CaH_2	Li_2NH , CaNH	LiNH_2 , LiH , $2\text{CaNH-Ca}(\text{NH}_2)_2$
$\text{LiNH}_2\text{-LiH-0,2MgH}_2$	LiNH_2 , LiH , MgH_2	Li_2NH , $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$	LiNH_2 , LiH , $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$
$\text{LiNH}_2\text{-LiH}$ (referencia)	LiNH_2 , LiH	Li_2NH , Li_2O	LiNH_2 , LiH , Li_2O

Por otro lado, el comportamiento del *composite* $\text{LiNH}_2\text{-LiH-CaH}_2$ es diferente al que contiene Mg, ya que presentó buena capacidad de almacenamiento y reversibilidad prácticamente constante con los ciclos

sucesivos de absorción/desorción (Fig. 3). Considerando las fases identificadas en el estado hidratado y deshidratado (Tabla 1), la reacción responsable de la reversibilidad puede expresarse (ec. 4):



La solución sólida $2\text{CaNH-Ca}(\text{NH}_2)_2$ se forma durante el primer calentamiento de la muestra molida a partir de LiNH_2 y CaH_2 (ec. 5):



Además, la cantidad remanente de LiNH_2 libera hidrógeno formando el imiduro de Li (ec. 6):



La dilucidación de las interacciones que ocurren entre LiNH_2 y CaH_2 (reacciones 4 a 6) constituyen un aporte original al conocimiento del sistema Li-Ca-N-H [25]. Finalmente, aplicando el método de Kissinger a las deshidrataciones realizadas con diferentes velocidades, se determinó la energía de activación (E_a) y el factor pre-exponencial (A) para los sistemas Li-Ca-N-H y Li-Mg-N-H. Los valores obtenidos se compararon con los correspondientes al sistema de referencia sin aditivo (ver Tabla 2). Además, se calculó el valor de la constante de velocidad específica

(k) a una dada temperatura, considerando dependencia tipo Arrhenius ($k=A \exp (-E_a/RT)$). Las E_a calculadas para los *composites* son aproximadamente iguales entre sí. Por otro lado, los factores pre-exponenciales de los sistemas con Mg y Ca son los de mayor magnitud, lo que evidencia el contacto efectivo entre los reactivos y puede explicar la desaparición de CaH_2 y MgH_2 debido a la interacción con LiNH_2 (Tabla 1). El valor de k a 250 °C para Li-Ca-N-H y Li-Mg-N-H es 1,5 y 1,2 veces mayor, respectivamente, que para el material sin aditivo. Por lo tanto,

los valores de k son consistentes con las velocidades de deshidruración mostradas previamente (Figuras 2 y 3). Recientemente, David y colaboradores [43] han propuesto el modelo de migración de iones para explicar el proceso de captura y liberación de hidrógeno de $\text{LiNH}_2\text{-LiH}$. En este modelo, la etapa controlante de la velocidad es el movimiento de Li^+ en LiNH_2 para crear un defecto tipo Frenkel. En esta línea de razonamiento, Wu [44] propone que el almacenamiento de hidrógeno en $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ debe depender fuertemente de la migración de especies como Li^+ y H^+ . Considerando estas interpretaciones, la etapa controlante del proceso de libe-

ración de hidrógeno en nuestro material $\text{LiNH}_2\text{-LiH}$ puede ser la movilidad de Li^+ y H^+ dentro de Li_2NH , la cual puede ser mejorada por el agregado de MgH_2 o CaH_2 . Sin embargo, el efecto beneficioso sobre la movilidad de los *composites* modificados con Ca y Mg no es suficiente para modificar la etapa controlante de la velocidad. Por esta razón y con el propósito de lograr fuertes mejoras en las cinéticas de deshidruración, futuras investigaciones están dirigidas a aumentar la velocidad de difusión de Li^+ (mediante el agregado de un conductor iónico [30]), y/o minimizar las distancias de difusión (nanoconfinamiento).

Tabla 2: Valores calculados de E_a , A y k

Muestra	E_a (kJ/mol)	A (min^{-1})	k , 250 $^{\circ}\text{C}(\text{min}^{-1})$	k , 240 $^{\circ}\text{C}(\text{min}^{-1})$
$\text{LiNH}_2\text{-LiH-CaH}_2$	94 ± 8	$1,0 \cdot 10^9$	0,38	0,25
$\text{LiNH}_2\text{-LiH-MgH}_2$	90 ± 10	$3,4 \cdot 10^8$	0,31	0,21
$\text{LiNH}_2\text{-LiH}$	90 ± 6	$2,5 \cdot 10^8$	0,26	0,17

Formación de nuevos materiales almacenadores tipo amiduro-cloruro.

En la búsqueda de mejorar la cinética de las reacciones con hidrógeno de $\text{LiNH}_2\text{-LiH}$ *composite*, hemos encontrado que el agregado de pequeñas cantidades de AlCl_3 (0,03 moles) mejoran las velocidades de absorción/desorción de hidrógeno, la capacidad de almacenamiento y la estabilidad durante el ciclado en hidrógeno [18]. En dicho trabajo inicial se demostró que la inclusión de Al^{3+} en la estructura de LiNH_2 modificó la termodinámica de $\text{LiNH}_2\text{-LiH}$, siendo la principal razón de las mejoras cinéticas observadas. En la búsqueda de evidencia experimental más específica del entorno químico del Al^{3+} , se estudió en forma sistemática el efecto del agregado de AlCl_3 al sistema Li-N-H empleando variadas técnicas experimentales entre las que se incluyen XRPD, FTIR y NMR-MAS [26,31].

La Fig. 4 presenta los difractogramas de $\text{LiNH}_2\text{-LiH-xAlCl}_3$ luego de la molienda

mecánica y el tratamiento térmico en hidrógeno. Para LN1 (Fig. 4a), tanto LiNH_2 como LiH son las fases presentes en la mezcla y un análisis detallado de Rietveld sugiere que no hay formación de nuevas fases debido a la molienda [26]. La cantidad relativa de estas fases es alrededor de 78% y 22 % en peso, en acuerdo con la composición inicial. Debido a la reducción del tamaño de cristalita a valores de 24 nm, los picos de difracción de LiNH_2 son anchos. Para todas las muestras con AlCl_3 se observa un corrimiento de las difracciones más intensas de LiNH_2 hacia ángulos menores con respecto a LN, lo que indica que el agregado de AlCl_3 resulta en una expansión en la red. De hecho, para bajos contenidos de AlCl_3 ($x=0,03$ moles) y debido a la molienda mecánica, este fenómeno puede deberse a la incorporación de Al^{3+} en los sitios intersticiales de LiNH_2 , llevando a la formación de una solución sólida $\text{LiNH}_2\text{-AlCl}_3$. Considerando la representación estructural propuesta por David y colaboradores [43], LiNH_2 puede ser considerada

como una estructura cúbica ordenada ($a \times a \times 2a$) de Li_2NH con los iones Li en LiNH_2 ocupando la mitad de los posibles sitios tetraédricos de Li_2NH . En este esquema, el Al^{3+} puede reemplazar los sitios reservados para el Li^+ (en la descripción cúbica, la mitad es-

tán vacíos). Para mantener la electroneutralidad, los iones Cl^- pueden ocupar los otros sitios vacíos. Debido a la corta distancia $\text{Cl}-\text{Al}$, se observa un aumento el parámetro de red en la estructura tipo imiduro.

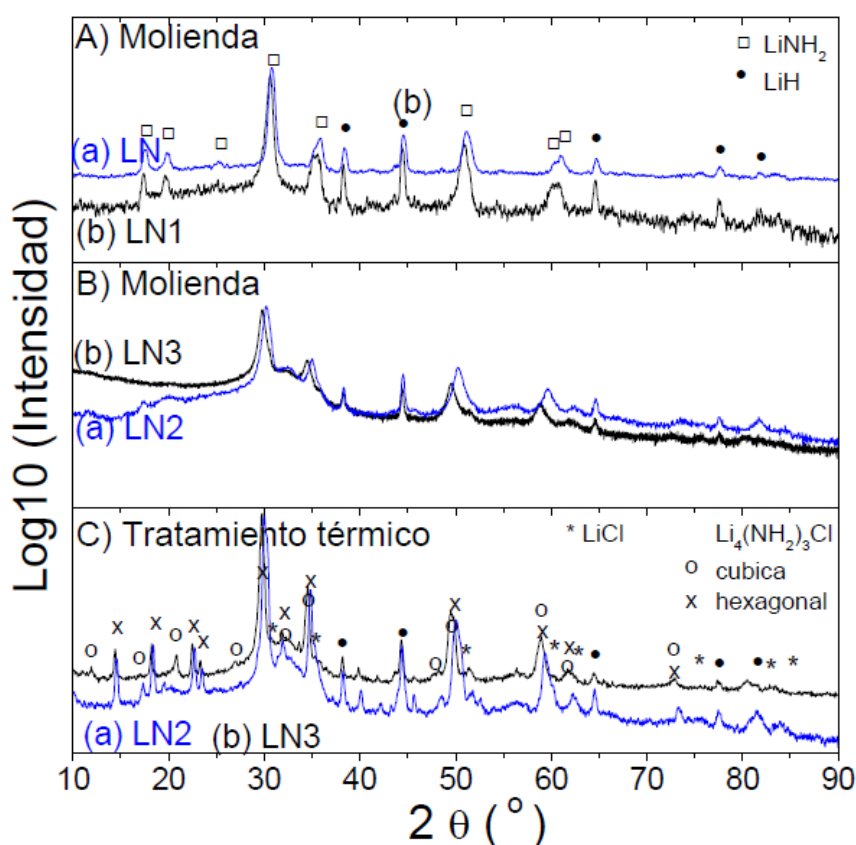


Figura 4. Patrones de difracción de rayos X de: a) LN y LN1 luego de la molienda mecánica; b) LN2 y LN3 luego de la molienda mecánica; c) LN2 y LN3 luego del tratamiento térmico a 300 °C con 0.7 MPa de hidrógeno.

Por el contrario, en el patrón de difracción de la muestra LN3, los picos a bajos ángulos correspondientes a LiNH_2 desaparecen completamente y surgen una nueva serie de picos que pueden ser indexados con una secuencia FCC. En cambio, estos picos no desaparecieron totalmente en las muestras LN1 y LN2. Esta diferencia indica que durante la molienda mecánica de LN3 ocurrió una reacción que favorece la aparición de un nuevo ordenamiento y/o una nueva fase. El tratamiento térmico en atmósfera de hidrógeno de LN2 y LN3 favorece un aumento de

la cristalinidad y muestra la presencia de picos a bajos ángulos que no pueden asociarse con LiNH_2 . Claramente, un conjunto de nuevos picos de difracción emerge del difractograma. Para LN2 pueden ser ajustados con parámetros de red $a=9,7020 \text{ \AA}$ y $c=8,9024 \text{ \AA}$ correspondientes a una estructura hexagonal/trigonal con grupo espacial $R3$, similar a la informada por Anderson et al. [45]. Apparently, this phase was not the result of the grinding process and its formation was favored by the thermal treatment at 300 °C in hydrogen pressure. In the case of LN3,

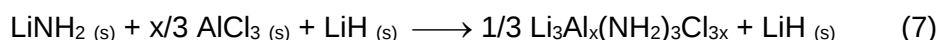
luego del tratamiento térmico se observan además de los picos correspondientes a la estructura con grupo espacial $R3$, otro conjunto de picos que son compatibles con un ordenamiento cúbico (grupo espacial $I2_13$), similar a otra estructura reportada previamente [45]. Nuevamente, la temperatura favorece el reordenamiento de los átomos y la identificación de estas nuevas fases tipo amiduro-cloruro.

Los espectros de infrarrojo obtenidos para la muestra LN2 y LN3 luego de la molienda y del tratamiento térmico (300 °C, 0,7 MPa H_2 , 0,5 hora) son útiles para confirmar estos resultados (Fig. 5). Por comparación se incluye el espectro de la muestra LN sin $AlCl_3$. Las bandas típicas del enlace N-H de $LiNH_2$ a 3315 y 3260 cm^{-1} son claramente identificadas en LN y LN1. A medida que la cantidad de $AlCl_3$ aumenta, las posiciones de las bandas correspondientes al enlace N-H se corren a números de onda menor (3297 y 3245 cm^{-1}) que las del material sin $AlCl_3$. Estas bandas no pueden ser asignadas a ningún compuesto conocido del sistema Li-Al-N-H o el sistema Li-Al-N-Cl-H, y dado que se encuentran a $>3200\text{ cm}^{-1}$ pueden asociarse al estado hidrurado (amiduro). Tanto la intensidad como la forma de las bandas a 3297 y 3245 cm^{-1} se definen claramente en las muestras LN2 y LN3 luego del tratamiento térmico en hidrógeno. Anderson y colaboradores [45] observaron similares posiciones para la amida-cloruro de composición $Li_4(NH_2)_3Cl$ empleando Raman, lo que sugiere que nuestro nuevo compuesto posee características estructurales análogas con dicha fase. La disminución en el número de onda de la nueva fase perteneciente al sistema Li-Al-N-Cl-H evidencia que el enlace N-H es más largo y entonces más débil en $LiNH_2\text{-}LiH\text{-}xAlCl_3$ respecto de $LiNH_2$. Considerando que la liberación de hidrógeno invo-

lucra la rotura de enlaces N-H, se espera como se ha observado, una mejora en la cinética de desorción en los materiales modificados por el agregado de $AlCl_3$.

Se realizaron además mediciones de FTIR de las muestras luego de ciclos de deshidruración y rehidruración (resultados no mostrados) [26]. El estado desorbido de referencia presenta una banda a 3180 cm^{-1} , característica de Li_2NH . Esta banda corresponde al estiramiento N-H y se corre a menores números de onda (para LN2 y LN3 a 3160 y 3150 cm^{-1} , respectivamente) con el aumento de la cantidad de $AlCl_3$. Por otro lado, luego de las rehidruraciones tanto LN2 como LN3 presentan las bandas características 3297 y 3245 cm^{-1} . Estos resultados confirman que las nuevas fases con simetría trigonal y cúbica pertenecientes al sistema Li-Al-N-H pueden ser deshidruradas y rehidruradas, es decir presentan reversibilidad.

Por lo tanto es posible concluir que la interacción entre $LiNH_2\text{-}LiH$ y $AlCl_3$ induce modificaciones estructurales relevantes. Para bajos contenidos de $AlCl_3$ (0,03 mol), durante la molienda Al^{3+} y Cl^- son incorporados en la estructura de $LiNH_2$ (representado por $LiAl_x(NH_2)_3Cl_{3x}$) resultando en una expansión de la celda y en un cambio del entorno químico del Li [18,26]. Estos cambios permanecen en el material luego de la liberación/captura de hidrógeno. Cuando se agrega $AlCl_3$ en mayor cantidad (0,08 y 0,13 moles), la molienda y el posterior tratamiento térmico en hidrógeno conducen a la formación de nuevas fases amiduro-cloruro $Li_3Al_x(NH_2)_3Cl_{3x}$ [26]. Los resultados de XRPD demuestran que estas fases son isoestructurales con $Li_4(NH_2)_3Cl$ tanto para la simetría trigonal como la cúbica informada por Anderson [45]. Suponiendo que todo el $AlCl_3$ es incorporado, la reacción puede expresarse (ec. 7):



La combinación de mediciones de FTIR y NMR [26] proporcionan evidencia de la presencia de un entorno amiduro-cloruro con Al. Por un lado, FTIR muestra el corrimiento de las bandas N-H correspondientes a $LiNH_2$ a

menores número de onda para la nueva fase $Li_3Al_x(NH_2)_3Cl_{3x}$ (Fig. 5). Por otro, NMR muestra que el entorno químico del Li se desplaza a un campo inferior, mientras que aparecen nuevos desplazamientos químicos de Al a

120 y 113 ppm asociados con la nueva fase. No se detecta Al metálico o AlCl_3 con NMR luego del tratamiento térmico, de las hidruraciones o de las deshidruraciones, siendo una evidencia de la reversibilidad y estabilidad de estas nuevas fases amiduro-cloruro durante el ciclado de hidrógeno. En un posterior es-

tudio se demuestra que la reacción (ec. 7) puede ocurrir en ausencia de LiH [31]. Sin embargo, la formación de un *composite* entre $\text{Li}_3\text{Al}_x(\text{NH}_2)_3\text{Cl}_{3x}$ con LiH es de importancia para asegurar la reversibilidad de almacenamiento de hidrógeno y evitar la formación de $\text{NH}_3(\text{g})$.

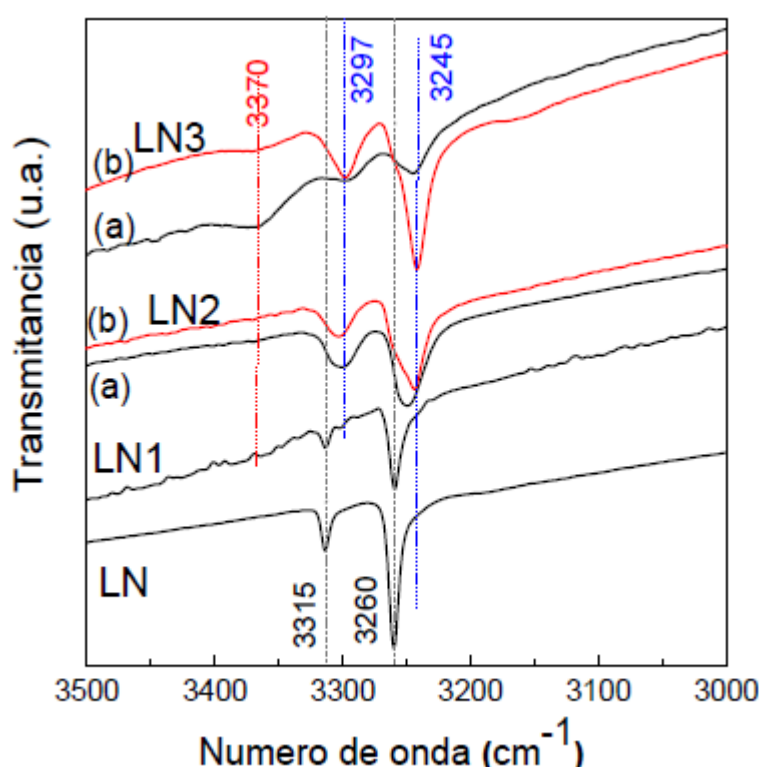


Figura 5. Espectros de FTIR de las muestras luego de la molienda mecánica (color negro) y luego del tratamiento térmico en hidrógeno (color rojo).

Finalmente, dado que no se disponía en la literatura de información termodinámica relativa a las fases amiduro-cloruro tipo $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{Cl}$ reportadas por Anderson y colaboradores, realizamos estudios adicionales [28, 32]. Dichas investigaciones estuvieron dirigidas a clarificar condiciones experimentales de presión y temperatura donde el material presente reversibilidad e identificar el material que reúna las mejores propiedades para aplicaciones de almacenamiento de hidrógeno. Se realizaron mediciones en condiciones que simulan el equilibrio para obte-

ner las isothermas de presión-composición y de este modo calcular parámetros termodinámicos. Se calculó un $\Delta H^\circ = 65 \pm 5$ kJ/mol para $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{Cl}-3\text{LiH}$, pero dada la lenta cinética a temperaturas menores a 250 °C, fue difícil asegurar condiciones de medición cercanas al equilibrio. Con esta información se demostró que el *composite* $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{Cl}-3\text{LiH}$ presenta una mayor estabilidad termodinámica que $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2-2\text{LiH}$ [30] y que dicha estabilidad es aproximadamente igual a la del *composite* LiNH_2-LiH [26,32]. Por lo tanto $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{Cl}-3\text{LiH}$ presenta propiedades ter-

modinámicas limitadas y no constituye un material atractivo para aplicaciones de almacenamiento. En cambio, el $\text{Li}_3\text{Al}_x(\text{NH}_2)_3\text{Cl}_{3-x}\text{-LiH}$ mostró a una dada temperatura presiones de equilibrio mayores a las de $\text{LiNH}_2\text{-LiH}$, lo que indica menor estabilidad termodinámica, en acuerdo con las mejores cinéticas de deshidruración observadas. Si bien este amiduro-cloruro posee propiedades atractivas para almacenamiento a 300 °C, el mejor material estudiado hasta la fecha por el grupo de trabajo es $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$.

En particular, nuestro grupo obtuvo importantes avances en el estudio de $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ y en la mejora de la cinética mediante el efecto catalítico de $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$, un conductor iónico [32]. Como se mencionó en la sección anterior, $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ (sin y con catalizador) presenta buena estabilidad luego de ciclos sucesivos de carga y descarga de hidrógeno, manteniendo excelentes velocidades y capacidades de almacenamiento >4% p/p a 200 °C [32]. Con vistas a su empleo en el diseño de un tanque almacenador, se realizó el modelado de la velocidad de captura/liberación de hidrógeno de $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$, en función de la presión y la conversión del sólido. El mecanismo de la reacción de desorción no puede ser representado por un modelo simple que considere una única etapa controlante de la velocidad [33]. En cambio, se propuso un modelo que involucra dos mecanismos controlantes, el cual representa adecuadamente el comportamiento del sistema. La ecuación de velocidad deducida incluye la contribución del modelo de nucleación y crecimiento tipo Avrami (segundo orden) y el modelo de difusión en 3D. A bajas conversiones, la etapa limitante de la reacción es la formación de los productos [33]. Una vez que una capa de productos se forma sobre la superficie, la difusión a través de esta película comienza a ser la etapa controlante. Trabajos futuros están dirigidos a realizar un estudio económico de viabilidad de empleo de este material y avanzar en la construcción del dispositivo almacenador.

CONCLUSIONES

Para superar los requerimientos energéticos futuros y posibilitar un desarrollo

sustentable de la sociedad, es necesario aumentar la participación de las energías renovables en la matriz energética actual. Con este objetivo, en este trabajo se propuso combinar el ciclo del hidrógeno y el del carbono. Para hacer posible las etapas involucradas, nuestro grupo de trabajo ha realizado importantes avances en el diseño y desarrollo de: 1) catalizadores para la producción de hidrógeno a partir de bioetanol y para la transformación de mezclas $\text{H}_2\text{-CO}_2$ a productos de valor agregado; 2) matrices sólidas que consisten de fases hidruras para el almacenamiento de hidrógeno; y 3) materiales sólidos para capturar en forma selectiva CO_2 en los sitios de generación. Parte de este ciclo requiere producir hidrógeno a partir de la biomasa, un recurso renovable, empleando energías renovables intermitentes. La biomasa puede transformarse por fermentación en una mezcla de etanol y agua, la que puede ser convertida a hidrógeno mediante reformado catalítico. El CO_2 es un producto secundario de esta reacción, cuya liberación da un balance neutro en cuanto a emisiones de carbono a la atmósfera. El hidrógeno así obtenido constituye un portador de energía limpia, que debe ser almacenado en forma segura y eficiente, para su posterior uso. Una opción es emplearlo para producir energía; otra, para reaccionar con el CO_2 presente en la atmósfera y posibilitar la producción de combustibles sintéticos.

En relación a los ciclos combinados de hidrógeno y carbono, se presentaron los principales resultados alcanzados en los últimos años por nuestro grupo de trabajo en el almacenamiento de hidrógeno empleando materiales tipo amiduros. Estos hidruros pueden ser modificados mediante la sustitución del catión metálico y/o del anión $[\text{NH}_2]^-$, para obtener propiedades termodinámicas y/o cinéticas mejoradas. Los avances científico/tecnológicos que se están obteniendo posibilitarán la incorporación de las energías renovables en la matriz energética, lo que redundará en un balance entre mejora de la calidad de vida, desarrollo económico y cuidado del medio ambiente.

REFERENCIAS

- [1] D. A. Rand, R. M. Dell, "Hydrogen energy: challenges and prospects", RSC Publishing, Cambridge, UK, (2008).
- [2] IPCC, 2014: Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, R.K. Pachauri y L.A. Meyer (eds.). IPCC, Geneva, Switzerland, (2014), pp. 151.
- [3] J. Tollefson and K. R Weiss, "Nations approve historic global climate accord", *Nature*, 528 (2015), pp. 315-316.
- [4] BP: Statistical Review of World Energy, Workbook, London, 2016. Accedido Marzo (2017): <https://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/energy-economics/statistical-review-2016/bp-statistical-review-of-world-energy-2016-full-report.pdf>
- [5] M. Inman, "Has the World Already Passed "Peak Oil"?", *National Geographic News*, Nov.10 (2010). Accedido Marzo 2017: <http://news.nationalgeographic.com/news/energy/2010/11/101109-peak-oil-iea-world-energy-outlook/>
- [6] A. Züttel, A. Borgschulte, L. Schlapbach, "Hydrogen as a future Energy carrier", Wiley-VCH, Weinheim, (2008).
- [7] F.C. Gennari, A. Carbajal Ramos, A. Condó, T. Montini, S. Bengió, A. Cortesi, J.J. Andrade Gamboa, P. Fornasiero, Hydrogen interaction with Pd/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ nanocomposites prepared by microemulsion, coprecipitation and supercritical CO₂ treatment, *Appl. Catal. A: Gen.* 398 (2011), pp. 123-133.
- [8] I. A. Carbajal Ramos, T. Montini, B. Lorenzuti, H. Troiani, F. C. Gennari, M. Graziani, P. Fornasiero, "Hydrogen production from ethanol steam reforming on M/CeO₂/YSZ (M = Ru, Pd, Ag) nanocomposites", *Catalysis Today*, 180, (2012), pp. 96-104.
- [9] I. A. Carbajal-Ramos, A. M. Condó, S. Bengió, J. J. Andrade-Gamboa, M. C. Abello, F. C. Gennari, "Catalytic behavior of Ru supported on Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ for hydrogen production", *Applied Catalysis B: Environmental* 181 (2016), pp. 58-70.
- [10] M. V. Bernal Durand, "Estudio de la transformación catalítica de CO₂ en materias primas de interés industrial", Informe Beca de Verano, Instituto Balseiro, Febrero 2017.
- [11] F. C. Gennari, J. A. Puszkiel, "Enhanced hydrogen sorption kinetics of Mg₅₀Ni-LiBH₄ composite by CeCl₃ addition", *J. Power Sources*, 195 (2010), pp. 3266-3274.
- [12] J. J. Andrade Gamboa, J. A. Puszkiel, L. Fernandez-Albanesi, F. C. Gennari, "A novel polymorph of gadolinium tetrahydroborate produced by mechanical milling", *Int. J. Hydrogen Energy*, 35 (2010), pp 10324-328.
- [13] F. C. Gennari, L. Fernandez Albanesi, J. A. Puszkiel, P. Arneodo Larochette, "Reversible hydrogen storage from 6LiBH₄-MCl₃ (M= Ce, Gd) composites by *in-situ* formation of MgH₂", *Int. J. Hydrogen Energy*, 36 (2011), pp. 563-570.
- [14] M. G. Verón, H. Troiani, F. C. Gennari, "Synergetic effect of Co and carbon nanotubes on MgH₂ sorption properties", *Carbon*, 49 (2011), pp. 2413-2423.
- [15] F. C. Gennari, "Destabilization of LiBH₄ by MH₂ (M = Ce, La) for hydrogen storage: Nanostructural effects on the hydrogen sorption kinetics", *Int. J. Hydrogen Energy*, 36 (2011), pp. 15231-15238.
- [16] F. Cova, P. Arneodo Larochette, F. Gennari, "Hydrogen sorption in MgH₂-based composites: the role of Ni and LiBH₄ additives", *Int. J. Hydrogen Energy*, 37 (2012), pp. 15210-15219.
- [17] F. C. Gennari, "Improved hydrogen storage reversibility of LiBH₄ destabilized by Y(BH₄)₃ and YH₃", *Int. J. Hydrogen Energy*, 37 (2012), pp.18895-903.
- [18] L. Fernández Albanesi, P. Arneodo Larochette, F. C. Gennari, "Destabilization of the LiNH₂-LiH hydrogen storage system by aluminum incorporation", *Int. J. Hydrogen Energy*, 38 (2013), pp. 12325-34.
- [19] J. Puszkiel, F. Gennari, P. Arneodo Larochette, F. Karimi, C. Pistidda, R. Goslawit-Utke, J. Jepsen, T. R. Jensen, C. Gundlach, J. Bellosta von Colbe, T. Klassen, M. Dornheim, "Sorption behavior of the MgH₂-Mg₂FeH₆ hydride storage system synthesized by mechanical milling followed by sintering", *Int. J. Hydrogen Energy*, 38 (2013), pp. 14618-14630.
- [20] F. Cova, F. C. Gennari, P. Arneodo Larochette, "Numerical modeling of hydrogen absorption measurements in Ni-catalyzed

Mg", *Int. J. Hydrogen Energy*, 39 (2014), pp. 5010-18.

[21] J. Puszkiel, F. Gennari, P. Arneodo Larochette, H. Troiani, F. Karimi, et al. "Hydrogen storage in Mg-LiBH₄ composites catalyzed by FeF₃", *J. Power Sources*, 267 (2014), pp. 799-811.

[22] M. G. Verón y F. C. Gennari, "Thermodynamic behavior of the Mg-Co-H system: The effect of hydrogen cycling", *J. Alloys Compd.*, 614 (2014), pp. 317-322.

[23] F. Cova, F. Gennari, P.A. Larochette, "Hydrogen absorption in Ni-catalyzed Mg: A model for measurements in the low temperature range", *Int. J. Hydrogen Energy*, 39 (2014), pp. 11501-11508.

[24] J.A. Puszkiel, F.C. Gennari, P. Arneodo Larochette, J.M. Ramallo-López, F. Karimi, et al. "Effect of Fe additive on the hydrogenation-dehydrogenation properties of 2LiH+MgB₂/2LiBH₄+MgH₂ system", *J. Power Sources*, 284 (2015), pp.606-616.

[25] G. Amica, P. Arneodo Larochette, F. C. Gennari, "Hydrogen storage properties of LiNH₂-LiH system with MgH₂, CaH₂ and TiH₂ added", *Int. J. Hydrogen Energy*, 40 (2015), pp. 11501-11508.

[26] L. Fernandez Albanesi, S. Garroni, P. Arneodo Larochette, P. Nolis, G. Mulas, S. Enzo, M. Dolores Baró, F. C. Gennari, "Role of aluminum chloride on the reversible hydrogen storage properties of the Li-N-H system", *Int. J. Hydrogen Energy*, 40 (2015), pp. 13506-13517.

[27] F. Cova, E. C. E. Rönnebro, Y. J. Choi, F.C. Gennari, P. Arneodo Larochette, "New Insights into the Thermodynamic Behavior of 2LiBH₄-MgH₂ Composite for Hydrogen Storage", *J. Phys. Chem. C*, 119 (2015), pp. 15816-15822.

[28] N. S. Gamba, P. Arneodo Larochette, F. C. Gennari, "Effect of LiCl presence on the hydrogen storage performance of the Mg(NH₂)₂-2LiH composite", *RSC Advances*, 5 (2015), pp. 68542-68550.

[29] F. Cova, F. C. Gennari, P. Arneodo Larochette, "CNT addition to the LiBH₄-MgH₂ composite: the effect of milling sequence on the hydrogen cycling properties", *RSC Advances* 5 (2015), pp. 90014-90021.

[30] G. Amica, F. Cova, P. Arneodo Larochette, F. C. Gennari, "Effective participation

of Li₄(NH₂)₃BH₄ in the dehydrogenation pathway of the Mg(NH₂)₂-2LiH composite", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016), pp. 17997-18005.

[31] L. Fernandez Albanesi, S. Garroni, S. Enzo, F. C. Gennari, "New amide-chloride phases in the Li-Al-N-H-Cl system: Formation and hydrogen storage behaviour", *Dalton Trans.*, 45 (2016), pp. 5808-5814.

[32] N. S. Gamba, P. Arneodo Larochette, F. C. Gennari, "The Li₄(NH₂)₃Cl amide-chloride: new synthesis route, hydrogen storage kinetic and thermodynamic properties", *RSC Advances*, 6 (2016), pp.15622-15629.

[33] G. Amica, F. Cova, P. Arneodo Larochette, F.C. Gennari, "Two-controlling mechanisms model for hydrogen desorption in the Li₄(NH₂)₃BH₄ doped Mg(NH₂)₂-2LiH system", *Int. J. Hydrogen Energy*, 42 (2017), pp. 6127-6136.

[34] N.S. Gamba, G. Amica, P. Arneodo Larochette, F.C. Gennari, "Interaction between Li₂Mg(NH)₂ and CO: Effect on the hydrogen storage behavior of the Li₄(NH₂)₃BH₄ doped Mg(NH₂)₂-2LiH composite", *Int. J. Hydrogen Energy*, 42 (9) (2017) pp. 6024-6032.

[35] P. Pubul Martín, "Captura selectiva de gases para aplicaciones medioambientales: preparación y estudio de materiales absorbentes de CO₂". Informe Beca de Verano, Instituto Balseiro, Febrero (2016).

[36] M. Morero, "Producción, estudio y evaluación de materiales para la captura selectiva de CO₂ generado por la combustión de combustibles fósiles en plantas de potencia", Informe Beca de Verano, Instituto Balseiro, Febrero (2017).

[37] N. Gamba, J. Andrade Gamboa, F. C. Gennari, "Síntesis de circonato de litio a partir del reciclado de virutas de zircaloy para captura de CO₂", Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, 16 SAM-CONAMET, Córdoba, Argentina, 22-25 Nov. (2016).

[38] R. Varin, T. Czujko, Z. Wronski, "Nanomaterials for solid state hydrogen storage", Springer, New York, (2009).

[39] B. Bogdanović, M. Schwickardi, "Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage



materials, J. Alloys Comp. 235-254 (1997) 1-9.

[40] P. Chen, Z. T. Xiong, J. Z. Luo, J. Y. Lin, K. L. Tan, "Interaction of hydrogen with metal nitrides and imides", Nature, 420 (2002), pp. 302-304.

[41] J. J. Vajo, S. L. Skeith, "Reversible Storage of Hydrogen in Destabilized LiBH_4 ", J. Phys. Chem. B 109 (2005), pp. 3719-3722.

[42] U. Boesenberg, S. Doppiu, L. Mosegaard, G. Barkhordarian, N. Eigen, et al., "Hydrogen sorption properties of $\text{MgH}_2+2\text{LiBH}_4$ ", Acta Mater. 55 (2007), pp. 3951-3958.

[43] W. David, M. O. Jones, D. H. Gregory et al. "A mechanism for non-stoichiometry in the lithium amide/lithium imide hydrogen storage reaction", J. Am. Chem. Soc., 129 (2007) pp. 1594-1601.

[44] H. Wu, "Structure of Ternary Imide $\text{Li}_2\text{Ca}(\text{NH})_2$ and Hydrogen Storage Mechanisms in Amide-Hydride System", J. Am. Chem. Soc., 130 (2008), pp. 6515-6522.

[45] P. A. Anderson, P. A. Chater, D. R. Hewett, P. R. Slater, "Hydrogen storage and ionic mobility in amide halide systems", Faraday Discuss. , 151 (2011), pp. 271-284.

Agradecimientos

Agradezco a toda la gente que integra el Proyecto Nacional L'Oréal - UNESCO, con quienes interactuamos en lo cotidiano: Julio Andrade Gamboa, Pierre Arneodo Larochette, Julián Puzskiel, Luisa Fernández Albanesi, Federico Cova, Inés Carbajal Ramos, Nadia Gamba, Aurélien Gasnier, Guillermina Amica, María Laura Grasso, Silvia Rivas. Agradezco además a todos los integrantes del Departamento Fisicoquímica de Materiales, Gerencia de Investigación Aplicada del Centro Atómico Bariloche.