

**TESIS CARRERA DE DOCTORADO EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA**

**PREPARACIÓN, ESTUDIO Y OPTIMIZACIÓN DE
AMIDUROS DE LITIO Y MAGNESIO PARA ALMACENAMIENTO
DE HIDRÓGENO**

**Guillermina Amica
Doctorando**

**Dra. Fabiana C. Gennari
Directora**

**Dr. Pierre Arneodo Larochette
Co-director**

Miembros del jurado
Dra. Graciela Bertolino
Dra. Norma Amadeo
Dr. Marcos Sade

Septiembre de 2018

Departamento Fisicoquímica de Materiales

Instituto Balseiro
Universidad Nacional de Cuyo
Comisión Nacional de Energía Atómica
Argentina

Índice de contenidos

Resumen	v
Abstract	vii
Capítulo 1: Introducción general	1
1.1 Panorama energético actual y perspectivas.....	2
1.2 El hidrógeno como vector energético.....	5
1.3 Almacenamiento de hidrógeno.....	7
1.4 Objetivos de esta Tesis.....	16
Capítulo 2: Técnicas experimentales	19
2.1 Preparación de las muestras.....	19
2.1.1 Materiales de partida.....	19
2.1.2 Molienda mecánica.....	21
2.2 Técnicas para el estudio de la cinética y termodinámica.....	23
2.2.1 Equipo tipo Sieverts.....	23
2.2.2 Termogravimetría.....	28
2.2.3 Calorimetría diferencial de barrido.....	29
2.3 Técnicas de caracterización estructural y microestructural.....	31
2.3.1 Difracción de rayos X.....	31
2.3.2 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier.....	33
2.3.2 Microscopía electrónica de barrido.....	34
2.3.2 Resonancia magnética nuclear.....	35
2.4 Métodos numéricos para ajustes de curvas de cinética.....	37
Capítulo 3: Estudio del sistema Li-N-H	41
3.1 Introducción al almacenamiento de H ₂ en el sistema Li-N-H.....	42
3.2 Preparación y optimización del material compuesto LiNH ₂ -LiH.....	48

3.3 Propiedades de almacenamiento de H ₂ del material compuesto LiNH ₂ -LiH con el agregado de MgH ₂ , CaH ₂ y TiH ₂	54
3.3.1 Síntesis de los materiales.....	54
3.3.2 Caracterizaciones térmicas y ciclos de absorción/desorción de H ₂	55
3.3.3 Caracterizaciones estructurales y reconstrucción de rutas de deshidrogenación	60
3.3.4 Estudios termodinámicos	66
3.3.5 Interpretación del control cinético	71
3.4 Conclusiones del capítulo	73
Capítulo 4: Estudio del sistema Li-Mg-N-H	75
4.1 Introducción al almacenamiento de H ₂ en el sistema Li-Mg-N-H	76
4.2 Síntesis y caracterización estructural de los materiales compuestos LM y LMB	79
4.3 Almacenamiento reversible de H ₂ de los materiales compuestos LM y LMB ...	83
4.4 Mecanismo de deshidrogenación del material compuesto LMB	87
4.5 Estudios termodinámicos	91
4.5.1 Isotermas de presión-composición del material compuesto LM.....	91
4.5.2 Isotermas de presión-composición del material compuesto LMB.....	91
4.5.3 Comparación de entalpías de deshidrogenación	97
4.6 Rol de la fase Li ₄ (NH ₂) ₃ BH ₄ en el proceso de deshidrogenación del material compuesto LM	99
4.7 Conclusiones del capítulo	100
Capítulo 5: Modelado de la cinética de deshidrogenación del material compuesto LMB	103
5.1 Introducción	104
5.2 Determinación de la etapa controlante del proceso de deshidrogenación	108
5.3 Dependencia de la velocidad de deshidrogenación con la contra presión.....	113
5.4 Expresiones para la velocidad de deshidrogenación.....	119
5.5 Conclusiones del capítulo	119
Capítulo 6: Propiedades de almacenamiento de hidrógeno del conductor iónico Li₄(NH₂)₃BH₄	121
6.1 Introducción al almacenamiento de hidrógeno en el sistema Li-B-N-H.....	122
6.2 Propiedades de deshidrogenación de los materiales	125

6.3 Caracterización estructural de los materiales LLNi y LNi en distintos puntos de la deshidrogenación	131
6.4 Caminos de reacción para la muestras LLNi y LNi	137
6.4.1 Caminos de reacción para la muestras LLNi	137
6.4.2 Caminos de reacción para la muestras LNi	139
6.6 Conclusiones del capítulo	142
Capítulo 7: Perspectivas económicas.....	145
7.1 Producción de hidrógeno	146
7.2 Costo del hidrógeno	148
7.2.1 Costos de hidrógeno reportados en literatura y proyecciones	148
7.2.2 Estimación del costo del hidrógeno en Argentina	152
7.3 Tanque almacenador de hidrógeno.....	156
7.3.1 Diseño adoptado	156
7.3.2 Costo del tanque almacenador.....	159
7.4 Material almacenador.....	161
7.5 Tanques almacenadores de hidrógeno a alta presión.....	166
7.6 Comparación entre costos de almacenamientos de H ₂ en matrices sólidas y a alta presión	168
7.7 Conclusiones del capítulo	170
Conclusiones generales y perspectivas.....	173
Bibliografía	179
Publicaciones relacionadas con la Tesis	193

Resumen

El desarrollo de esta Tesis de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería se centró en el estudio de materiales compuestos para almacenamiento de hidrógeno basado en amiduros, tanto de litio como de magnesio, con propiedades optimizadas para su empleo eficiente en aplicaciones móviles.

En una primera parte, se estudió el sistema Li-N-H y se introdujeron mejoras en el proceso de síntesis del material $\text{LiNH}_2\text{-LiH}$. Se analizó sistemáticamente el efecto del agregado de diferentes hidruros (MgH_2 , CaH_2 y TiH_2) sobre la cinética y la estabilidad luego de numerosos ciclos de absorción/desorción de hidrógeno. Para cada sistema, se presentó una propuesta de camino de reacción y pudo afirmarse que la deshidrogenación del material $\text{LiNH}_2\text{-1,6LiH}$, con y sin aditivos, presenta un control difusivo. Si bien se demostró la potencialidad del sistema Li-N-H como almacenador de hidrógeno, se concluyó que la principal limitación es su alta temperatura de operación. La demostración de la modificación favorable de la termodinámica del sistema Li-N-H con la incorporación de Mg, sugirió la importancia del análisis de sistemas pseudo-cuaternarios, conteniendo Li y Mg.

En una segunda parte, en la exploración del sistema Li-Mg-N-H, se estudió el material compuesto $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ y se investigó el efecto de la presencia de un conductor iónico rápido de litio ($\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$) en su deshidrogenación. El rol catalítico de esta fase permitió justificar las grandes mejoras observadas en las velocidades de deshidrogenación y rehidrogenación del material. Si bien no fue posible garantizar la desestabilización termodinámica por la dificultad en alcanzar condiciones de medición en el equilibrio, el estudio de sucesivas isothermas de presión-composición junto con

la caracterización estructural de los materiales en diferentes etapas del proceso de deshidrogenación, permitió la reconstrucción de las vías de reacción, demostrando la participación activa de la fase $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ en diferentes reacciones. Sobre las mediciones de deshidrogenación de este material compuesto, se analizaron los procesos limitantes de la velocidad de reacción. A partir de la combinación de dos modelos cinéticos, un mecanismo de nucleación y crecimiento que ajusta los valores experimentales a bajas conversiones y un modelo difusivo tridimensional, a altas, se presentaron las ecuaciones que describen la velocidad de desorción del sistema en función del grado de avance de la reacción y de la presión. Adicionalmente, se mostraron estudios relacionados con la desestabilización de la fase $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ mediante el dopaje con LiH y el uso de catalizadores a base de Co y Ni.

Finalmente, se analizaron las perspectivas económicas relacionadas con la factibilidad del empleo del hidrógeno como vector energético en una aplicación móvil, considerando el costo del hidrógeno, el del tanque almacenador y el de la matriz sólida optimizada estudiada en el Capítulo 4 de esta Tesis. Además se realizó una comparación con las tecnologías que utilizan hidrógeno almacenado a alta presión.

En síntesis, la presente Tesis proporciona estudios sobre matrices sólidas almacenadoras de hidrógeno de los sistemas Li-N-H y Li-Mg-N-H, aportando conocimiento no solo acerca de sus características microestructurales y estructurales, sino también del entendimiento de su termodinámica y cinética de la interacción con hidrógeno. Al tratarse de sistemas que pueden almacenar una cantidad suficiente de hidrógeno con propiedades termodinámicas y cinéticas prometedoras respecto a las otras clases de materiales complejos, resultan muy atractivos para ser utilizados en aplicaciones a bordo en vehículos con celdas de combustible.

La necesidad global de diversificar la matriz energética le confiere al H_2 un rol fundamental como vector energético capaz de crear una economía alternativa a la actual basada en combustibles fósiles.

Abstract

The development of this PhD Thesis in Engineering Sciences has been focused on the study of composites for hydrogen storage, based on lithium and magnesium amides, with optimized properties for its efficient use in mobile applications.

In the first part of the Thesis, the Li-N-H system was studied and improvements in the $\text{LiNH}_2\text{-LiH}$ synthesis process were introduced. The effect of the different hydrides (MgH_2 , CaH_2 and TiH_2) on the kinetics and stability after numerous cycles of absorption / desorption of hydrogen was systematically analyzed. For each system a proposal for a reaction path was presented and it could be affirmed that the dehydrogenation of the $\text{LiNH}_2\text{-1.6LiH}$ material, with and without additives, presents a diffusive control. Although the potentiality of the Li-N-H system was demonstrated, it was concluded that the main limitation is its high operating temperature. The enhancement of its thermodynamic properties by the incorporation of Mg, suggested the importance of the analysis of pseudo-quaternary systems, containing Li and Mg.

In a second part, in the exploration of the Li-Mg-NH system, the $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ composite was studied and the effect of the presence of a fast ionic lithium conductor ($\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$) was investigated. The catalytic role of this phase allowed to justify the great improvements observed in the dehydrogenation and rehydrogenation rates. Although it was not possible to guarantee thermodynamic destabilization due to the difficulty in achieving equilibrium measurement conditions, the study of successive pressure-composition isotherms together with the structural characterization of the materials at different stages of the dehydrogenation process, allowed the

reconstruction of the reaction pathways, demonstrating the active participation of the $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ phase in different reactions. Analyzing the dehydrogenation measurements of this material, the limiting processes of the reaction rate were determined. By combining two kinetic models, a mechanism of nucleation and growth and a 3D diffusive model, the equations that describe the desorption rates of the system according to conversion and hydrogen back pressure were obtained. Additionally, studies related to the destabilization of the $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ phase through doping with LiH and Co / Ni- based catalysts were presented.

Finally, an economic analysis was carried out to evaluate the feasibility of using the optimized solid matrix as material for hydrogen storage. The costs of hydrogen production through different processes, the storage tank and the hydride material were considered. In addition, a comparison with other storage alternatives was included.

In summary, this Thesis presents studies on solid hydrogen storage matrices of the Li-N-H and Li-Mg-N-H systems, providing knowledge not only about their microstructural characteristics, but also about the understanding of their thermodynamics and kinetics of interaction with hydrogen. As they are systems that can store a sufficient amount of hydrogen with promising thermodynamic and kinetic properties compared to other complex materials, they are attractive to be employed in on-board applications in vehicles with fuel cells.

The global need to diversify the energy matrix confers H_2 a fundamental role as an energy vector capable of creating an alternative economy to the current one based on fossil fuels.

Capítulo 1

Introducción

1.1 Panorama energético actual y perspectivas

Desde la revolución industrial, el crecimiento económico mundial ha sido sostenido por la producción de energía a bajo costo basada en la explotación de recursos fósiles, primero carbón y más tarde gas natural y petróleo, así como también sus derivados. El siglo XX se ha caracterizado por el crecimiento sostenido de la demanda de energía por parte de las economías industrializadas [1].

Es evidente que el sistema energético actual carece de sustentabilidad ya que enfrenta problemas de escasez y dependencia de los hidrocarburos, fuentes primarias no renovables. Algunos países productores de petróleo y gas ya han superado su pico de producción, de manera que los yacimientos convencionales atraviesan una fase de declive. En consecuencia, en la actualidad, la atención está puesta en las reservas no convencionales. El avance tecnológico y los altos precios del crudo durante los años 2005-2014 permitieron avanzar con la infraestructura

necesaria para su explotación a precios competitivos, fundamentalmente en Estados Unidos. Sin embargo, en los últimos años, la sobre oferta de crudo impulsada por la Organización de Países Exportadores de Petróleo (OPEP), generó una fuerte caída de los precios y el consecuente freno de la inversión en el estudio y desarrollo de este tipo de reservorios. A pesar de los esfuerzos dirigidos a aumentar la eficiencia de los yacimientos actuales y optimizar la extracción profunda o la explotación de nuevas formas de petróleo no convencionales, la Agencia Internacional de la Energía (IEA) hizo público en noviembre de 2010, que la producción de petróleo crudo llegó a su pico máximo en 2006 [2]. Aunque existen controversias en torno a cuándo ocurrirá, no existen dudas de que, al tratarse de un recurso finito y no renovable en escalas cortas de tiempo, en el mediano plazo se llegará al fin de la era del petróleo barato.

Según estudios publicados por la IEA a fines del año 2017, las necesidades energéticas mundiales aumentarán más lentamente que en el pasado, pero está prevista una expansión del 30% desde la actualidad hasta el 2040, el equivalente de incluir otra China e India a la demanda global de hoy [3]. Un crecimiento de la economía global a una tasa promedio de 3,4% por año, una expansión de la población actual de 7400 millones a más de 9000 millones en 2040 (liderado por India y África) y un proceso de urbanización que agrega una ciudad del tamaño de Shanghai a la población urbana mundial cada cuatro meses, apuntalan dichas proyecciones. El resumen ejecutivo del panorama energético del año 2017 presentado por dicha agencia, resalta cuatro cambios a gran escala en el sistema energético mundial actual: la rápida expansión y reducción de costos de las principales tecnologías energéticas limpias, la electrificación creciente de la energía, el cambio hacia una economía más orientada a los servicios y un *mix* energético más limpio en China (el mayor consumidor mundial) y el aumento constante de la producción de gas y petróleo de formaciones no convencionales en Estados Unidos. El escenario energético mundial se encuentra en plena mutación [3] [4] [5]. Mientras la demanda total de los países pertenecientes a la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OCDE) desciende desde su máximo alcanzado en 2007, debido a tendencias económicas estructurales y demográficas, sumadas a una mayor eficiencia energética (fundamentalmente la Unión Europea, Japón y Estados Unidos), el centro de gravedad de la demanda energética mundial se desplaza hacia regiones en fase de industrialización y urbanización (ver figura 1.1). La mayor contribución al

crecimiento de la demanda provendrá de la India (~30%), país que alberga en su geografía a un sexto de la población mundial y constituye la tercera economía más grande del mundo. Su participación en el uso de la energía mundial se elevará al 11% en 2040, concentrando el 18% de la población mundial. El sudeste asiático también presentará un fuerte ascenso en el requerimiento, el cual crecerá al doble del ritmo de China. En general, los países en desarrollo de Asia representarán dos tercios del crecimiento de la energía mundial, y el resto provendrá principalmente de Oriente Medio, África y América Latina.

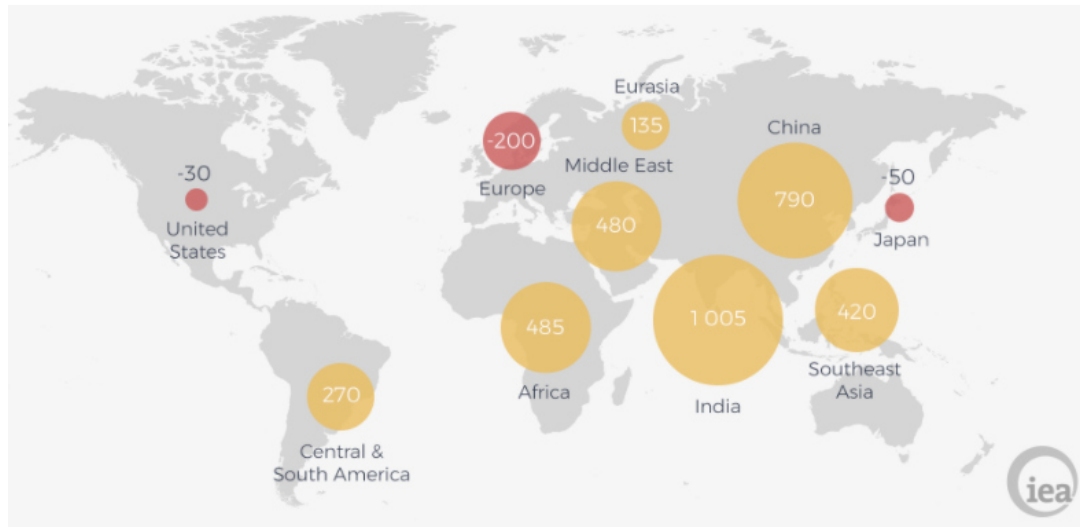


Figura 1.1: Cambio en la demanda de energía primaria 2016-2040 (Millones de toneladas equivalentes de petróleo). [3]

Las energías renovables han crecido rápidamente en los últimos años. Entre ellas se pueden nombrar la energía eólica, hidráulica, solar, mareomotriz y geotérmica. La IEA espera que la generación de electricidad renovable aumente en más de un tercio para 2022 y, como consecuencia de las fuertes reducciones de costos para la energía solar fotovoltaica y la energía eólica en particular, se estima que las energías renovables capturarán dos tercios de la inversión global en plantas de energía hasta 2040 [3]. Sin embargo, las perspectivas apuntan a que el petróleo y el gas, junto con el carbón, seguirán siendo la principal fuente de energía para la economía mundial, representando más del 75% del suministro total de energía en 2035, en comparación con el 86% en 2015 (ver figura 1.2).

Capítulo 1

La matriz energética mundial basada en el uso de hidrocarburos, ha generado un fuerte impacto ambiental. La emisión de gases de efecto invernadero, fundamentalmente de dióxido de carbono, producto de la actividad humana, ha sido la responsable del denominado cambio climático que engloba no sólo el calentamiento global sino también cambios en las precipitaciones, vientos, en la criósfera y el nivel del mar. En efecto, el Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático (IPCC) de las Naciones Unidas ha estudiado científica, técnica y socioeconómicamente la información conocida respecto al cambio climático y ha elaborado una serie de informes en los que se detallan sus efectos potenciales, las alternativas de mitigación y adaptación [6]. Se postuló que el calentamiento global es inequívoco, como evidencian ya los aumentos observados del promedio mundial de la temperatura del aire y del océano, el derretimiento generalizado de nieves y hielos, y el aumento del promedio mundial del nivel del mar. Además se consensuó que dicho cambio climático es consecuencia directa del incremento observado en las concentraciones de gases de efecto invernadero en la atmósfera. El cumplimiento de los objetivos ambientales a largo plazo del Acuerdo de París, que entró en vigencia en noviembre de 2016, exige abordar urgentemente las emisiones de gases de efecto invernadero a través de un cambio transformacional del sector energético.

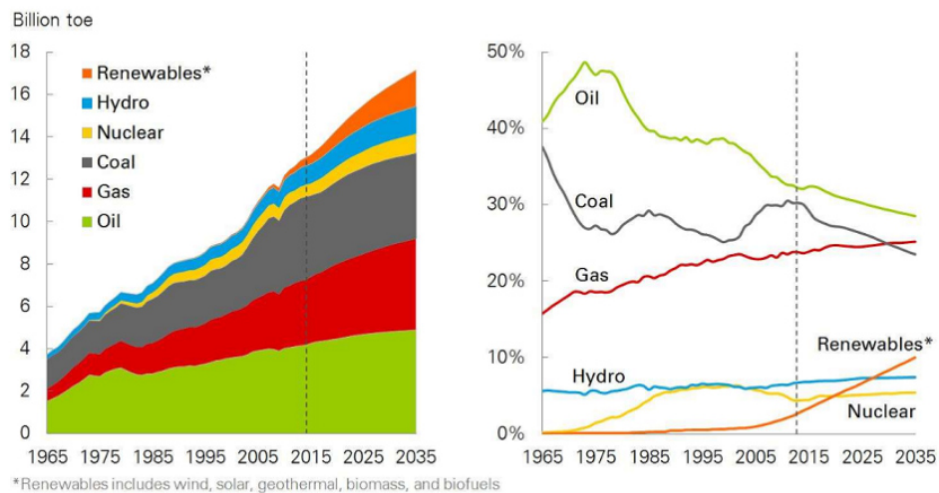


Figura 1.2: Evolución del consumo de energías primarias por combustible (Datos hasta 2014 y proyecciones hasta 2035) [4].

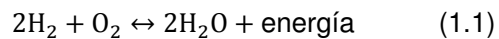
Como se ha explicado, nos encontramos frente a un panorama de fuerte crecimiento en la demanda de energía debido a la industrialización, el aumento de la

población urbana y las mejoras en la calidad de vida, mientras que el progresivo agotamiento de los recursos fósiles nos enfrenta a un escenario de déficit energético. Esta situación, sumada a los compromisos medioambientales mundialmente asumidos, direcciona la formulación de las futuras políticas energéticas. Promover el desarrollo sostenible a través de la diversificación de la matriz energética resulta fundamental para independizarnos de recursos no renovables y desarrollar alternativas más limpias.

1.2 El hidrógeno como vector energético

Las energías renovables presentan como ventaja que, por un lado, su empleo no implica la emisión de gases contaminantes y, por otro, se encuentran distribuidas en diferentes regiones, no localizadas como en el caso del petróleo. Su principal desventaja reside en la dificultad para asegurar su disponibilidad en cualquier momento en que sea requerida. En este contexto surge el concepto de vector energético, al referirnos a aquellas sustancias o dispositivos que almacenan energía química, de tal manera que ésta pueda liberarse posteriormente de forma controlada. Entre los ejemplos típicos pueden nombrarse las baterías y pilas, aunque en las últimas décadas, el hidrógeno es aquel postulado como posible candidato, dando impulso a la tecnología del hidrógeno y celdas de combustibles en aplicaciones que incluyen energía estacionaria, portátil y transporte.

El hidrógeno es el elemento más abundante de la naturaleza y constituye aproximadamente el 75 % de la materia del universo. El hidrógeno es un gas altamente inflamable en condiciones normales de presión y temperatura y se quema violentamente en el aire: se produce su ignición automáticamente a una temperatura de 560 °C. Su entalpía de combustión es -286 kJ mol^{-1} [7]. El hidrógeno puede usarse para la generación de energía a través de la combustión en un motor de combustión interna para producir energía mecánica o de manera electroquímica en una celda de combustible. En ambos casos, reacciona con el oxígeno para dar energía y agua como subproducto de acuerdo a la reacción 1.1.



A pesar de tratarse de un elemento muy abundante, no se encuentra libre, sino formando compuestos como el agua y compuestos orgánicos. Puede producirse hidrógeno a partir de numerosos procesos. Todas las tecnologías de producción requieren energía y entonces es esencial analizar sus costos comparativamente para que el proceso global sea viable. Para los procesos que requieren grandes cantidades de hidrógeno, como en el caso de la industria petroquímica, es producido a través del reformado de hidrocarburos, que conlleva a la formación de CO₂. Sin embargo, el hidrógeno también puede ser producido de manera sustentable mediante el proceso de electrólisis del agua a partir de energías renovables o el procesamiento de la biomasa mediante el uso de microorganismos.

Los procesos de producción, almacenamiento y consumo de hidrógeno pueden ser integrados en un ciclo. Por ejemplo, Züttel y colaboradores [8] han propuesto el ciclo del hidrógeno representado en la figura 1.3.

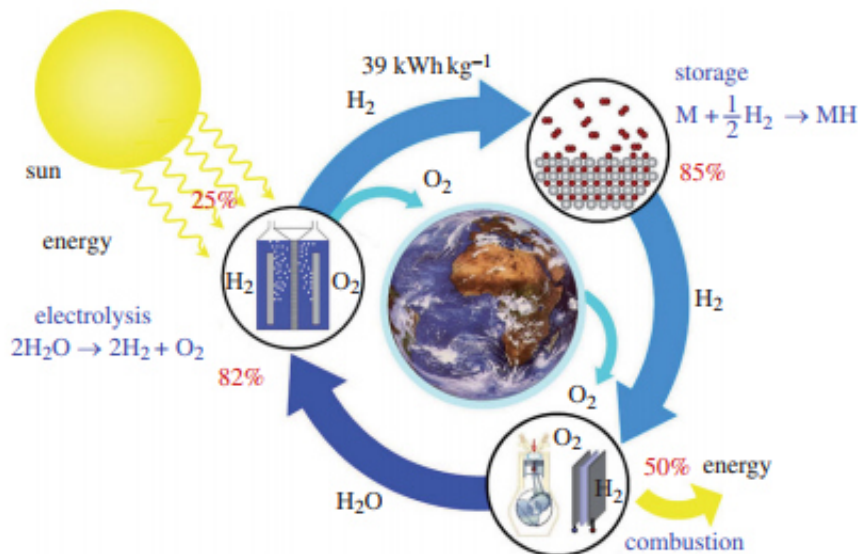


Figura 1.3: Ciclo del hidrógeno propuesto por Züttel y colaboradores [8].

La energía solar es convertida en electricidad a través de celdas fotovoltaicas. La electricidad es empleada para disociar el agua en hidrógeno y oxígeno. Éste último es liberado a la atmósfera y el hidrógeno es almacenado, transportado y distribuido. Finalmente, se realiza la combustión del hidrógeno, se genera energía como calor y trabajo y se libera agua o vapor a la atmósfera. De esta manera, como

se aprecia en la figura 1.3, se trata de un ciclo cerrado, en el que el hidrógeno constituye un portador de energía química, lo que permite disponer de la energía producida a partir del sol en cualquier momento que sea requerida.

El consumo global de energía destinado al transporte supera al 30% y representa una de las mayores fuentes de emisiones de CO₂. El uso del hidrógeno en dispositivos móviles es una de sus aplicaciones más interesantes ya que constituye una alternativa de emisión nula de gases contaminantes. Sin embargo, su almacenamiento de forma eficiente y segura es uno de los desafíos tecnológicos más importantes para el avance de la economía del hidrógeno. El objetivo reside en el desarrollo de métodos de almacenamiento avanzados que permitan una autonomía de por lo menos 400 km empleando 4 kg H₂ [9] [10].

1.3 Almacenamiento de hidrógeno

Existen diferentes maneras de almacenar hidrógeno. Por un lado, se pueden nombrar los métodos de almacenamiento de manera molecular: gas comprimido, líquido o fisisorbido. El almacenamiento gaseoso requiere la utilización de tanques de alta presión (350 - 700 bar). Almacenar 4 kg de H₂ requiere un volumen mayor a 120 litros [11]. En consecuencia, estos tanques almacenadores limitan el espacio libre dentro de los automóviles. Para aplicaciones en las que el espacio no es una limitante, como por ejemplo en aplicaciones estacionarias, su almacenamiento como gas comprimido es una solución relativamente barata pero para aplicaciones móviles resulta ser demasiado voluminoso y poco seguro. Por otro lado, el almacenamiento líquido se realiza a temperaturas criogénicas. La temperatura crítica del hidrógeno es de -240 °C. A presión atmosférica, tiene una temperatura de ebullición de -252,8 °C y, en esas condiciones, la densidad del líquido resulta de 0,071 kg l⁻¹ con una capacidad volumétrica de 2,35 kWh l⁻¹ (8,5 MJ l⁻¹) [7]. Sin embargo, el alto aporte energético requerido para mantener la baja temperatura y las inevitables pérdidas por evaporación no permiten su uso en aplicaciones móviles.

Como se observa en la figura 1.4, el hidrógeno posee un contenido de energía por unidad de masa altamente superior respecto a los combustibles fósiles tradicionales: 13,9 kWh kg⁻¹ (50 MJ kg⁻¹) para el metano, 12,4 kWh kg⁻¹ (44,6 MJ kg⁻¹)

para los hidrocarburos líquidos y $33,3 \text{ kWhkg}^{-1}$ (120 MJkg^{-1}) para el hidrógeno. Sin embargo, su baja densidad a temperatura ambiente se traduce en una baja energía por unidad de volumen.

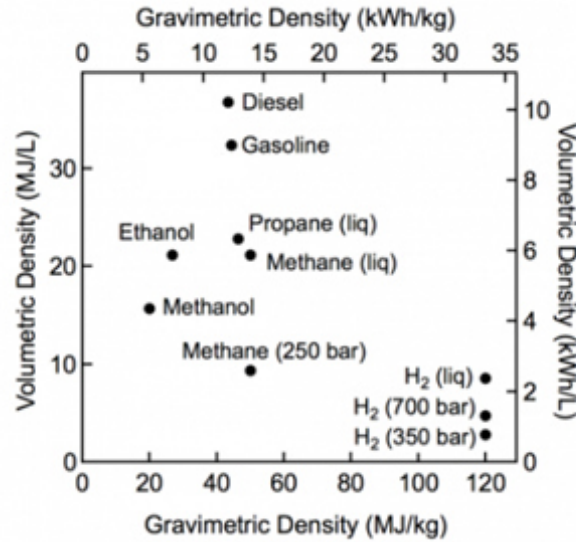


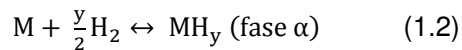
Figura 1.4: Comparación de la energía por unidad de volumen o de masa entre el hidrógeno comprimido/líquido y combustibles tradicionales [10].

Al igual que cualquier otro gas, el hidrógeno puede almacenarse en la superficie de sólidos (fisisorción) sin disociación de la molécula diatómica. La debilidad de las interacciones del tipo van der Waals implica que se necesitan bajas temperaturas para lograr cantidades significativas de gas adsorbido. Normalmente se registra fisisorción de hidrógeno a temperaturas entre -193 y -196 °C debido a la conveniencia de emplear nitrógeno líquido (cuya temperatura de ebullición es de -196 °C a 1 atmósfera). Como la fisisorción es un fenómeno de superficie, el parámetro crítico de los materiales candidatos es el área superficial. Los materiales porosos que recibieron mayor atención han sido los carbonos, nanotubos de carbono (CNTs), zeolitas, estructuras metal - orgánicas (MOFs) y, más recientemente, polímeros de microporosidad intrínseca (PIMs) [7]. A pesar de las buenas densidades gravimétricas y volumétricas de estos materiales, su aplicabilidad es limitada debido a la necesidad de trabajar a muy bajas temperaturas.

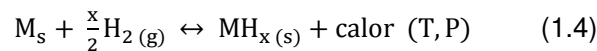
A diferencia de los tres métodos presentados anteriormente, el almacenamiento de hidrógeno por reacción química resulta ser una estrategia

eficiente y segura. Los materiales más estudiados han sido los hidruros metálicos debido a que muchos metales y aleaciones reaccionan reversiblemente con hidrógeno en ciertas condiciones de presión y temperatura para formar un hidruro.

A fin de comprender el funcionamiento de los materiales formadores de hidruros, es necesario detallar la fisicoquímica del proceso mediante el cual el hidrógeno es incorporado a la matriz sólida de un metal [7] [12] [13]. Cuando el hidrógeno molecular se aproxima a la superficie metálica, la primera interacción que percibe es una fuerza atractiva de tipo van der Waals. Esta fuerza permite su fisorción ($\sim E_{\text{fis}}=10 \text{ kJmol}^{-1}$) conservando su naturaleza química. Luego el hidrógeno se disocia sobre la superficie ($\sim E_{\text{d}}=440 \text{ kJmol}^{-1}$), de manera que los átomos de hidrógeno quedan compartiendo electrones con átomos superficiales del metal, siendo la energía necesaria dependiente del tipo de átomos presentes en dicha superficie. Luego, el hidrógeno atómico quimisorbido ($\sim E_{\text{quim}}=50 \text{ kJmol}^{-1}$) puede ingresar a sitios intersticiales de la red cristalina del metal y disolverse exotérmicamente en él para formar una solución sólida α de acuerdo a la ecuación 1.2, causando una expansión de la red. Este proceso corresponde a una zona de bajas concentraciones, dentro de la cual la relación entre el número átomos de hidrógeno (H) y del metal (M), H/M resulta menor a 0,1. Luego de que cierta cantidad de hidrógeno es introducida, la red se satura y comienza a aparecer una fase hidruro denominada β , usualmente para H/M>0,1 (ecuación 1.3). Las fuertes interacciones H-H dadas por las expansiones de la red dan lugar a la nucleación y crecimiento de la fase β . Durante la coexistencia de las fases α y β se generan fuertes tensiones producto de la expansión de la red y, en general, producen fracturas, por lo que el hidruro final obtenido resulta ser un polvo.



En definitiva, se trata de una reacción reversible gas- sólido que puede llevarse a cabo en determinadas condiciones de temperatura y presión (T, P), cuyo proceso global se describe según la reacción 1.4. La formación del hidruro es exotérmica y el proceso inverso, endotérmico.



Las propiedades termodinámicas de los hidruros usualmente se describen a través de isothermas de presión-composición (en inglés Pressure- composition isotherms o PCI). El eje de las abscisas representa la relación H/M y el eje de las ordenadas, el logaritmo de la presión. Como se observa en la figura 1.5 A, cuando el hidrógeno es inicialmente introducido a la red metálica, se observa una región correspondiente a la solución sólida (fase α), la cual es gobernada por la disociación de la molécula de hidrógeno y la quimisorción. Mientras coexisten las fases α y β , se observa una zona plana conocida como plateau, cuya longitud determina la cantidad de hidrógeno almacenado en el sistema. Al finalizar la formación de la fase β , la presión aumenta fuertemente debido a que el sólido ya no puede almacenar más hidrógeno en su interior y el mismo queda en la fase gaseosa. Por encima de la temperatura crítica (T_c), la región de plateau desaparece y la fase α se convierte a la fase β continuamente.

La relación entre la presión de equilibrio (P_{eq}) y la temperatura viene dada por la ecuación de van't Hoff (1.5), la cual involucra los parámetros termodinámicos de variación de entropía (ΔS) y de entalpía (ΔH), la constante de los gases (R) y un estado de referencia ($P_{ref} = 1 \text{ bar}$). Como la relación entre $\ln(P_{eq})$ y T^{-1} es lineal, los valores de ΔH y ΔS pueden obtenerse de la pendiente y de la ordenada al origen, respectivamente (fig. 1.5 B).

$$\ln\left(\frac{P_{eq}}{P_{ref}}\right) = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} - \frac{\Delta S}{R} \quad (1.5)$$

La variación de entropía (ΔS) responde a la transición de hidrógeno molecular gaseoso a hidrógeno en la fase hidruro. Suele equivaler al cambio de entropía estándar del hidrógeno y, entonces, para los sistemas metal-hidrógeno se la considera de $130 \text{ JmolH}_2^{-1}\text{K}^{-1}$, pudiendo tomar valores más bajos, como por ejemplo $95 \text{ JmolH}_2^{-1}\text{K}^{-1}$, en el caso de que el hidrógeno se incorpore a una estructura del tipo hidruro complejo [7]. Por otro lado, el término de entalpía hace referencia a la estabilidad del enlace entre el hidrógeno y el metal. De la ecuación 1.5 se puede deducir que a presión atmosférica se verifica que $T(1 \text{ bar}) = \Delta H / \Delta S$. Entonces, teniendo en cuenta los dos valores presentados para ΔS , se puede estimar la ΔH requerida para que la temperatura de operación del sistema sea menor a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ a 1

bar de presión. Teniendo en cuenta este requerimiento, para hidruros metálicos la ΔH deseada resulta de 61 kJmolH_2^{-1} y para ciertos hidruros complejos, 45 kJmolH_2^{-1} .

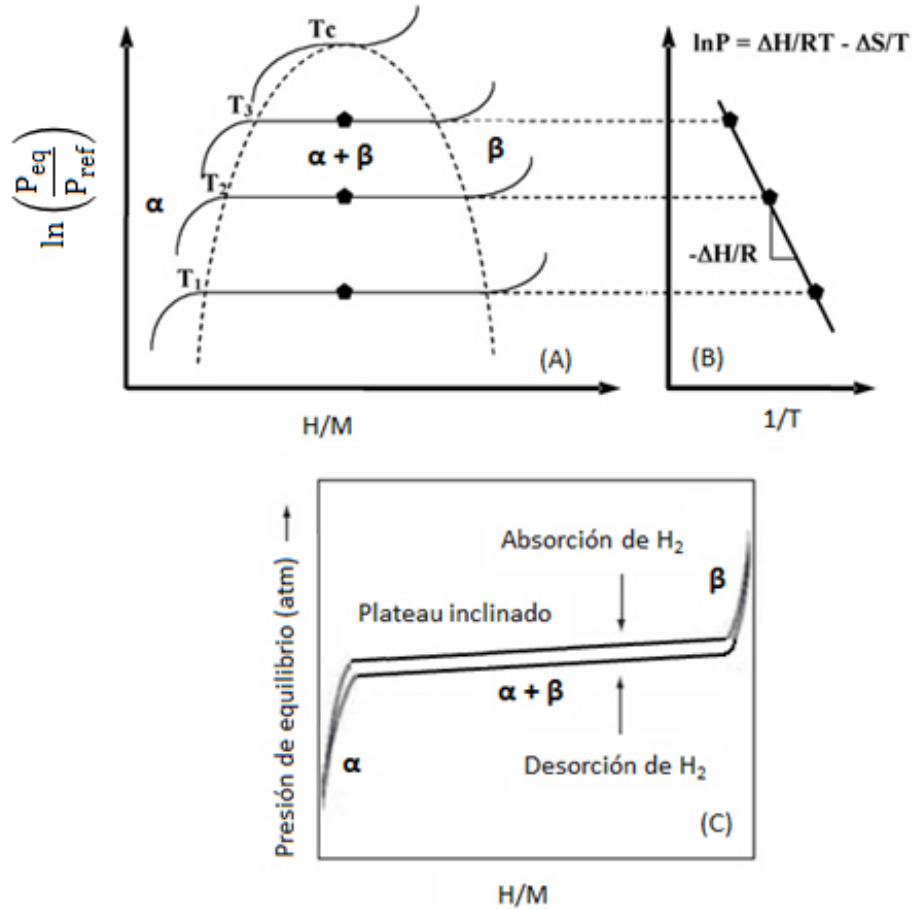


Figura 1.5: Esquema de fases α y β (A), gráfico de van't Hoff (B) e isothermas de presión - composición de absorción y desorción (C).

Para considerarse buenos almacenadores, las matrices sólidas deben cumplir ciertos requisitos: 1) alta capacidad gravimétrica y volumétrica de almacenamiento de hidrógeno, 2) termodinámica de deshidrogenación adecuada, 3) cinéticas de absorción y desorción de hidrógeno rápidas, 4) estabilidad al ciclado en hidrógeno, 5) costos competitivos. Como referencia, el Departamento de Energía de Estados Unidos (DOE) establece objetivos sobre el almacenamiento de hidrógeno a bordo para vehículos con celdas de combustible. Los objetivos más recientes se encuentran resumidos en la tabla 1.1.

Capítulo 1

El desafío entonces consiste en lograr altas capacidades volumétricas y gravimétricas en simultáneo con temperaturas de operación menores a 200 °C. El inconveniente es que los materiales con alta capacidad gravimétrica son los hidruros correspondientes a los grupos I y II de la tabla periódica y tienen alta tendencia a poseer fuertes enlaces iónicos o covalentes con hidrógeno. Por ejemplo, los hidruros binarios de litio y magnesio tienen capacidades de hidrógeno de 12,7 y 7,6 %p/p, respectivamente. Sin embargo, estos elementos tienen bajas electronegatividades de Pauling (0,98 y 1,31, respectivamente). Esto significa que se trata de compuestos termodinámicamente muy estables ($\Delta H_f = -90,5$ y $-75,3$ kJmol⁻¹, respectivamente). Los elementos que se encuentran más a la derecha de la tabla periódica tienen electronegatividades más cercanas a las del hidrógeno (2,2) y forman hidruros relativamente estables (por ejemplo el metano, $\Delta H_f = -74,9$ kJmol⁻¹). Los hidruros complejos de boro tienen alta estabilidad, como el LiBH₄ ($\Delta H_f = -190,8$ kJmol⁻¹). Estas entalpías de formación fuertemente negativas se traducen directamente en altas temperaturas de operación para una presión de equilibrio de 1 bar.

Tabla 1.1: Parámetros de almacenamiento establecidos por la DOE [14]

Parámetro de almacenamiento	Unidades	2020	2025
Capacidad gravimétrica	kWh/kg H ₂	1,5	1,8
	kgH ₂ /kg sistema	0,045	0,055
Capacidad volumétrica	kWh/l sistema	1	1,3
	kgH ₂ /l sistema	0,030	0,040
Costo del sistema	USD/kWh	10	9
Vida útil	ciclos	1500	1500
Tiempo de carga/descarga	min	3-5	3-5

En la Figura 1.6 se presentan las capacidades de almacenamiento de hidrógeno de diferentes compuestos. Las investigaciones destinadas a desarrollar sistemas basados en materiales de alta capacidad de almacenamiento en un principio fueron conducidas a acelerar las velocidades de reacción mediante la creación de materiales nanoparticulados o la producción de estructuras con defectos con caminos de difusión más pequeños para aumentar las tasas de difusión. Además

se investigaron gran cantidad de catalizadores que pudieran reducir la energía de activación (E_a) tanto para la hidrogenación como para la deshidrogenación. Sin embargo, estas estrategias solo afectaban la cinética y no la termodinámica.

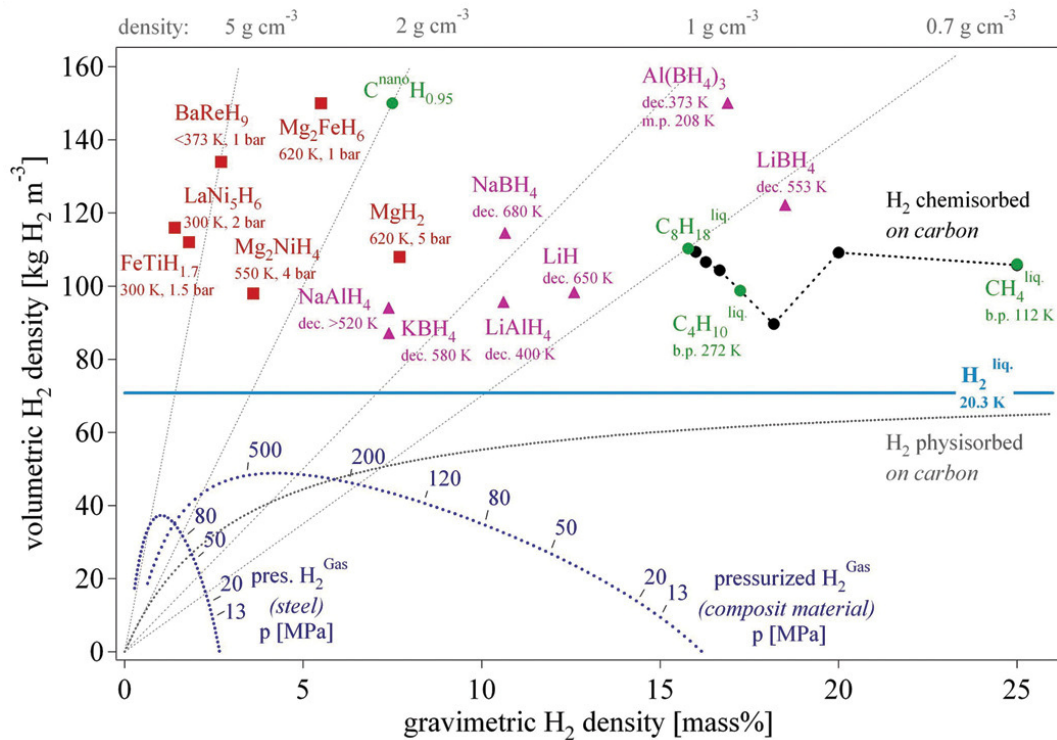


Figura 1.6: Capacidades de almacenamiento de hidrógeno de diferentes compuestos [15].

La desestabilización es una estrategia que comenzó a desarrollarse en los años sesenta impulsada por Reilly y Wiswall. Inicialmente se basó en el concepto de usar aleaciones para hacer que los hidruros sean menos estables termodinámicamente [16]. Uno de los primeros ejemplos consistió en el estudio de Mg_2Ni , el cual pudo ser hidrogenado a Mg_2NiH_4 y a pesar de que se registró una pequeña reducción en su estabilidad termodinámica ($T(1\text{bar})=255\text{ }^\circ\text{C}$), su capacidad gravimétrica se vio fuertemente reducida. Además de la desestabilización para hidruros de una fase, esta estrategia se aplicó a sistemas de almacenamiento de hidrógeno compuestos por más de una fase hidrura, pudiendo tratarse solo de una mezcla física o de un material compuesto. Las múltiples fases pueden reaccionar durante la deshidrogenación, con lo cual no hay una que actúe meramente como catalizador.

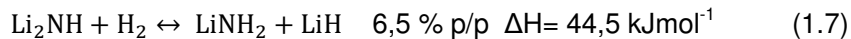
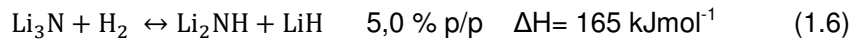
Los hidruros pueden clasificarse en tres categorías principales:

- Hidruros metálicos clásicos: Hidruros elementales (MgH_2 , VH_3 , VH_5), compuestos intermetálicos tipo AB_5 (LaNi_5), AB_2 (ZrFe_2) y AB (FeTi), hidruros amorfos (GdFe_2).
- Hidruros químicos (NH_3 , CH_3OH).
- Hidruros metálicos livianos complejos: Alanatos (LiAlH_4 , NaAlH_4 , KAlH_4 , $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$), borohidruros (LiBH_4 , NaBH_4 , KBH_4 , RbBH_4 , CsBH_4 , $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$, $\text{Al}(\text{BH}_4)_2$, $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$, $\text{Hf}(\text{BH}_4)_4$) y amiduros (LiNH_2 , $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$, $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$).

En las últimas décadas el foco ha sido puesto en los hidruros complejos. Las capacidades tanto gravimétricas como volumétricas de algunos de ellos están representadas en la figura 1.7. Dentro de esta categoría se encuentran los alanatos y borohidruros, los cuales contienen unidades aniónicas complejas con elementos ligeros como Al ($[\text{AlH}_4^-]$) y B ($[\text{BH}_4^-]$), logrando neutralidad de carga a través de enlaces iónicos o parcialmente covalentes con un catión electropositivo, como Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+} . Aunque estos compuestos son interesantes fundamentalmente por sus altas capacidades de almacenamiento, son muy estables termodinámicamente y presentan temperaturas de desorción elevadas. Por otro lado, los nitruros y sus compuestos hidrogenados (imiduros y amiduros) forman la segunda clase de hidruros complejos aunque estrictamente estos materiales no son hidruros.

Los materiales compuestos amiduros - hidruros tienen una forma general $\text{M}(\text{NH}_2)_x$ y $\text{M}'\text{H}_y$, donde M y M' representan a diferentes o iguales metales y x e y corresponden a las valencias de M y M' , respectivamente. Los amiduros han sido sintetizados desde el siglo XVIII para ser utilizados como reactivos en síntesis orgánica. Debido a que a través de su descomposición térmica individual usualmente se libera amoníaco, esta clase de compuestos no había sido considerada como un potencial candidato para el almacenamiento de hidrógeno hasta que, en el año 2002, Chen y colaboradores [17] demostraron que el nitruro de litio (Li_3N), usado hasta el momento como electrodo o en la síntesis de nitruros binarios y terciarios, era capaz de absorber hidrógeno a partir de los 100 °C. Cuando la fase hexagonal de Li_3N fue parcialmente hidrogenada, se identificó imiduro de litio (Li_2NH) y otras fases hidruros (ver reacción 1.6). La hidrogenación completa dio lugar a la formación de amiduro (LiNH_2) de litio e hidruro de litio (LiH) de acuerdo a la reacción 1.7. La primera etapa

de la hidrogenación se llevó a cabo en el rango de temperatura de 170-210 °C con 0,3 MPa de presión de hidrógeno, mientras que la segunda etapa, alrededor de los 255 °C.



Este primer trabajo significó un hito en el estudio de los materiales almacenadores de hidrógeno. El sistema presentado no solo parecía cumplir con los requerimientos en cuanto a la capacidad gravimétrica y volumétrica de los materiales sugerida por el DOE, sino que también se trataba de un nuevo sistema hidruro revolucionario no basado solamente en metales y aleaciones ni dependiente de altas áreas superficiales de no metales para la fisisorción de hidrógeno. Debido a que se requieren temperaturas mayores a 320 °C y presiones del orden de 10^{-5} mbar para desorber el hidrógeno del imiduro y dar lugar al nitruro de litio, se considera que solo la segunda etapa, la cual involucra la conversión amiduro – imiduro, puede ser viable para almacenar hidrógeno de manera reversible a temperaturas menores a 300 °C.

La presentación del sistema almacenador $\text{LiNH}_2\text{-LiH}$ abrió la puerta al desarrollo de nuevos sistemas complejos. Debido a la alta capacidad gravimétrica de borohidruros, alanatos y amiduros, no es sorprendente que muchos sistemas incluyan un hidruro complejo como una de sus fases reactivas y utilicen como segunda fase algún hidruro metálico. A través de la figura 1.7 se presenta una secuencia temporal que intenta mostrar el desarrollo de varios sistemas, teniendo en cuenta su reversibilidad, contenido de hidrógeno y temperatura de comienzo de la deshidrogenación. Los años representados deben entenderse como el correspondiente al comienzo del estudio de cada material.

Las entalpías de deshidrogenación pueden ser muy endotérmicas ($\text{Li}_2\text{NH-LiH}$ [18]) o muy exotérmicas ($2\text{LiNH}_2\text{-LiBH}_4$ [19]), lo cual pone en evidencia que las variaciones composicionales introducidas tienen un efecto claro sobre la termodinámica. Entre ellos, la mayoría de los materiales compuestos amiduro - hidruro metálico exhiben una deshidrogenación endotérmica con reversibilidad parcial o total. La potencialidad de los sistemas $\text{LiNH}_2\text{-xLiH}$ y $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-xLiH}$ resulta evidente y por ello, son los más estudiados en la actualidad.

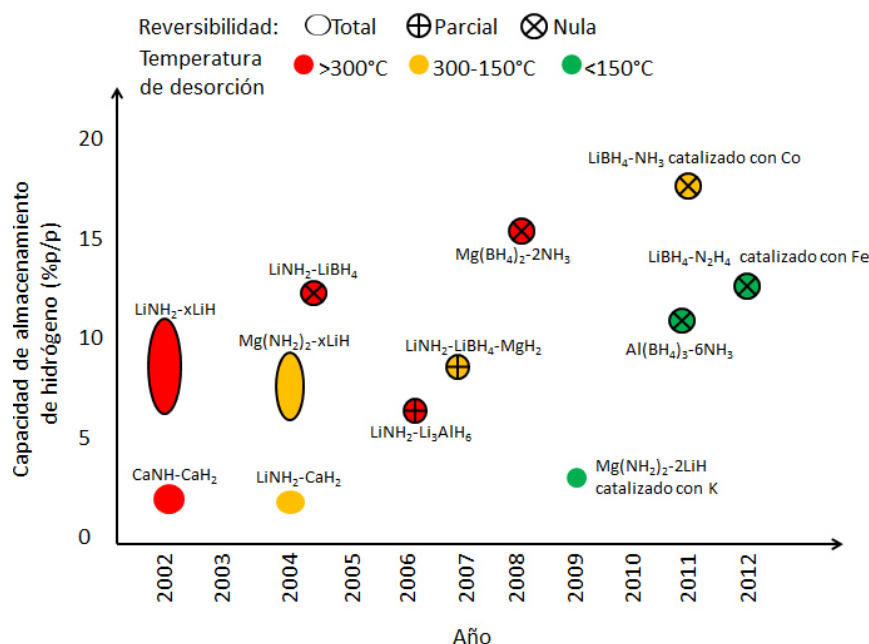


Figura 1.7: Secuencia temporal del desarrollo de materiales compuestos.

Dentro del grupo de sistemas con reversibilidad, la reducción de la cantidad de amoníaco emitida y la disminución de la temperatura de operación son los desafíos más importantes para el desarrollo de los sistemas almacenadores empleando amiduros.

1.4 Objetivos de esta Tesis

A través de la presente Tesis se buscó avanzar en el desarrollo de materiales para almacenamiento de hidrógeno del tipo amiduro-hidruro, estudiar los aspectos de la cinética de absorción y desorción y de la termodinámica de los sistemas optimizados como también su degradación y/o estabilidad luego de someter el material a sucesivos ciclos con hidrógeno. El objetivo general es desarrollar un material para ser empleado en aplicaciones de almacenamiento como parte de un sistema integral asociado al empleo de hidrógeno como vector de energía.

Para ello se plantearon los siguientes objetivos particulares:

Sistema Li-N-H: estudio del material compuesto $\text{LiNH}_2\text{-LiH}$

1. Preparación del material compuesto $\text{LiNH}_2\text{-LiH}$ por molienda mecánica buscando optimizar el contacto entre las fases y minimizar la pérdida de $\text{NH}_3(\text{g})$ del sistema a fin de obtener una matriz sólida con características microestructurales mejoradas para la reacción con hidrógeno.
2. Empleo de aditivos (CaH_2 , MgH_2 , TiH_2) para reducir la temperatura de deshidrogenación y modificar la cinética y/o termodinámica.
3. Caracterización química, térmica, morfológica, estructural y microestructural de las matrices sólidas obtenidas en diferentes momentos del proceso de deshidrogenación.
4. Análisis de las propiedades tecnológicas de la matriz sólida optimizada para su empleo en aplicaciones de almacenamiento de hidrógeno. Estudio de la cinética y termodinámica de las reacciones de absorción/desorción de hidrógeno, determinación de la capacidad de almacenamiento y la degradación bajo ciclado.
5. Propuesta de camino de reacción.

Sistema Li-N-Mg-H: Estudio del material compuesto $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$

6. Preparación del material compuesto $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ por molienda mecánica, empleando LiBH_4 como aditivo.
7. Caracterización química, térmica, morfológica, estructural y microestructural del material en distintos puntos del proceso de deshidrogenación. Análisis de su comportamiento durante el ciclado en hidrógeno.
8. Interpretación de los procesos controlantes de la velocidad de reacción: estudio de la cinética de deshidrogenación y modelado matemático.
9. Análisis de las propiedades de almacenamiento de H_2 del conductor iónico $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$. Efecto de LiH y aditivos.

Capítulo 1

10. Evaluación de la factibilidad de empleo del hidruro complejo obtenido para almacenamiento de hidrógeno: análisis tecnológico y económico.

Capítulo 2

Técnicas experimentales

En este capítulo se describirá el proceso de preparación de las muestras, los reactivos utilizados y los cuidados en su manipulación. Además se presentarán las principales técnicas empleadas para caracterizar la cinética y la termodinámica de los materiales formadores de hidruros como también aquellas técnicas seleccionadas para realizar la caracterización estructural y microestructural.

2.1 Preparación de muestras

2.1.1 Materiales de partida

Para el proceso de preparación de materiales compuestos y/o la síntesis de hidruros se emplearon reactivos químicos comerciales, no purificados previamente a su uso. En todos los casos, el material se utilizó en polvo, con tamaños de partícula

entre 1 y 500 μm . En la tabla 2.1 se presenta la información correspondiente a cada reactivo y a los gases utilizados.

Tabla 2.1: Reactivos y gases

Reactivo	Fórmula química	Firma comercial	Pureza (%)
Amiduro de litio	LiNH_2	Aldrich	95
Hidruro de litio	LiH	Fluka	95
Hidruro de titanio	TiH_2	Aldrich	98
Hidruro de calcio	CaH_2	Merck	95
Hidruro de magnesio	MgH_2	Aldrich	98
Borohidruro de litio	LiBH_4	Aldrich	90
Óxido de níquel	NiO	Atomergic Chemicals Co.	98
Óxido de cobalto	Co_2O_3	Producido por oxidación de Co metálico (Aldrich)	99
Hidrógeno	H_2	Linde	99,999
Argón	Ar	Linde	99,999

Debe señalarse que los reactivos utilizados son especies altamente reactivas tanto con el oxígeno como con el agua de la atmósfera. Por un lado, la reacción del material con aire produce un deterioro de la muestra, afectando los posteriores estudios de sus propiedades como almacenador de hidrógeno. En este tipo de materiales es posible detectar una pequeña cantidad de impurezas de los reactivos de partida (presencia de óxidos e hidróxidos de metales). Por otro lado, cuando el tamaño de partícula es reducido ($<10\mu\text{m}$), la exposición brusca y directa al aire genera reacciones violentas y estos materiales pueden incendiarse espontáneamente (materiales pirofóricos). Por ambos motivos, toda la manipulación de los reactivos y las muestras preparadas se realizó en caja de guantes MBraun UNILAB del Departamento Físicoquímica de Materiales. La misma cuenta con un sistema de circulación de gases continuo y trampas de gases, y permite trabajar en una atmósfera controlada de argón, con concentraciones de O_2 y H_2O inferiores a 5 ppm y 1 ppm, respectivamente. En la descripción de cada técnica empleada para

caracterizar y medir el comportamiento de los materiales sintetizados, se explicará el método o dispositivo empleado para evitar su oxidación o hidrolización.

2.1.2 Molienda mecánica

La molienda mecánica (MM) es un proceso a través del cual un material, usualmente en polvo, es sometido a esfuerzos de corte y/o compresión por colisiones en un molino, de las bolas con el material y del material contra las paredes, dando lugar a fenómenos de naturaleza mecánica y fisicoquímica sobre el material. En función de la energía de impacto que el molino puede darle al material, los mismos se clasifican en molinos de baja, media y alta energía. Se trata de una operación unitaria, la cual tiene como ventaja su simpleza y puede ser aplicada fácilmente a escala industrial.

Esta técnica puede ser empleada con diferentes propósitos:

- 1) Reducción de tamaño de partícula y/o de aglomerados: el aumento del área superficial influye en la reactividad de la muestra frente a una fase gaseosa.
- 2) Buen mezclado y dispersión de los componentes, logrando la homogeneización de la muestra.
- 3) Hidruración (molienda mecánica reactiva).
- 4) Formación de aleaciones homogéneas e intermetálicos a temperaturas bajas por la acción de dos fenómenos en competencia: la soldadura en frío y la fractura, siendo el proceso de formación de aleaciones muy diferente respecto a los procesos metalúrgicos tradicionales.

En este trabajo, la molienda no fue utilizada para la síntesis de fases hidruras ni de aleaciones, sino que se empleó para lograr una buena mezcla física de los componentes.

En esta Tesis la preparación de todas las muestras fue realizada por molienda mecánica en un molino de bolas de energía media tipo planetario Fritsch Pulverisette P6 perteneciente al Departamento Fisicoquímica de Materiales. Su funcionamiento se basa en la combinación de dos movimientos: la cámara de molienda rota sobre el eje central del molino y también sobre su propio eje en sentido opuesto. Como la cámara de molienda y el disco que la soporta giran en direcciones opuestas, las fuerzas

centrífugas generadas resultan en un mecanismo mixto. Por un lado, las bolas generan un esfuerzo de corte sobre el material cuando la fuerza centrífuga las hace mover pegadas a las paredes de la cámara. Por otro lado, cuando las bolas se despegan de la pared, generan molienda por impacto.

En la figura 2.1 se muestra el molino empleado (A), la cámara de molienda empleada (B) y el mecanismo de molienda (C).

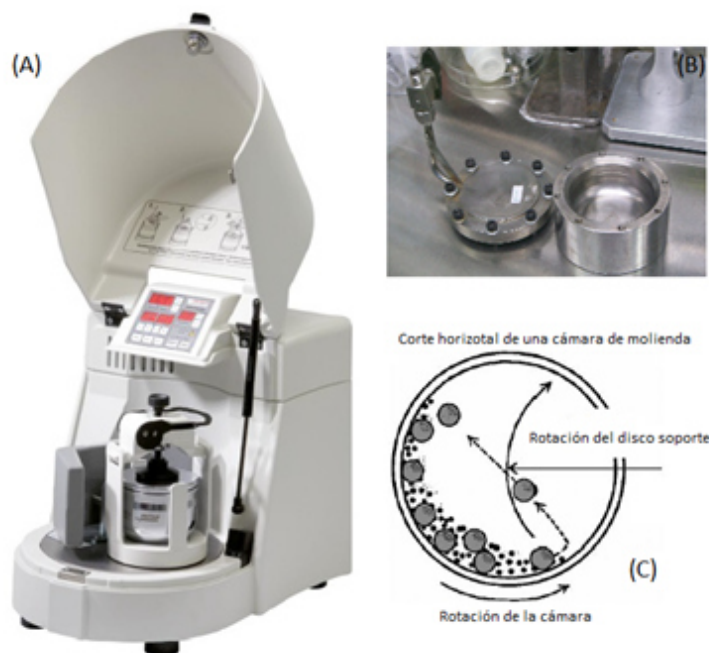


Figura 2.1: Molino planetario Fritsch Pulverisette P6 (A), cámara de molienda (B) y mecanismo de molienda (C).

La cámara de molienda utilizada en esta Tesis fue diseñada por el grupo de trabajo. Es de acero inoxidable de 80 cm³ de capacidad y posee un cierre con O-ring resultando hermética. La misma puede ser armada dentro de la caja de guantes para prevenir el contacto de la muestra con el aire. La conexión en su tapa permite la remoción de la atmósfera de la cámara mediante la purga de gases con argón en una línea de carga / descarga previo a su reingreso a la caja de guantes. Se utilizaron cinco bolas de acero inoxidable, de 14,5 mm de diámetro, siendo la relación de entre la masa de bola a masa de muestra de 53:1. En todos los casos, la molienda se realizó en atmósfera inerte de argón. Ciertas condiciones específicas de síntesis de

las muestras, así como también el nombre asignado a cada una de ellas, se indicarán en cada capítulo.

2.2 Técnicas para el estudio de la cinética y termodinámica

2.2.1 Equipo tipo Sieverts

La interacción entre los sistemas con hidruros complejos y el hidrógeno puede estudiarse empleando equipos específicos destinados a este fin. Para poder predecir su comportamiento y factibilidad de uso en una aplicación práctica, se requiere conocer sus propiedades cinéticas y termodinámicas: velocidades de hidruración y deshidruración, reversibilidad de dichos procesos o reacciones, capacidad de almacenamiento, condiciones de presión y temperatura a las cuales el material interacciona con el hidrógeno y los gradientes térmicos resultantes del calor intercambiado con el medio durante la reacción.

Este tipo de mediciones son llevadas a cabo mediante la aplicación de la técnica volumétrica desarrollada por Sieverts (ver figura 2.2), con la cual pueden realizarse mediciones volumétricas de equilibrio (isotermas de presión – composición) y de cinética de reacción. En la técnica Sieverts, se llena un volumen de referencia calibrado (V_a) con gas a una presión (P_a) y temperatura determinada (T_a), datos con los cuales es posible calcular la cantidad de moles de hidrógeno presentes. Luego ese volumen se pone en contacto con otro volumen conocido (V_r), que aloja a una muestra de cierto volumen (V_m) a determinada temperatura (T_r). Si no existiera reacción entre el gas y la muestra, al realizar la expansión, la nueva presión del sistema (P_i) podría calcularse como:

$$P_i = \left[\frac{P_a V_a}{T_a} + \frac{P_r (V_r - V_m)}{T_r} \right] / \left[\frac{V_r}{T_a} + \frac{(V_r - V_m)}{T_r} \right] \quad (2.1)$$

Si la muestra reaccionara con el gas, parte del hidrógeno sería absorbido. Entonces, se registraría una variación de la presión del sistema ya que la presión final de equilibrio (P_f) sería diferente a P_i : $P_f < P_i$ si la muestra absorbe hidrógeno y $P_f > P_i$ si la muestra lo libera. El balance de moles resulta:

$$n_m(t) = n_m(0) + n_g(0) - n_g(t) \quad (2.2)$$

siendo $n_m(t)$ los moles absorbidos por la muestra a un tiempo t , $n_m(0)$ los moles de hidrógeno iniciales en el material, $n_g(0)$ y $n_g(t)$ los moles en la fase gaseosa al inicio y a un tiempo t , respectivamente.

Los moles de hidrógeno absorbidos o desorbidos se calculan a partir de la variación de la presión del gas en el sistema (P_r), aplicando la ley de los gases ideales y factores de compresibilidad del hidrógeno. Debido a que parte del sistema se encuentra a temperatura ambiente y parte a la temperatura del reactor, se consideran ambas contribuciones y la expresión resulta:

$$\Delta n_m = \frac{(P_f - P_i)}{R} \left(\frac{V_a}{Z_a T_a} + \frac{V_r - V_m}{Z_r T_r} \right) \quad (2.3)$$

siendo Δn_m lo moles absorbidos por la muestra y R la constante de gases ideales.

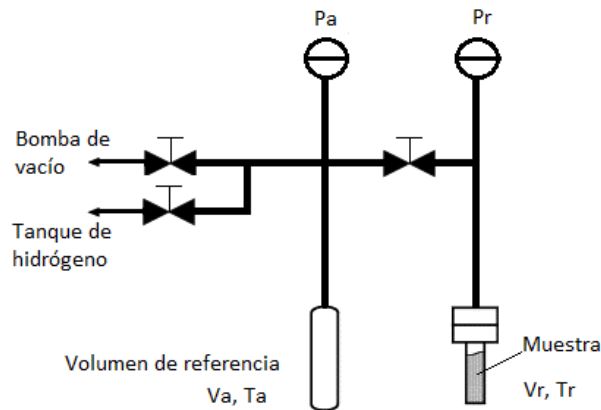


Figura 2.2: Esquema de reactor volumétrico Sieverts estándar.

Los equipos volumétricos que funcionan bajo este principio tienen limitaciones importantes relacionadas con el control de la velocidad con la que se introduce o extrae hidrógeno al reactor que contiene la muestra y la posibilidad de realizar mediciones a presión constante. Esto se ve traducido en problemas prácticos. Durante una desorción, si la cantidad de hidrógeno liberada es muy grande respecto al volumen libre, la presión del sistema puede incrementarse, afectando la velocidad de desorción ya que la misma ocurrirá con una contra presión variable, o incluso hasta llegar a su presión de equilibrio y frenar la reacción. Por otro lado, durante las

absorciones, puede ocurrir que la presión del sistema baje hasta la presión de equilibrio, también deteniendo la reacción. Para superar estos aspectos negativos es recomendable trabajar con un equipo tipo Sieverts modificado mediante la incorporación de dispositivos que permitan el control de la presión del sistema.

El Departamento de Físicoquímica de Materiales ha desarrollado, instalado y puesto en funcionamiento un equipo tipo Sieverts que permite realizar mediciones en un rango de presiones entre 1 y 70 atm a temperaturas entre 50 y 550 °C. Además, emplea controladores de flujo a través de los cuales se ingresa o extrae hidrógeno en cantidades precisas y continuas con un caudal máximo de 20 sccm (en inglés, standard cubic centimeters per minute), sin saltos discretos, permitiendo mantener la presión constante dentro de cierto rango durante toda la medición. El balance molar se modifica con el agregado de un término extra en el que ϕ representa el flujo de hidrógeno que entra o sale del sistema:

$$n_m(t) = n_m(0) + n_g(0) - n_g(t) \pm \int_0^t \phi \, dt \quad (2.4)$$

Un esquema simplificado de este equipo es presentado en la figura 2.3. El llenado y cerrado del reactor se realiza dentro de caja de guantes. Para ello se emplea un portamuestras cilíndrico de acero inoxidable de 18,4 mm de diámetro y 13,0 mm de altura, hueco con una tapa del mismo material. El mismo se coloca dentro de un reactor desmontable de cierre hermético, provisto de un O-ring. Al sacarlo de la caja, se lo acopla al equipo volumétrico y se hacen purgas para modificar la atmósfera de aquellos tramos no aislados que estuvieron en contacto con aire. Luego de la tercera purga es posible abrir la válvula que permite poner en contacto el reactor con el resto del equipo. Para cada medición se debe calcular el volumen ocupado por la muestra realizando expansiones contra un volumen conocido a temperatura ambiente. El listado completo de los componentes del equipo, así como también los volúmenes de cada elemento se encuentran detallados en la Tesis doctoral de Julián Puszkil [20].

El volumen y la masa de la muestra son parámetros necesarios a ingresar para que el software del equipo realice los cálculos de balance de masas. En todas las mediciones volumétricas se utilizó una masa de muestra de 150 mg. El reactor

luego se introduce a un horno eléctrico. La temperatura fijada es medida con una termocupla unida al reactor.

El equipo cuenta con dos transductores de presión para distintos rangos de presiones de trabajo. Además, la existencia de controladores de flujo permite controlar el caudal de hidrógeno ingresado (rama de absorción) o liberado (rama de desorción) por y hacia la muestra a fin de mantener la presión del sistema dentro de cotas predeterminadas. El equipo está conectado a una bomba de vacío mecánica.

Los controles de la medición, la adquisición de los datos y los cálculos se realizan a través de un software programado en Visual Basic que permite realizar mediciones de forma automatizada. Los programas fueron desarrollados en el Departamento Físicoquímica de Materiales.

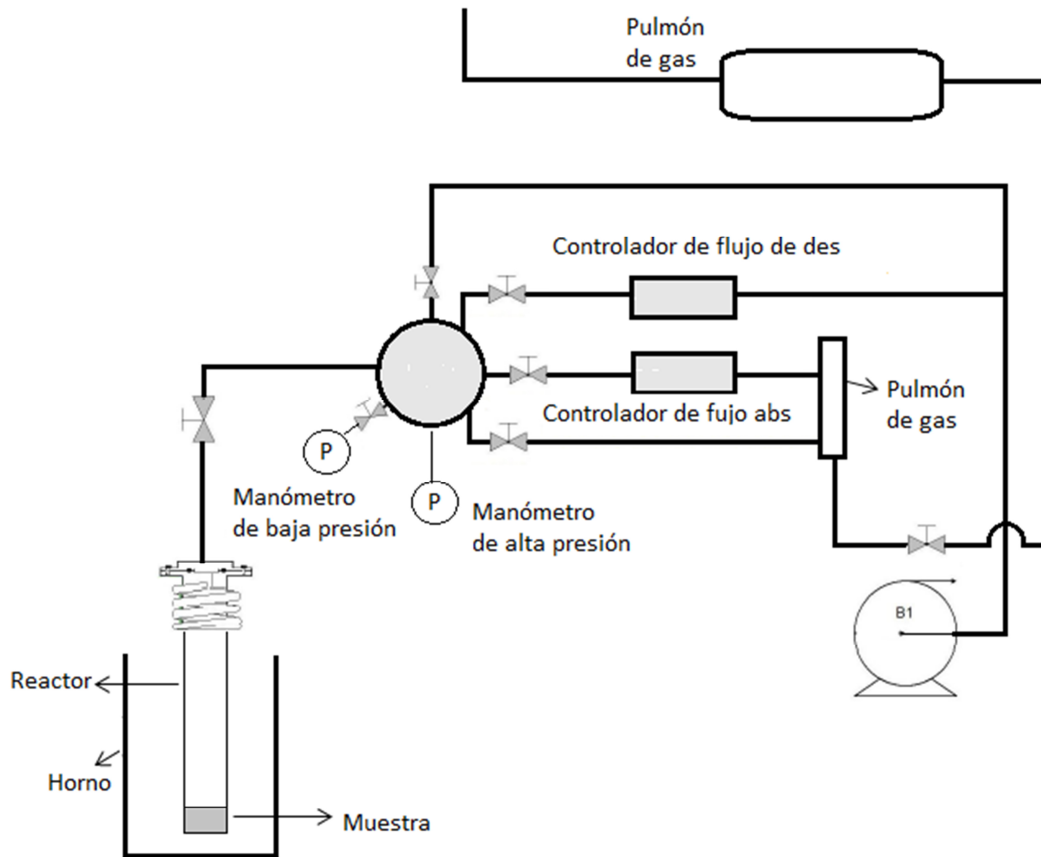


Figura 2.3: Esquema del equipo volumétrico diseñado por el Departamento Físicoquímica de Materiales.

2.2.1.1 Mediciones cinéticas

Este tipo de mediciones permite evaluar las velocidades de deshidruración e hidruración del material a la presión de operación seleccionada, así como también la capacidad de almacenamiento reversible de hidrógeno del sistema.

La muestra preparada, al colocarla en el reactor, se encuentra en su forma hidrogenada. El calentamiento se realiza a una presión de hidrógeno que debe ser mayor a la presión de equilibrio del sistema para evitar la descomposición de la fase hidruro. Una vez alcanzada la temperatura de operación, se espera media hora para asegurar la homogeneización dentro del reactor. La deshidrogenación se inicia cuando la muestra se expone a una presión baja (~50 kPa). Para las desorciones siempre se trabajó con controlador de flujo para asegurar una presión de desorción constante. Con la rama de desorción que contiene el controlador de flujo abierta, se inicia la adquisición de datos. En los instantes iniciales la presión aumenta y entonces, el controlador se activa para evacuar hidrógeno y mantener la presión de trabajo elegida. De manera análoga, también se realizaron desorciones no isotérmicas desde temperatura ambiente hasta una temperatura seleccionada frente a una contra presión de hidrógeno de 50 kPa.

Durante el ciclado en hidrógeno de una muestra, la desorción es seguida por una absorción. En este caso, se usó el equipo de manera tradicional sin incluir controlador de flujo debido a que la caída de presión no es significativa. La muestra que se encuentra a una presión baja (50 kPa) es expuesta a una presión de 6000 kPa y se adquieren los datos. El tiempo de medición seleccionado depende de cada muestra. Se considera que la medición está finalizada cuando prácticamente no varía el contenido de hidrógeno en la muestra.

El error relativo en la determinación del contenido de hidrógeno de las muestras fue analizado en detalle en la Tesis Doctoral de Julián Puszkiel (apéndice VII.4), la cual presenta una deducción detallada de las ecuaciones que permiten estimar el error en las mediciones de desorción y absorción realizadas con este equipo volumétrico tipo Sieverts modificado. Según estos cálculos las cinéticas de desorción y absorción presentan un error del 10% [20].

2.2.1.2 Mediciones de isotermas de presión - composición

La medición de estas isotermas permite determinar la presión de equilibrio del sistema y su capacidad de almacenamiento a determinada temperatura. Al igual que para las mediciones de cinética, se realiza el calentamiento con presión de hidrógeno y se espera para asegurar la homogeneización. La medición de las isotermas de presión - composición siempre fue realizada incluyendo los controladores de flujo. Pequeñas cantidades de hidrógeno son introducidas o extraídas de la muestra (según sea una isoterma de absorción o desorción). Para determinar si el estado de equilibrio (entre la cantidad de hidrógeno dentro de la muestra y el que se encuentra en la fase gaseosa) fue alcanzado, se emplean dos criterios. Por un lado, se compara el valor de la derivada temporal de la presión respecto a un valor prefijado. Si es menor, se considera que en esas condiciones de presión y temperatura la muestra no interacciona con el hidrógeno. El segundo criterio implica el cumplimiento de un tiempo máximo prefijado. Cuando se cumple alguno de estos dos criterios, el programa pasa al próximo punto de la medición. Finalmente se obtiene una curva con los valores de presión de equilibrio de cada punto en función de la cantidad de hidrógeno absorbido a desorbido por la muestra.

2.2.2 Termogravimetría

La termogravimetría (en inglés, Termogravimetric Analyses o TGA) es un método de análisis térmico mediante el cual se miden los cambios de masa de una muestra al someterla a variaciones de temperatura en una atmósfera controlada. El programa térmico puede buscar mantener la temperatura constante, calentarla a velocidad constante, enfriarla o combinaciones de ellos. Esta técnica puede dar información acerca de la ocurrencia de ciertos fenómenos físicos, así como también de procesos químicos, entre los que se pueden nombrar descomposiciones, sublimaciones, reducciones, desorciones y absorciones. Sus aplicaciones son variadas e incluyen estudios composicionales, estudios de descomposición y estabilidad térmica, determinación de purezas, determinación del contenido de humedad, materia volátil y cenizas, estudio de gasificación de muestras carbonosas y estudios cinéticos.

Las mediciones se realizaron en una balanza TGA-HP50 de TA Instruments del Departamento de Fisicoquímica de Materiales. Entre 15 y 80 °C, este equipo controla la temperatura de la muestra con un baño térmico y por encima, se habilita la utilización de un horno. El cambio de masa de las muestras se analizó realizando rampas de calentamiento de 5 °Cmin⁻¹ desde temperatura ambiente hasta 400 °C utilizando flujo de gas helio. Se emplearon las mismas cápsulas de aluminio que para las mediciones de DSC, las cuales fueron cerradas con prensa dentro de caja de guantes. Debido a la sensibilidad de esta técnica respecto a la masa inicial pesada, es necesario que las mismas sean lo más grandes posibles. Esto permite minimizar la principal fuente de error. Para el caso de los materiales estudiados en esta Tesis, se utilizan masas en el rango de 10 a 15 mg. Su resolución es de 0,1 mg.

2.2.3 Calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría de barrido diferencial (en inglés, Differential Scanning Calorimetry o DSC) es una técnica termoanalítica en la que se estudia el comportamiento térmico de una muestra a través de la medición de la diferencia de temperatura entre una muestra y una referencia cuando ambas son sometidas a un calentamiento o enfriamiento programado en una atmósfera controlada. Durante la medición, la muestra y la referencia se colocan en cápsulas metálicas sobre bases individuales, las cuales contienen una termocupla y un calentador. Cuando ambas son calentadas con una rampa conocida, el aumento de temperatura registrado es el mismo a menos que ocurra algún evento térmico por el cual la muestra absorba o libere calor. En cuanto al resultado de la medición, se obtiene un gráfico que, en la ordenada, muestra la cantidad de energía que es necesario extraer o suministrar a la muestra para mantener una diferencia de temperatura nula respecto a la referencia y, en las abscisas, temperatura o tiempo. El área de un pico (área debajo de la curva considerando una línea de base), es proporcional al flujo de calor (Q) absorbido o liberado según el proceso sea endotérmico o exotérmico:

$$\text{Área} \propto \Delta H \cdot m \cdot K \quad (2.5)$$

siendo ΔH la variación de entalpía (Jmol⁻¹), K la constante de calibración del equipo, y m la masa (g).

Esta técnica de medición permite detectar transiciones físicas endotérmicas y exotérmicas (transformaciones de fase, transición vítrea, cambios de estado, oxidación, descomposición, etc). En el caso de los materiales almacenadores de hidrógeno, esta técnica permite estudiar la temperatura de inicio de la liberación de este gas, es decir determinar la temperatura mínima a la cual es posible que el proceso comience. Los eventos térmicos pueden caracterizarse a través de su temperatura de inicio, del máximo y de finalización.

Además, realizando mediciones empleando distintas rampas de calentamiento, esta técnica permite calcular la energía de activación (E_a) a partir de la aplicación del método de Kissinger [21]. El mismo puede ser aplicado a reacciones simples de descomposición (sólido \rightarrow sólido + gas) de cualquier orden. A pesar de que ciertos parámetros como el tamaño de partícula, su dilución y la presión pueden influir, se ha demostrado que el factor dominante que controla la forma y la posición del pico es la naturaleza de la reacción. En general, es aplicable a descomposiciones que responden a un único mecanismo de reacción y que dicho control no varía con el avance de la misma, es decir, que existe una etapa controlante definida. Como puede observarse en la ecuación (2.6), graficando la dependencia de (β/T_m^2) en función de $(1/T_m)$ se obtiene la E_a a partir del valor de la pendiente:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{A R}{E_a}\right) - \frac{E_a}{R T_m} \quad (2.6)$$

donde T_m es la temperatura del máximo del pico, β es la velocidad de calentamiento, A es el factor pre-exponencial y R es la constante de los gases.

Se utilizó un equipo TA Instruments 2910 Calorimeter que pertenece a la Gerencia de Investigación Aplicada y a la Gerencia de Física. Las muestras (entre 5 – 10 mg) se prepararon en caja de guantes en atmósfera de Ar. Se utilizaron cápsulas de aluminio de 7 mm de diámetro cuyas tapas fueron cerradas con prensa a presión. Si bien estas cápsulas no son herméticas, el equipo está conectado a una línea de argón que permite trabajar con un flujo constante de este gas inerte.

La muestra de referencia utilizada consistió de una cápsula vacía. Como procedimiento estándar, a fin de limpiar el recinto del equipo donde se ubican la muestra y la referencia y homogenizar su temperatura, previo a una medición se deja circular argón sobre las cápsulas durante 15 minutos. En la Figura 2.4 se presenta un

esquema del recinto dónde se alojan la muestra y la referencia. Todas las mediciones se realizaron bajo flujo de argón de 120 mlmin^{-1} y la rampa de temperatura empleada fue de $5 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ a menos que se indique otra.

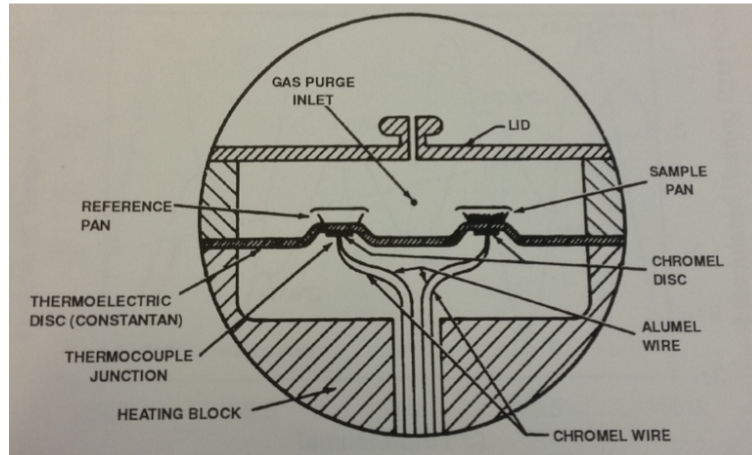


Figura 2.4: Diagrama del recinto del DSC que aloja muestra y referencia.

2.3 Técnicas de caracterización estructural y microestructural

2.3.1 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (en inglés X-Ray Diffraction o XRD) es un fenómeno físico que se produce cuando un haz de rayos X de una determinada longitud de onda interactúa con un sólido cristalino. Se basa en la dispersión coherente del haz por parte de la materia y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase en determinadas direcciones del espacio. En la difracción de rayos X se registra la intensidad de la onda difractada en función del ángulo entre el haz incidente y el haz difractado. La interferencia constructiva se produce cuando se satisface la Ley de Bragg:

$$n \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.7)$$

siendo n un número entero, λ la longitud de onda del haz incidente, θ el ángulo de difracción y d_{hkl} el espaciado entre planos cristalinos de índices (hkl) . Si la orientación de los granos es al azar, siempre habrá un número de cristalitas orientadas de manera que algún conjunto de planos cristalinos satisfaga la ley de Bragg.

Capítulo 2

La comparación del difractograma obtenido con patrones disponibles en bases de datos, permite la identificación de las fases presentes. También es posible establecer el sistema cristalino de un sólido no identificado. Además, permite cuantificar las fases presentes, así como también calcular los parámetros de celda y tamaños de grano. Debido a que el ancho de un pico de difracción depende de los efectos instrumentales, el tamaño del grano o de la cristalita y las deformaciones no uniformes, es posible determinar el tamaño de grano y las deformaciones de la red a partir de su análisis.

Para realizar los estudios de difracción de rayos X que se presentan en esta Tesis se utilizó el equipo PANalytical Empyrean perteneciente a la Gerencia de Investigación Aplicada, a cargo del Departamento Caracterización de Materiales. Posee un tubo de Cu como generador de rayos, con una longitud de onda correspondiente a la transición K_{α} ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) y monocromador de berilio. Los patrones de difracción se midieron con un paso de $0,02^{\circ}$.

Las muestras siempre fueron preparadas en caja de guantes y colocadas en una celda hermética con ventana de mylar, tal como se observa en la figura 2.5, diseñada por el Departamento de Fisicoquímica de Materiales.



Figura 2.5: Celda para medición de XRD.

A algunos de los difractogramas de XRD obtenidos se les aplicó el método de Rietveld [22] para determinar las fases presentes y la cantidad relativa de las mismas. Para realizar los refinamientos, se utilizaron dos programas de uso libre: Fullprof [23] y Maud [24].

2.3.2 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (en inglés Fourier Transform Infrared Spectroscopy o FTIR) es una de las técnicas más populares en la física de estado sólido y resulta útil para obtener información acerca de los enlaces químicos y la estructura molecular de los materiales. Se basa en que los enlaces entre átomos tienen una frecuencia de vibración característica. Cuando esta frecuencia coincide con la frecuencia de la radiación infrarroja (0,7 a 1000 μm) a la cual el material es expuesto, los enlaces químicos absorben energía. Durante el experimento, parte de la radiación infrarroja que se hace incidir sobre la muestra es absorbida (espectroscopía de absorción) y parte pasa a través de la misma (espectroscopía de transmisión). Para que este fenómeno pueda ser medido, es necesario que la molécula tenga momento dipolar y que el mismo cambie durante su vibración. La frecuencia de vibración de un enlace depende de los átomos que lo componen pero además depende fuertemente del entorno químico y por ello la técnica permite diferenciar entre mismos enlaces de fases diferentes. El espectro obtenido (de absorción o transmisión) es comparado con patrones de referencia que indican las posiciones de las bandas para un enlace determinado. La utilidad de la técnica reside en su sensibilidad y en que permite la identificación de enlaces entre elementos livianos, indetectables por difracción de rayos X.

Los espectros presentados en esta Tesis fueron medidos utilizando un equipo Perkin Elmer modelo Spectrum 400, perteneciente al Departamento de Físicoquímica de Materiales (fig. 2.6 A). Las muestras fueron preparadas en caja de guantes. En el caso de las muestras en estado sólido, el polvo se mezcló con bromuro de potasio (KBr) a fin de diluirlo y evitar la saturación en la medición. La mezcla fue compactada en forma de pastilla, la cual queda ubicada en la perforación central de un anillo de acero. El mismo se coloca en una celda hermética especialmente diseñada con ventanas de KBr y un O-ring de cada lado para el cierre, de modo de prevenir la contaminación con aire (fig. 2.6 B). La medición de espectros en fase gaseosa se realizó utilizando una celda para gases con ventanas de KBr provista de una válvula de alto vacío (fig. 2.6 C). En ambos casos se midió el *background* con las celdas vacías (misma configuración pero sin muestra). Ambas celdas fueron construidas por el Taller de Servicios de Ingeniería y del Taller de Vitroplastía del CAB a partir de la

adaptación de ciertos diseños comerciales, como parte de la Tesis doctoral de Luisa Fernández Albanesi [25].



Figura 2.6: Equipo Perkin Elmer Spectrum 400 (A), celda de pastilla para medición de FTIR (B), celda de gases para medición de FTIR (C).

2.3.3 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (en inglés Scanning Electron Microscopy o SEM) es una técnica de microscopía electrónica capaz de producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra permitiendo su caracterización en el rango de escala de nanómetros a micrómetros, basándose en las interacciones electrón-materia.

En un microscopio electrónico el haz de electrones es generado a partir de un filamento caliente. Estos electrones son, primero, acelerados por un campo eléctrico en la columna del mismo y, segundo, colimados por la acción de lentes electromagnéticas. Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen diferentes interacciones entre los electrones del haz y los átomos de la muestra: electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones retrodispersados difractados, fotones, luz visible y calor.

Los electrones secundarios son utilizados para obtener imágenes que representan la morfología y topografía de la muestra estudiada. Por otro lado, los electrones retrodispersados sirven para estudiar la composición de muestras de varias fases ya que como el número atómico define el contraste, los elementos más pesados se ven más brillantes. Como consecuencia de la irradiación de la muestra con electrones, durante el proceso de desexcitación se emiten rayos X de energía característica. Su detección brinda la posibilidad de realizar el análisis de espectroscopía dispersiva en energía de rayos X (EDS). Esta técnica permite la cuantificación de los elementos químicos específicos, incluyendo la determinación de la composición química de un material en una zona de pocos micrones y la creación de mapas composicionales en zonas más amplias.

Las imágenes que se presentan en esta Tesis se realizaron utilizando el Microscopio electrónico FEI Nova Nano SEM 230 de la Gerencia de Investigación Aplicada, a cargo del Departamento de Caracterización de Materiales. Este equipo de alta resolución emplea un cañón de emisión de campo tipo Schottky con una resolución máxima de 1nm a 15 kV. Cuenta con un detector de electrones secundarios Everhard-Thornley, un detector de electrones secundarios de bajo vacío, un detector de electrones secundarios de bajo vacío y alta resolución para muestras poco conductoras, un detector de electrones retrodispersados y un detector de electrones secundarios in-lens con tensión de grilla variable.

La preparación de las muestras se realizó en caja de guantes esparciendo el polvo sobre un portamuestras con una cinta adhesiva conductora, el cual fue sacado y conservado dentro de un frasco hermético hasta el momento de comenzar a medir. Debido a su poca conductividad, las muestras fueron recubiertas con una capa de oro.

2.3.4 Resonancia magnética nuclear

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (en inglés Nuclear Magnetic Resonance o NMR) es una técnica empleada principalmente en la determinación de estructuras moleculares y resulta especialmente útil en la exploración de entornos atómicos. Esta técnica puede ser empleada solo en los casos de núcleos con momento magnético distinto de cero. Algunos núcleos atómicos sometidos a un campo magnético externo absorben radiación

electromagnética en la región de las frecuencias de radio o radiofrecuencias. Como la frecuencia de esta absorción depende del entorno de estos núcleos debido a que son apantallados por diferentes grupos de electrones, esta información puede ser empleada para determinar la estructura de la molécula en donde éstos se encuentran. Núcleos con número másico y atómico par no cumplen esta condición (como el ^{12}C , ^{16}O , ^{32}S). ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{19}F y ^{15}N son núcleos importantes en el campo de la química orgánica, aunque los núcleos ^7Li , ^{11}B , ^{27}Al , ^{29}Si , ^{77}Se , ^{117}Sn , ^{195}Pt , ^{199}Hg , ^{207}Pb son de interés en otras áreas. Los núcleos de número cuántico de espín nuclear igual a $\frac{1}{2}$, que carecen de un momento cuadrupolar eléctrico, son preferidos debido a que no producen ensanchamiento de las señales de NMR. También es mejor que el isótopo sea abundante en la naturaleza, ya que la intensidad de la señal depende de la concentración de esos núcleos activos. Cada conjunto de núcleos específicos da origen a una única señal de NMR. Las frecuencias de NMR son reportadas como desplazamientos químicos (en inglés, chemical shifts) respecto a compuestos de referencia. En el caso de muestras sólidas, el ensanchamiento de los picos puede evitarse si se emplea la técnica de rotación en el ángulo mágico (en inglés, Magic Angle Spinning o MAS-NMR). La rotación ultrarrápida permitió incrementar la resolución de los espectros varios órdenes de magnitud debido a que se promedian las interacciones spin-spin.

Las mediciones presentadas en esta Tesis fueron realizadas en el Departamento de Energía y Medioambiente del Pacific Northwest National Laboratory operado por Battelle para el departamento de Energía de Estados Unidos. La muestra es colocada en un rotor de ZrO_2 de 4 mm libre de boro (ver figura 2.7) dentro de caja de guantes. El mismo se hace girar a frecuencias entre 10 y 15 Hz a un ángulo de rotación de $54,7^\circ$ respecto al eje del campo magnético. Los corrimientos químicos son reportados en partes por millón y se utilizó como referencia el compuesto NaBH_4 (-41 ppm). Los experimentos se realizaron con un campo magnético de 7,1 T y 300 MHz de frecuencia a temperatura ambiente. Se midieron los espectros del núcleo ^{11}B en las muestras para determinar sus entornos y comparar los espectros obtenidos con los ya disponibles en la literatura.

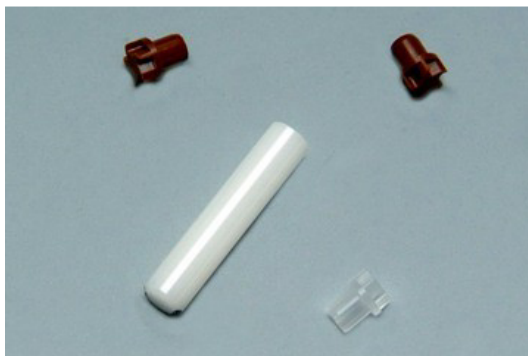


Figura 2.7: Rotores de ZrO_2 para NMR-MAS.

2.4 Métodos numéricos para ajustes de curvas de cinética

Para la simulación de las desorciones que serán presentadas en el Capítulo 5, se utilizó un método implementado en Matlab, llamado ode45. Esta función está basada en un algoritmo del tipo Runge-Kutta. A través de su uso, se logró un buen compromiso entre la exactitud de la solución y rapidez de cálculo.

Para la determinación de los parámetros de ajuste se utilizó un algoritmo genético que había sido empleado con resultados satisfactorios en trabajos anteriores del grupo en los que se presentó el modelado de las absorciones de hidrógeno de un sistema de base magnesio catalizado con níquel [26] [27]. Se trata de un método de búsqueda que imita la teoría de la evolución biológica de Darwin para la resolución de problemas. Estos algoritmos hacen evolucionar una población inicial de individuos sometiéndola a acciones aleatorias semejantes a las que actúan en la evolución biológica (mutaciones y recombinaciones genéticas), así como también a una selección de acuerdo con algún criterio, en función del cual se decide cuáles son los individuos más adaptados, que sobreviven, y cuáles los menos aptos, que son descartados. Como consecuencia se obtiene una siguiente generación de individuos que estarán más adaptados que la generación anterior.

El uso de algoritmos genéticos presenta varias ventajas. Los mismos operan de forma simultánea con varias soluciones, en vez de trabajar de forma secuencial como las técnicas tradicionales. Cuando se usan para problemas de optimización resultan menos afectados por los máximos locales (falsas soluciones) que las

técnicas tradicionales. Además, poseen la habilidad de manipular muchos parámetros simultáneamente y su uso resulta interesante en caso de tener varios objetivos a resolver. No necesitan conocimientos específicos sobre el problema ya que realizan cambios aleatorios en sus soluciones candidatas y luego utilizan la función de aptitud para determinar si esos cambios producen una mejora o no. Usan operadores probabilísticos, en vez de los típicos operadores determinísticos de las otras técnicas. La desventaja de su uso reside en que puede tardar mucho en converger (o no converger) o hacerlo prematuramente. Sin embargo, esto es solucionable ya que, por un lado, al conocer el sistema físico con el que se trabaja, el espacio de búsqueda puede limitarse dentro de un cierto rango y por otro, una codificación adecuada del algoritmo puede evitar la convergencia prematura.

Los criterios tomados para su aplicación fueron los siguientes:

- Tamaño de la población de 200 individuos.
- Evolución durante 30 generaciones.
- Creación aleatoria de la primera generación con valores dentro del rango elegido para los parámetros.
- Composición de la nueva generación:
 - 25% de sobrevivientes (los mejores individuos de la generación anterior)
 - 25% de hijos (hijos de los sobrevivientes de la generación anterior)
 - 25% de mutantes (individuos copia de los sobrevivientes con algún cambio aleatorio)
 - 25% inmigrantes (individuos creados aleatoriamente como en la primera generación).
- Como criterio de convergencia se consideró que exista una diferencia menor al 0,1% entre el 25% de los mejores ajustes del conjunto de parámetros de la nueva generación.

Los pasos mediante los cuales este algoritmo avanza son los siguientes:

1. Se genera una población inicial de individuos de manera aleatoria.
2. A partir de estos parámetros, aplicando el método ode45, se genera una curva de desorción, siendo los saltos temporales semejantes a aquellos

con los que se obtuvieron los valores experimentales. La curva generada es comparada con la experimental y se obtiene un valor que representa cuán bueno es el ajuste.

3. Cada miembro de la población es ordenado según la bondad del ajuste de forma decreciente.
4. Se seleccionan los individuos que formarán parte de la generación siguiente (sobrevivientes). Para crear los hijos se seleccionan dos sobrevivientes al azar y se mezclan o promedian sus "genes". Se crean los inmigrantes de manera aleatoria. Se seleccionan algunos sobrevivientes al azar y se les modifica alguno de sus parámetros de manera aleatoria (mutantes).
5. Formación de la nueva generación compuesta por los sobrevivientes de la generación actual, hijos, inmigrantes y mutantes.
6. Si esta es la última generación, se selecciona el miembro que presenta el mejor ajuste y se lo considera como la solución. Si no es la última generación se vuelve al segundo paso.

Capítulo 3

Estudio del sistema Li-N-H

En este capítulo se presentarán los resultados obtenidos del estudio del sistema Li-N-H y el efecto de diferentes aditivos en sus propiedades como almacenador de hidrógeno.

En una primera sección, se realizará una introducción a dicho sistema comentando las diversas estrategias utilizadas para reducir las temperaturas de operación y mejorar su cinética, las cuales, en general, se clasifican en tres grandes grupos: reducción de tamaño de partícula, uso de catalizadores y el agregado de dopantes para desestabilizar el enlace N-H. En una segunda sección, se explicará el método empleado para la preparación del material compuesto $\text{LiNH}_2\text{-LiH}$ (el cual será denominado material base) a partir de reactivos comerciales y cómo fue optimizado respecto a experiencias previas del grupo de trabajo. En una tercera sección se mostrará un estudio comparativo y sistemático de las propiedades de almacenamiento de hidrógeno del sistema dopado con diferentes hidruros (TiH_2 , CaH_2 y MgH_2) utilizando una cantidad constante de aditivo e idénticas condiciones

experimentales. Se realizará una caracterización térmica y estructural de los materiales en diferentes etapas del proceso de ciclado, así como también se presentarán estudios cinéticos y termodinámicos. Teniendo en cuenta todos los resultados obtenidos, se propondrán los mecanismos de reacción en cada uno de los casos. Finalmente se describirán las conclusiones del capítulo.

3.1 Introducción al almacenamiento de H₂ en el sistema Li-N-H

El amiduro de litio (LiNH₂) es una sustancia iónica. Fue sintetizado por primera vez en el año 1894 fundiendo Li metálico en una corriente de amoníaco líquido o gaseoso [28] y más recientemente, mediante molienda mecánica de hidruro de litio (LiH) en atmósfera de amoníaco a temperatura ambiente [29]. Su estructura cristalina es tetragonal (grupo espacial $\bar{I}4$ con $a=5,03164 \text{ \AA}$, $c=10,2560 \text{ \AA}$) y los átomos de Li están coordinados tetraédricamente por cuatro grupos (NH₂)⁻ [30] [31] [32] (ver figura 3.1 A).

El imiduro de litio (Li₂NH) se forma mediante la descomposición del amiduro de litio (LiNH₂) a alta temperatura en vacío o por la acción de amoníaco sobre el hidruro de litio. En 1951, Juza y colaboradores propusieron, para este compuesto, una estructura del tipo antifluorita. Esta descripción inicial definió a la celda unidad como cúbica simple (grupo espacial $Fm\bar{3}m$) con grupos (NH)²⁻, sin información acerca de la ubicación de los átomos de hidrógeno [30]. A partir de la difracción de neutrones, Ohoyama y colaboradores propusieron dos posibles estructuras cúbicas con parámetro de red $a=5,0769 \text{ \AA}$, una de grupo espacial $Fm\bar{3}m$ en la que los átomos de hidrógeno ocupaban 1/12 de los sitios 48h y otra de grupo espacial $F\bar{4}3m$, en la que ocupaban 1/4 de los sitios 16e, en ambos, al azar [33]. Noritake y colaboradores [34] realizaron experimentos en sincrotrón y reportaron una estructura cúbica $Fm\bar{3}m$ con parámetro de red $a=5,07402 \text{ \AA}$. Estas tres estructuras, con similares estadísticas de formación, proponen que los átomos de Li y de N forman una red ordenada con los sitios llenos, mientras que los átomos de H ocupan aleatoriamente las restantes posiciones disponibles. Seguidamente, Ballogh y colaboradores investigaron la estructura cristalina del material deuterado Li₂ND a través de difracción de neutrones y rayos X y exploraron su dependencia con la

temperatura [35]. Reportaron la existencia de una transición de fase ordenada a desordenada a 83°C. Por debajo de esa temperatura el Li_2ND puede ser descrito como una estructura cúbica desordenada con los sitios 32e parcialmente ocupados por átomos de Li o como una estructura ortorrómbica ($\text{Imm}2$) totalmente ocupada. La fase de alta temperatura es la mejor caracterizada como cúbica desordenada $\text{Fm}\bar{3}m$ con átomos de deuterio aleatoriamente ubicados en los sitios 192i. Además, mediante cálculos teóricos de densidad funcional, se propusieron otras estructuras adicionales con energías del estado fundamental calculadas más bajas que las medidas experimentalmente, predominantemente ortorrómbicas (Pnma , Pbca), aunque también monoclinicas ($\text{C}2/m$) [36] [37] [38].

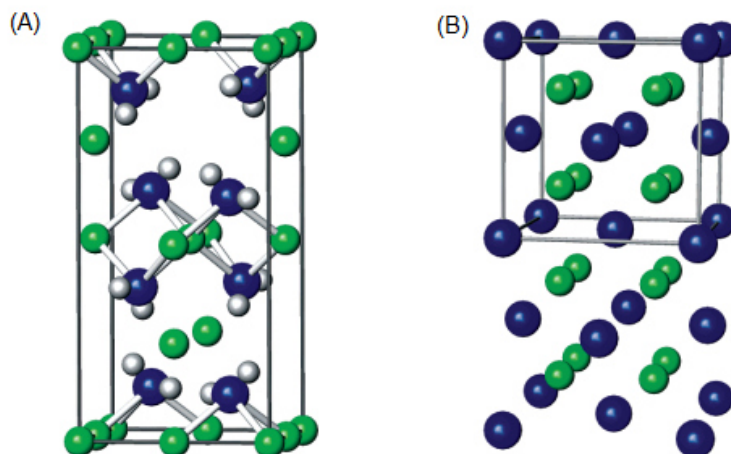
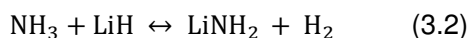
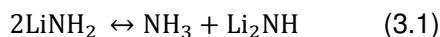


Figura 3.1: Representación de la estructura cristalina tetragonal de LiNH_2 (A) y de la estructura cúbica de Li_2NH del tipo antifluorita con los átomos de N centrados en las caras (B). Esferas azules: N, verdes: Li y blancas: H [39].

Lo expuesto hasta el momento pone en evidencia las incertezas en la determinación de la estructura de Li_2NH . Esto trae como consecuencia que los mecanismos de reacción en el sistema Li-N-H y las rutas de descomposición que involucran LiNH_2 e Li_2NH todavía sean debatibles. Por un lado, Chen y colaboradores sugirieron que la deshidrogenación procedía *vía* interacción directa entre las fases sólidas LiNH_2 e LiH ($\text{LiNH}_2 + \text{LiH} \leftrightarrow \text{Li}_2\text{NH} + \text{H}_2$). A partir del testeo de los productos de deshidrogenación de la mezcla de LiNH_2 e LiH deuterado, se propuso la existencia de un mecanismo de óxido-reducción entre el H cargado positivamente proveniente de LiNH_2 y el H cargado negativamente del LiH [17] [18]. Por otro lado, diversos trabajos

han propuesto que la descomposición de LiNH_2 a Li_2NH ocurre a través de dos reacciones elementales [18] [40] [41] [42] en un mecanismo mediado por amoníaco. La primera evidencia experimental de que la reacción era mediada por una especie en fase gaseosa fue presentada por Ichikawa y colaboradores [42]. En una primera etapa, LiNH_2 se descompone en NH_3 e Li_2NH (reacción 3.1) y luego, el NH_3 emitido reacciona con LiH para formar LiNH_2 nuevamente y liberar H_2 (reacción 3.2).



Cuando la mezcla fue preparada por molienda manual y en una proporción molar de LiNH_2 : LiH de 1:1, la liberación de NH_3 en la corriente de gases fue evidente. Sin embargo, esta cantidad de NH_3 decreció considerablemente cuando la proporción de fases LiNH_2 : LiH fue 1:2 y la molienda, mecánica. Esto indica que el LiH cumple un rol clave para mitigar la liberación o pérdida de amoníaco y pone en evidencia la importancia del grado de mezclado y el contacto entre fases. Prácticamente en simultáneo, Hu y Ruckenstein demostraron que la reacción 3.2 es ultra rápida [43]. Como el amoníaco gaseoso reacciona muy rápidamente con el hidruro de litio, el NH_3 producto de la descomposición del LiNH_2 , es capturado en microsegundos y, por lo tanto, no es detectado en la fase gaseosa junto con el hidrógeno.

Trabajos posteriores desarrollados por Shaw y colaboradores revelaron que la velocidad de deshidrogenación del sistema LiNH_2 - LiH presentaba control difusivo y la etapa limitante de la reacción era la difusión de NH_3 a través de la capa porosa de Li_2NH fuera del núcleo de LiNH_2 [44]. Esta difusión es necesaria para la progresiva descomposición del LiNH_2 en la interfase $\text{LiNH}_2/\text{Li}_2\text{NH}$. La estabilidad al ciclado del sistema LiNH_2 - LiH puede atribuirse a la continua nucleación de fases sólidas durante los procesos de hidrogenación / deshidrogenación y al descascarado de la capa de producto de LiNH_2 formada en la superficie del LiH por reacción rápida con NH_3 .

El LiH es un hidruro estable con una entalpía de formación de -91 kJmol^{-1} y, por calentamiento a temperaturas mayores a 600°C , libera hidrógeno. Por otro lado, la descomposición individual de LiNH_2 se logra a más de 300°C . Sin embargo, luego de formar el material compuesto LiNH_2 - LiH , se libera hidrógeno a temperaturas más bajas. A pesar del potencial de este sistema para almacenar un 6,5 %p/p de

hidrógeno de manera reversible, su aplicación en dispositivos móviles presenta ciertas dificultades. Si bien la entalpía de reacción teórica del sistema se estima en $-44 \text{ kJmol}^{-1} \text{ H}_2$ [17] [18], las entalpías de reacción obtenidas de manera experimental resultan ser superiores. La entalpía de la reacción fue evaluada tanto a través de calorimetría diferencial de barrido como a partir del gráfico de Van't Hoff y se reportaron valores dispersos en un rango entre -50 y $-67 \text{ kJmol}^{-1} \text{ H}_2$ [45] [46] [47]. La diferencia entre el valor esperado y el obtenido de forma experimental sugiere que las mediciones no se realizaron en condiciones de equilibrio o también, la existencia de reacciones no deseadas, por ejemplo con liberación de amoníaco. De todos modos, las reacciones sólido-sólido son complejas y presentan barreras cinéticas severas. Esto implica que la temperatura requerida para la deshidrogenación y rehidrogenación de la reacción 3.2 es demasiado alta para alcanzar velocidades de desorción razonables. Por otro lado, es necesario minimizar el escape de NH_3 del sistema, el cual puede producir un deterioro gradual de la capacidad del material con el ciclado.

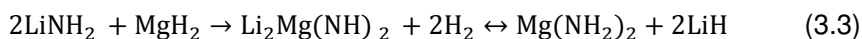
Las primeras estrategias empleadas para minimizar las emisiones de amoníaco fueron orientadas a la optimización del proceso de activación por molienda mecánica, a fin de reducir el tamaño de las partículas y lograr un mejor contacto entre las fases. Shaw y colaboradores determinaron que la deshidrogenación del sistema depende fuertemente del grado de activación mecánica logrado por molienda energética. La activación mecánica conduce a la reducción de la energía de activación de la reacción de deshidrogenación, evidenciada en la disminución de la temperatura a la que comienza a registrarse la emisión de hidrógeno. Además, la evidencia experimental indica que la molienda mecánica contribuye a inhibir la liberación de NH_3 ya que el LiH puede capturarlo más efectivamente debido a su reducción de tamaño y aumento de área superficial, así como también se favorece el mezclado entre las especies reactivas LiNH_2 e LiH [41].

Seguidamente, numerosas investigaciones fueron dirigidas a la incorporación de diversos catalizadores [40] [48] [46] [49]. En principio se trabajó con Ni, Fe, Co y TiCl_3 , los cuales demostraron poder reducir la temperatura de desorción. Diferentes estudios revelaron que además de TiCl_3 , las nanopartículas de Ti o de TiO_2 también resultaban efectivas y se sugirió que tanto el tricloruro como el dióxido de titanio podrían reaccionar con LiH durante la molienda para producir la sal de litio

correspondiente, Ti metálico e hidrógeno [42]. Sin embargo, no es claro cómo el efecto catalítico puede ser sostenido luego de diversos ciclos en hidrógeno a través de los que se forma LiCl y Li₂O, respectivamente, de manera irreversible [48] [50]. Contrariamente a lo observado para el Ti, a pesar de que Mn metálico y MnO₂, (así como también V metálico y V₂O₅) reducen la temperatura de descomposición de LiNH₂ individualmente, al mezclarse con LiH, estos aditivos no tienen ningún efecto sobre la cinética del sistema [49].

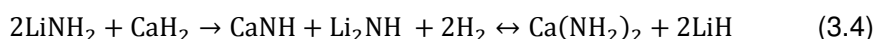
Una estrategia para desestabilizar termodinámicamente el amiduro de litio con efectos positivos sobre las cinéticas de reacción, es realizar una sustitución parcial del Li por otro elemento más electronegativo, de manera de desarrollar nuevos sistemas cuaternarios del tipo Li-metal-N-H, tales como Li-Mg-N-H [47] [51] [52] [53], Li-Al-N-H [54] [55] [56], Li- Ca-N-H [57] [58] [59] [60] y Li-Ti-N-H [48] [50].

Mediante la sustitución de LiH con MgH₂, se observaron mejoras en las velocidades de deshidrogenación y en los parámetros termodinámicos. Luo y colaboradores [47] estudiaron la deshidrogenación de una mezcla de 2LiNH₂-MgH₂ y demostraron que LiNH₂ reacciona con MgH₂ para formar Li₂Mg(NH)₂ e H₂, con un mejor rendimiento de almacenamiento de hidrógeno que el sistema Li-N-H. Explicaron que la sustitución parcial de Li por Mg desestabiliza fuertemente el sistema y mejora sus propiedades de almacenamiento ya que MgH₂ es menos estable que LiH (sus entalpías de formación son -74 kJmol⁻¹ y -90 kJmol⁻¹, respectivamente). Este material es capaz de absorber hidrógeno de manera reversible con una presión de 3,2 MPa a 200°C, siendo las capacidades de desorción a 200, 220 y 240°C de aproximadamente 4,5% p/p. Investigaciones termodinámicas permitieron estimar una entalpía de descomposición para la mezcla 2LiNH₂-MgH₂ de -34 kJmol⁻¹. En un principio, se pensó que Li₂NH y MgNH constituían los productos de deshidrogenación de la mezcla 2LiNH₂-MgH₂. Sin embargo, estudios adicionales demostraron que la muestra en estado deshidrogenado contiene imiduro mixto de litio y magnesio Li₂Mg(NH)₂ y los productos obtenidos a partir de su rehidrogenación no son LiNH₂ y MgH₂ sino Mg(NH₂)₂ e LiH [53], como se describe en la reacción 3.3.

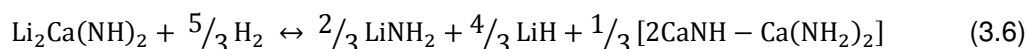
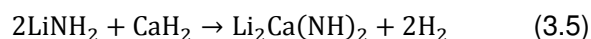


Por otro lado, Wu [59] y Xiong [61] informaron que la hidrogenación/deshidrogenación y el comportamiento de los productos finales de la interacción en

los sistemas Li-Mg-N-H y Li-Ca-N-H eran comparables. El imiduro mixto de litio y calcio $\text{Li}_2\text{Ca}(\text{NH})_2$ pudo sintetizarse por deshidrogenación de $2\text{LiNH}_2\text{-CaH}_2$, en forma análoga a la obtención de $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ mediante la reacción anterior. Se demostró que la deshidrogenación de $2\text{LiNH}_2\text{-CaH}_2$ (~4.5 %p/p) comienza alrededor de 70°C, mientras que para $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ e $\text{LiNH}_2\text{-LiH}$ se da por encima de 100°C y 150°C, respectivamente [61]. Posteriormente se postuló que el mecanismo de la reversibilidad implicaba la formación de CaNH e Li_2NH [59] de acuerdo a la reacción (3.4) y se explicó que la aparición de $\text{Li}_2\text{Ca}(\text{NH})_2$ sólo es posible luego de la formación previa de CaNH y Li_2NH durante la deshidrogenación a temperaturas mayores que 300°C.



Adicionalmente, un trabajo en el que se utilizaron diferentes relaciones molares $\text{LiNH}_2\text{-CaH}_2$ (2:1, 3:1 y 4:1) [60] demostró que la reacción implicada en la reversibilidad depende de la relación molar de partida. La mezcla LiNH_2 e CaH_2 en una relación molar de 2:1 se transforma en una imida mixta ternaria $\text{Li}_2\text{Ca}(\text{NH})_2$ luego de desorber aproximadamente 4,5 %p/p a 350°C y tiene una capacidad de almacenamiento de hidrógeno reversible de 2,7 % a 200°C. Sin embargo, la energía de activación ($E_a = 120 \text{ kJmol}^{-1}$) para liberar hidrógeno es relativamente alta. Su reacción de almacenamiento de hidrógeno reversible se puede expresar de acuerdo a las reacciones 3.5 y 3.6:



En el caso de la relación molar 4: 1, la mezcla de LiNH_2 e CaH_2 durante la deshidrogenación se transforma en un nuevo compuesto de composición $\text{Li}_4\text{CaN}_4\text{H}_6$, mientras que la rehidrogenación da LiNH_2 , LiH y la solución sólida $\text{CaNH-Ca}(\text{NH}_2)_2$. En este caso, la reacción de almacenamiento de hidrógeno reversible se puede expresar a través de las reacciones 3.7 y 3.8:



Hasta ahora, la vía de la reversibilidad de almacenamiento de hidrógeno para el sistema de Li-Ca-N-H es explicada mediante diferentes rutas respondiendo a cambios en la composición locales y las condiciones de temperatura/presión, con lo cual resulta ser un sistema interesante para su investigación [57] [58] [60].

Como se mencionó anteriormente, diversos aditivos que contienen Ti (TiCl_3 , TiO_2 , Ti) fueron reportados como catalizadores eficaces en el sistema Li-N-H [48] [50]. Se demostró que solo las partículas de tamaño nanométrico son efectivas, mientras que aquellas de tamaño micrométrico no mostraron buen efecto catalítico [50]. Sin embargo, ninguno de estos estudios incluye el uso de TiH_2 en cantidades suficientes para formar la mezcla $\text{LiNH}_2\text{-}2\text{TiH}_2$, buscando la desestabilización de LiNH_2 con TiH_2 . Una posible reacción entre LiNH_2 e TiH_2 implica la formación de Ti_2N e LiH como productos sólidos durante la deshidrogenación, con una capacidad de almacenamiento teórica de 4,1%p/p [62]. Usando cálculos de Teoría funcional densidad, la entalpía de esta reacción se estimó en $-44,6 \text{ kJmol}^{-1}$. Sin embargo, si bien presenta una termodinámica interesante, posiblemente debido al costo de TiH_2 , este sistema desestabilizado no fue explorado experimentalmente.

3.2 Preparación y optimización del material compuesto $\text{LiNH}_2 - \text{LiH}$

En el grupo de investigación Físicoquímica de Materiales del Centro Atómico Bariloche se ha trabajado con el material compuesto $\text{LiNH}_2\text{-LiH}$ y los primeros resultados formaron parte de la Tesis doctoral de Luisa Fernández Albanesi [25]. En dicho trabajo se observó que el sistema presentaba un fuerte deterioro a medida que avanzaba el ciclado en hidrógeno, con una reducción tanto en la velocidad de deshidrogenación como en la capacidad de almacenamiento. Mediante FTIR se detectó la emisión de NH_3 durante su descomposición a 300°C . Por este motivo, en primera instancia se exploraron alternativas en la síntesis para mejorar la estabilidad con el ciclado, abordando variables relacionadas con el tiempo de molienda y contacto entre reactivos.

El primer factor a definir fue el tiempo de molienda ya que el mismo es importante no sólo para garantizar un buen mezclado de los reactivos sino también, para la reducción de tamaño deseada. Sin embargo, tiempos de molienda largos

pueden conducir a la contaminación de la muestra debido a desprendimientos de material de la cámara de molienda (es usual la contaminación con hierro cuando los tiempos son excesivos). Para seleccionar el tiempo de molienda óptimo se decidió analizar su influencia en la temperatura de inicio del proceso de deshidrogenación. Para ello se evaluó el comportamiento de muestras con distintos tiempos de molienda mecánica (1, 3, 5, 10, 15 y 20 h) mediante DSC. Para la muestra molida durante 5 horas se observó una mejora en la velocidad de liberación de hidrógeno y una menor temperatura correspondiente al máximo del pico endotérmico respecto a las molidas 1 y 3 horas (figura 3.2 A). Por otro lado, en la figura 3.2 B se evidencia que tiempos de molienda superiores (10, 15 o 20 h) no implican una reducción notable en la temperatura de inicio de la desorción. Por los motivos expuestos, el tiempo de molienda elegido resultó de 5 horas. La misma se realizó bajo 0,1 MPa de argón, utilizando una secuencia de 15 min de molienda efectiva y 10 min de pausa para evitar su calentamiento.

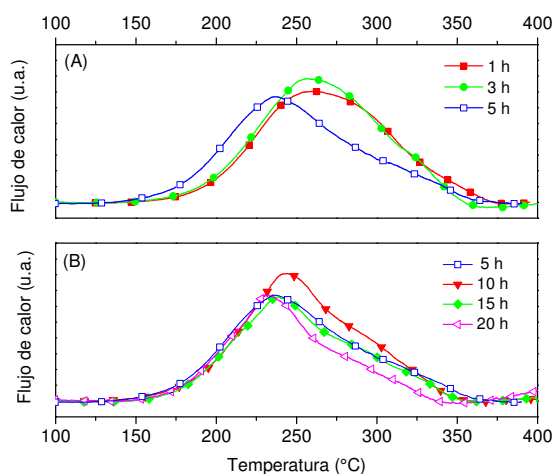


Figura 3.2 Curvas de DSC del material compuesto $\text{LiNH}_2\text{-1,6LiH}$ con distintos tiempos de molienda mecánica.

A fin de reducir la emisión de NH_3 y desestabilizar el LiNH_2 efectivamente con LiH , se decidió mejorar el contacto entre ambas fases durante la molienda. Como evidencias experimentales confieren al LiH un rol fundamental en la captura de amoníaco debido a su reacción ultra-rápida (ver sección 3.1), se lo empleó en exceso al igual que se había hecho en la mencionada Tesis, considerando una mezcla

reactiva en proporción molar (LiNH_2 : LiH) 1:1,6. Para mejorar el grado de mezclado y eliminar posibles zonas muertas, se realizaron mezclas manuales intermedias dentro de la caja de guantes para despegar material de la base de la cámara. Para ello, se cambió el procedimiento de síntesis usado hasta el momento, procediendo a la apertura de la cámara cada una hora de molienda mecánica efectiva. Asimismo, es importante mencionar que se aumentó la velocidad de la molienda de 400 a 500 rpm.

La caracterización estructural de las muestras mediante XRD y FTIR para el sistema de partida con 5 y 20 horas de molienda mecánica indicó que no existían diferencias estructurales apreciables (ver las figuras 3.3 A y B). Ambas muestras exhibieron la presencia de LiNH_2 caracterizada por las vibraciones N-H a 3313 y 3259 cm^{-1} . Las mismas conclusiones fueron obtenidas de los patrones de XRD.

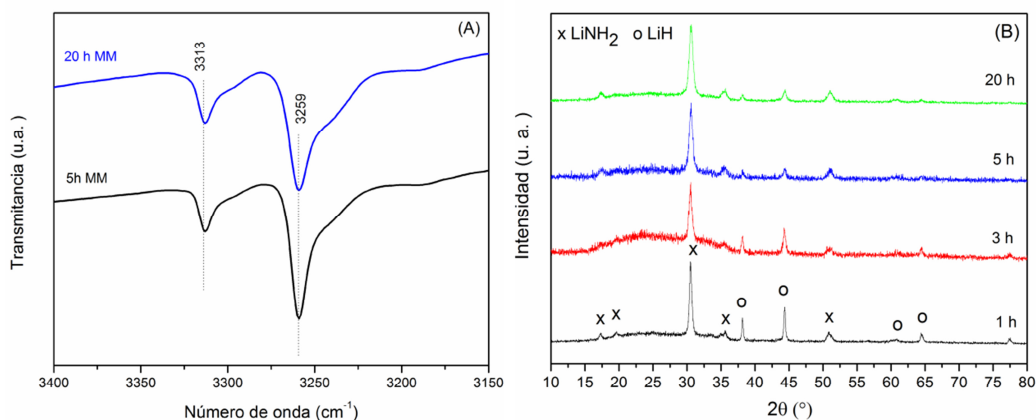


Figura 3.3: Espectros de FTIR (A) y patrones de XRD (B) de las muestras con distintos tiempos de molienda mecánica.

Para analizar el efecto del grado de mezclado sobre la muestra se observó su comportamiento en hidrógeno a 300 $^\circ\text{C}$ en iguales condiciones experimentales que las utilizadas por L. Fernández Albanesi en su Tesis [25] y se compararon los resultados obtenidos. En aquel trabajo, se llevaron a cabo tres ciclos de absorción-desorción a 300 y 275 $^\circ\text{C}$ (ver figura 3.4). El hecho de que la primera desorción fuera más lenta fue atribuido al reordenamiento estructural del material al someterlo a largos tiempos de tratamiento térmico en vacío mientras transcurre este proceso. Posiblemente, los 60 minutos empleados para la primera desorción resultaron

insuficientes para completarla y por ello se obtuvo una capacidad de solo 2,8 %p/p. En los ciclos posteriores se obtuvieron capacidades de 3,6 y 4,6 %p/p. Al repetir las mediciones a 275°C, las cinéticas de liberación de H₂ se fueron haciendo notoriamente más lentas a medida que avanzaron los ciclos, evidenciando la degradación del material [63]. La capacidad de absorción a esta temperatura disminuyó del 4,0 %p/p en el primer ciclo al 0,9 %p/p en el tercero (ver Figura 3.4). Se explicó que la magnitud de la caída no puede ser justificada sólo con la eliminación de NH₃, y que a estas temperaturas, luego de tres ciclos, ni la capacidad ni la cinética de hidrogenación deberían verse afectadas.

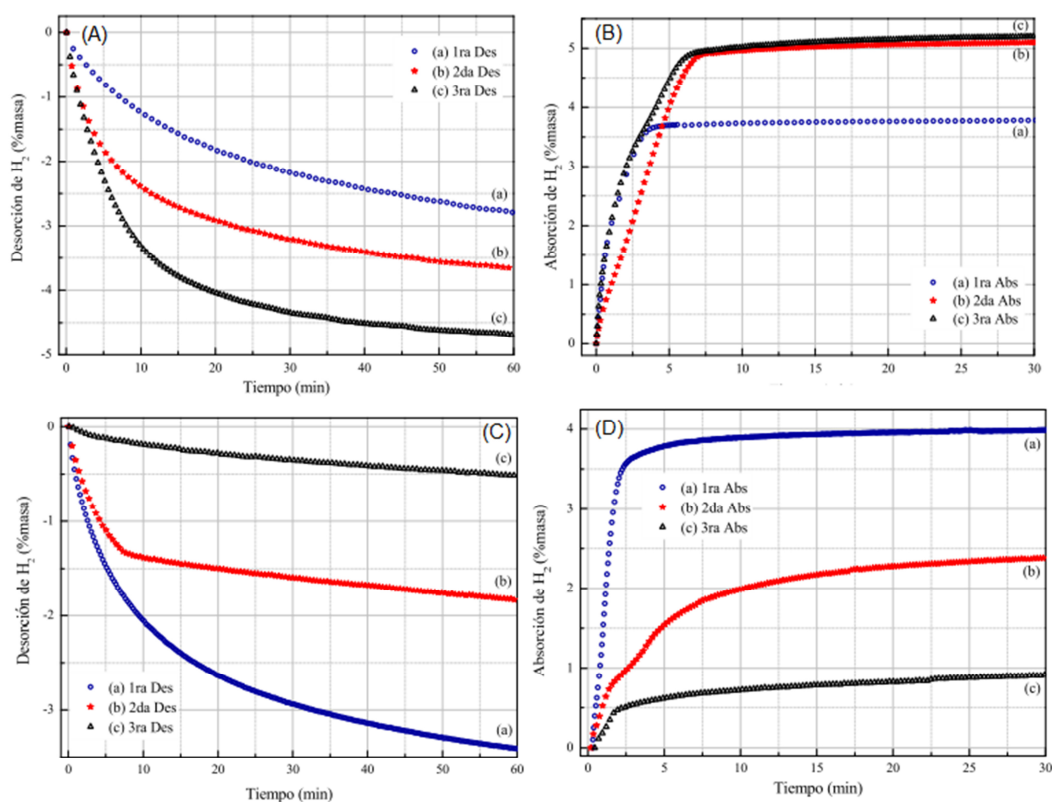


Figura 3.4: Cinéticas de absorción y desorción del material a 300°C (A y B) y a 275°C (C y D) presentadas en la Tesis doctoral de Luisa Fernandez Albanesi [25].

Para el material LiNH₂-1,6LiH, en este trabajo de Tesis, utilizando un tiempo de molienda mecánica de 5 h, se realizaron 13 ciclos de absorción y desorción a

300°C. Las desorciones se llevaron a cabo frente a vacío (ver Figura 3.5 A) y las absorciones empleando 0,7 MPa de H₂ (ver Figura 3.5 B).

La estabilidad del material al ciclado lograda resulta evidente. Durante la primera deshidrogenación el material fue capaz de liberar 4,20 %p/p H₂, mientras que para el ciclo número 13 la capacidad no se vio alterada. Sin embargo, sí se puede observar una reducción en la velocidad de deshidrogenación. Considerando la pendiente entre 0,02 y 0,2 %p/p como función del tiempo para el ciclo 1 y 13, la velocidad de deshidrogenación varió desde $1,7 \pm 0,1$ %p/pmin⁻¹ hasta $1,2 \pm 0,1$ %p/pmin⁻¹. Por otro lado, en comparación con las mediciones previas presentadas, puede observarse que las mediciones se completan en menos tiempo. Las deshidrogenaciones requirieron tiempos menores a 40 minutos (más de 60 minutos en la Tesis previa), mientras que las rehidrogenaciones demandaron menos de 10 minutos (más de 30 minutos en la Tesis previa).

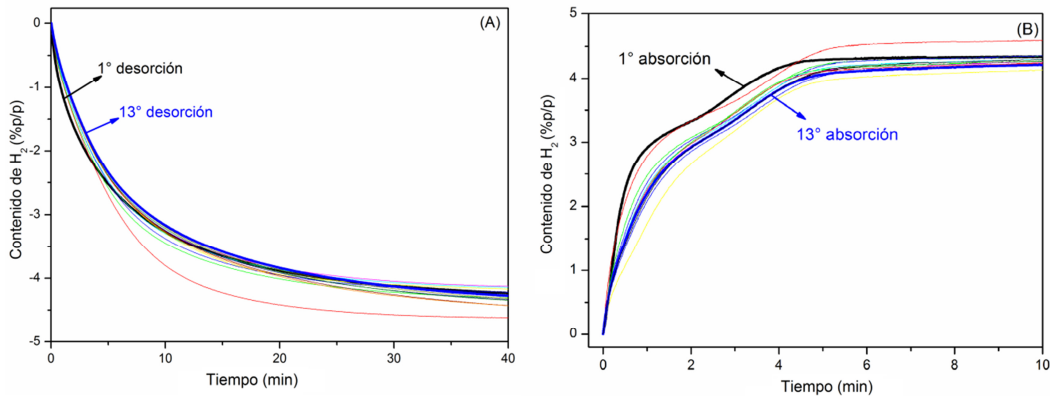


Figura 3.5: Cinéticas de desorción frente a vacío (A) y de absorción frente a 0,7 MPa a 300°C (B).

Las capacidades obtenidas a través de los ciclos de desorción y absorción se muestran en la Figura 3.6. Los valores son muy próximos y quedan dentro del error de medición de la técnica. Cabe destacar que para este tipo de material, las absorciones son sensiblemente más veloces que las desorciones, sobre todo al inicio de la medición. De hecho, el primer 1% p/p H₂ se absorbe en solo 10 segundos. Esto implica que es fácil perder algunos puntos de la medición si la misma no es largada rápidamente y por ello las capacidades obtenidas a través de las desorciones resultan ser más confiables. Al igual que fue presentado por L. Fernández Albanesi [25], el segundo ciclo presentó una mayor capacidad que el primero, lo cual significa

Capítulo 3

que durante la primera deshidrogenación frente a vacío a 300°C se produce un reacomodamiento estructural adicional del material.

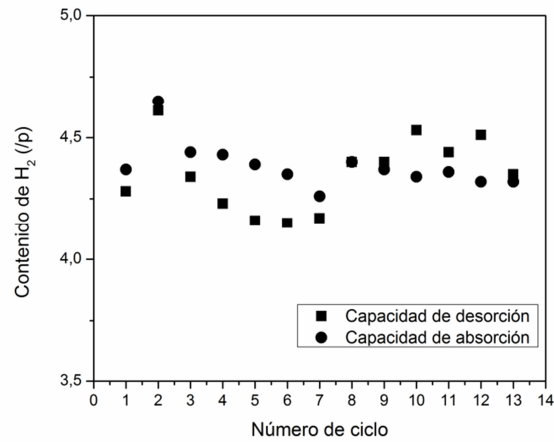


Figura 3.6: Evolución de la capacidad de almacenamiento de H₂ con el ciclado a 300°C.

Adicionalmente se realizó el ciclado a otras temperaturas. Se pudo verificar que a 250°C, si bien las cinéticas se volvieron mucho más lentas y se requirieron tiempos de medición más prolongados, el material siguió siendo igualmente estable (ver Figura 3.7).

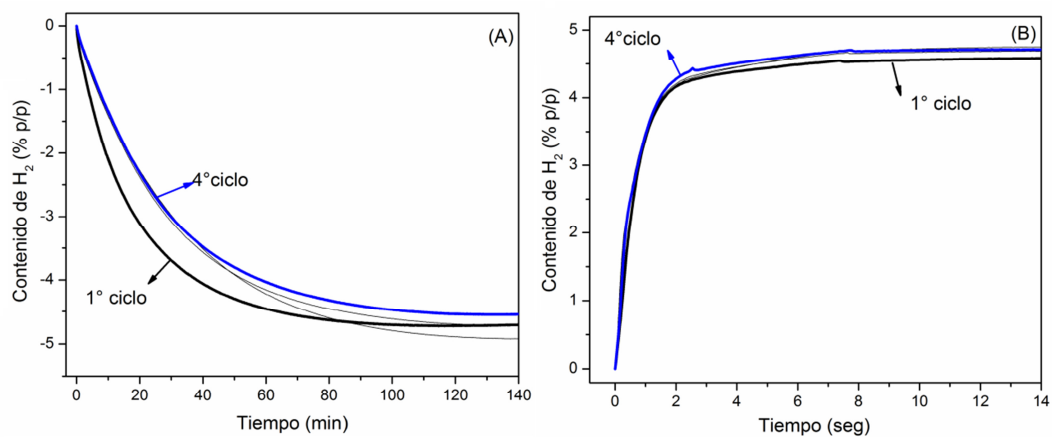


Figura 3.7: Cinéticas de desorción (A) y de desorción (B) de H₂ frente a vacío a 250°C.

Por lo anteriormente expuesto, puede concluirse que el material $\text{LiNH}_2\text{-}1,6\text{LiH}$ fue mejorado notablemente respecto a trabajos anteriores del grupo. Los resultados obtenidos fueron buenos y alentadores, sobre todo en cuanto a la reducción de la pérdida de capacidad ciclo tras ciclo, no solo a 300°C sino también a temperaturas más bajas (250°C). Esto indica que los cambios introducidos en el proceso de síntesis, fundamentalmente el mezclado manual intermedio, permitieron lograr un material mucho más homogéneo con un efecto positivo en su estabilidad al ciclado. En la próxima sección, este sistema optimizado se dopará con diferentes aditivos y se evaluarán sus propiedades de almacenamiento de hidrógeno. Se analizarán las mejoras logradas en comparación con el material base.

3.3 Propiedades de almacenamiento de hidrógeno del material compuesto $\text{LiNH}_2\text{-LiH}$ con el agregado de MgH_2 , CaH_2 y TiH_2

Una vez optimizado el material compuesto $\text{LiNH}_2\text{-LiH}$, el cual también será llamado material base en este Capítulo, se realizó un estudio comparativo y sistemático de sus propiedades de almacenamiento de hidrógeno al doparlo con diferentes hidruros (MgH_2 , CaH_2 e TiH_2). Para cada muestra preparada se utilizó la misma cantidad de aditivo y todas las mediciones se realizaron en idénticas condiciones experimentales. Se presentarán las diferentes interacciones entre el material compuesto $\text{LiNH}_2\text{-LiH}$ y los distintos aditivos. Además se analizará la influencia de cada aditivo sobre la termodinámica. Por último se evaluará una propuesta de la ruta de reacción reversible para el almacenamiento de hidrógeno de cada sistema.

3.3.1 Síntesis de los materiales

La síntesis de cada muestra se llevó a cabo por molienda mecánica en molino de bolas en las condiciones experimentales optimizadas que fueron desarrolladas en el punto 3.2. La denominación de cada muestra y su composición se presentan en la tabla 3.1. Tal como se explicó en la sección 3.2, en todas las muestras se utilizó LiH en exceso para minimizar la emisión de NH_3 .

Tabla 3.1: Denominación y composición de las muestras LNLX (X=Ti, Ca, Mg).

Denominación	Composición
LNL	$\text{LiNH}_2\text{-}1,6\text{LiH}$
LNL _{Mg}	$\text{LiNH}_2\text{-}1,6\text{LiH-}0,2\text{MgH}_2$
LNL _{Ca}	$\text{LiNH}_2\text{-}1,6\text{LiH-}0,2\text{CaH}_2$
LNL _{Ti}	$\text{LiNH}_2\text{-}1,6\text{LiH-}0,2\text{TiH}_2$

3.3.2 Caracterizaciones térmicas y ciclos de absorción / desorción de H₂.

El desempeño en la desorción de hidrógeno de todas las muestras fue evaluada por TG y DSC. Los resultados se muestran en las figuras 3.8 A y B. Para la comparación, se incluyen las curvas de TG y DSC correspondientes al material sin aditivo.

Las mediciones de TG indican que la temperatura de deshidrogenación de LNL (160 °C) se redujo 15°C por la adición de MgH₂ y CaH₂ (Fig. 3.8 A). Se considera que el proceso se inicia al registrarse una variación de masa del 0,15%. No se observaron diferencias en la temperatura de liberación de hidrógeno del material base mediante la adición de TiH₂. De hecho, teniendo en cuenta la masa molar del TiH₂ agregado, las tasas de deshidrogenación para muestras LNL y LNL_{Ti} son similares. Curiosamente, la liberación de hidrógeno para las muestras LNL_{Mg} y LNL_{Ca} finalizó antes de los 300°C como consecuencia del aumento de la velocidad de desorción. En contraste, las muestras LNL y LNL_{Ti} continuaron liberando hidrógeno hasta los 400°C. En concordancia con estas observaciones, las formas de las curvas de DSC para LNL y LNL_{Ti} (Fig. 3.8 B) resultaron ser diferentes de las demás ya que consisten en un pico principal y un hombro que finaliza a 400°C. Por otra parte, las curvas de DSC para LNL_{Mg} y LNL_{Ca} tienen forma similar y presentan un pico endotérmico principal que se cierra antes de los 300°C. Es importante destacar que el máximo del pico endotérmico asociado a la descomposición de LiNH₂ aparece a una temperatura menor para LNL_{Ca} (234°C) que para LNL_{Mg} (244°C).

Las diferencias medidas entre TG y DSC para la muestra LNL_{Mg} pueden deberse a la existencia de reacciones simultáneas (endotérmicas y exotérmicas). Al diferenciar las señales obtenidas por TG (dTG/dT) se resaltó este punto. Por un lado,

la medición de DSC es capaz de mostrar los eventos exotérmicos y endotérmicos de manera independiente si estas reacciones implican cambios de masa. Para LNLMg, se pone de manifiesto como un cambio en la temperatura de inicio del evento endotérmico. Por otro lado, la medición de TG muestra que la temperatura de inicio de la desorción de hidrógeno (reacción endotérmica) es menor para LNLMg respecto a LNLCa. Sin embargo, no hay evidencia de la reacción exotérmica, la cual podría no ser detectada por esta técnica debido a la naturaleza de la reacción.

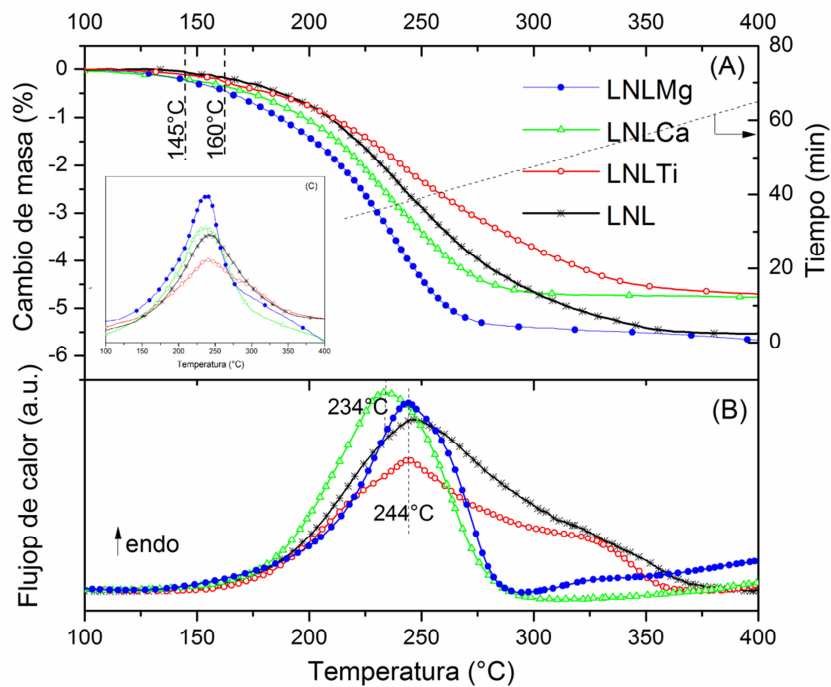


Figura 3.8: Curvas de TG (A) y DSC (B) de las muestras LNL y LNLX (X= Mg, Ca and Ti); dTG/dT de las muestras LNL y LNLX (X= Mg, Ca and Ti) (C).

Para evaluar el efecto del aditivo sobre la desorción y absorción de hidrógeno, se llevaron a cabo mediciones volumétricas isotérmicas. Las figuras 3.9 A y B muestran las curvas correspondientes a la interacción de las muestras LNLX con hidrógeno a 300°C en el equipo volumétrico durante el primer ciclo de deshidrogenación (0,02 MPa de H₂) y rehidrogenación (0,7 MPa de H₂), respectivamente. Las velocidades de liberación de hidrógeno evidencian el efecto beneficioso de CaH₂ e MgH₂ como aditivos. De hecho, la tasa de deshidrogenación

para las muestras dopadas con MgH_2 e CaH_2 es al menos dos y tres veces mayor que la de la muestra no dopada, respectivamente. Para la muestra LNLTi, no se observó ninguna influencia favorable. En la Tabla 3.2 se presentan los valores de las capacidades de almacenamiento de hidrógeno obtenidos después de la deshidrogenación isotérmica de todas las muestras y se los compara con los determinados a partir de mediciones de TG. Como detalle interesante, puede decirse que las capacidades de almacenamiento de hidrógeno para LNL Mg y LNL Ca obtenidas mediante mediciones volumétricas (2,8 y 3,8 % p/p respectivamente) son muy diferentes que las medidas por TG hasta 300°C (5,4 y 4,7 % p/p) y resultan ser menores que las correspondientes a LNL y LNLTi. Estas diferencias constituyen el puntapié inicial para buscar dilucidar las interacciones en los sistemas presentados.

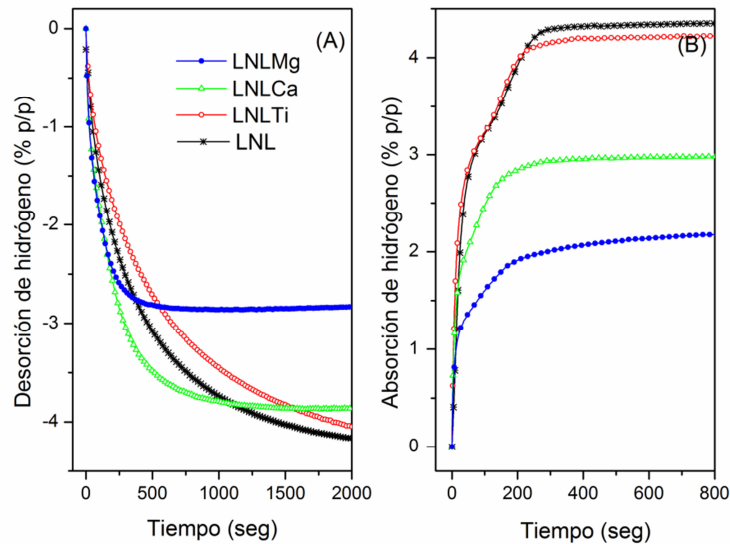


Figura 3.9: Curvas de desorción (A) y absorción (B) a 300°C de LNL y LNLX (X= Mg, Ca y Ti).

A efectos comparativos, se analizó el comportamiento cinético de todas las muestras dopadas después de algunos ciclos consecutivos de desorción y absorción (ver figura 3.10). Como comportamiento general, para las muestras dopadas se observó una reducción tanto en la capacidad de almacenamiento de hidrógeno como en la velocidad de deshidrogenación con el ciclado en hidrógeno. Si se tiene en cuenta tanto la velocidad como la capacidad de almacenamiento de hidrógeno reversible, LNL Ca resulta ser el mejor sistema puesto que libera alrededor de 3,8

%p/p de H₂ en 17 min. Por otro lado, si bien presenta las desorciones más rápidas, su velocidad disminuye en un factor de al menos 2 entre el ciclo 1 y 10.

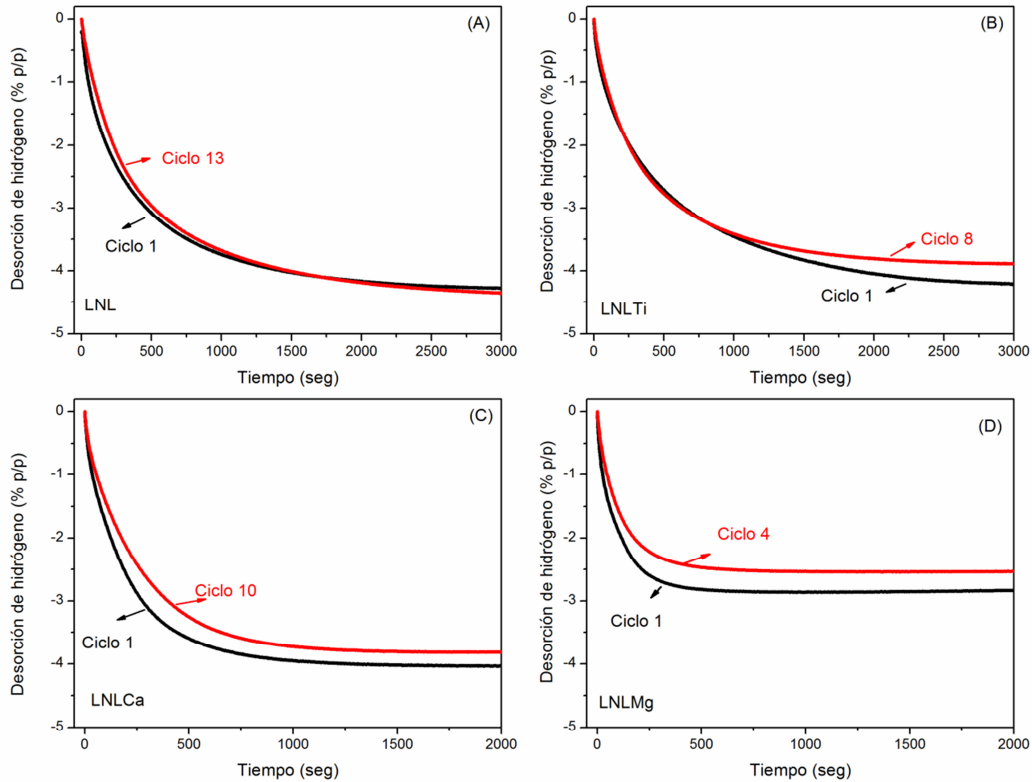


Figura 3.10: Primera y última desorción medida a 300 °C de las muestras LNL (A), LNLTi (B), LNLCa (C) y LNLMg (D).

Además se estudió el comportamiento de las muestras con Ti y Ca a 250°C (figura 3.11). En el caso de la muestra LNLTi, luego de la primera desorción, el material parece estabilizado y no se registra una pérdida notoria de la capacidad durante los ciclos medidos. En el caso de la muestra LNLCa, la capacidad se redujo menos del 7% en el cuarto ciclo. Respecto a la muestra LNLMg, la capacidad se redujo debido a la dificultad de rehidrurar el sistema en las condiciones de presión y temperatura empleadas. Si bien la curva correspondiente al material base ya fue presentada, se la agrega a modo de referencia.

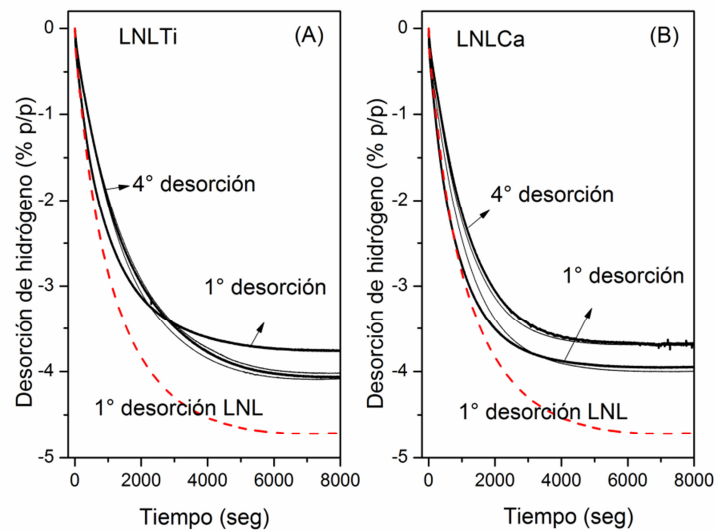


Figura 3.11: Primera y cuarta desorción a 250°C de las muestras LNLTi (A) y LNLCa (B) con LNL como referencia.

La Tabla 3.2 resume los cambios de masa expresados como porcentaje peso en peso, obtenidos a partir de curvas de TG a 300°C y 400°C, así como también las capacidades teóricas de almacenamiento de hidrógeno para cada muestra suponiendo que el proceso ocurre a través de las reacciones 3.2 y 3.3 (en total: $\text{LiNH}_2 + \text{LiH} \leftrightarrow \text{Li}_2\text{NH} + \text{H}_2$) y los aditivos solo actúan como inertes aportando a la masa total del sistema.

Tabla 3.2: Capacidad teórica comparada con el cambio de masa (%) y desorción de hidrógeno (% p/p) determinada por TG y mediciones volumétricas, respectivamente.

Muestra	Capacidad teórica de almacenamiento	TG (% de cambio de masa)		Desorción isotérmica (% p/p)
		300°C	400°C	300°C
LNL Mg	5,0	5,4	5,6	2,8
LNL Ca	4,5	4,7	4,7	3,8
LNL Ti	4,4	4,0	4,6	4,2
LNL	5,6	4,9	5,5	4,3

Hay una buena correlación entre los valores teóricos y experimentales para todas las muestras, excepto para LNLMg. En este caso, se midió un cambio de masa de 5,6 % en contraste con un 5,0 % de valor teórico, lo cual sugiere la formación de otras especies gaseosas además de hidrógeno.

3.3.3 Caracterizaciones estructurales y reconstrucción de rutas de deshidrogenación.

Se realizó la caracterización estructural de la muestra sin aditivo y las muestras dopadas después de la molienda mecánica durante 5 horas. En la figura siguiente, se presentan los patrones de XRD (fig. 3.12 A) y los espectros de FTIR (fig. 3.12 B).

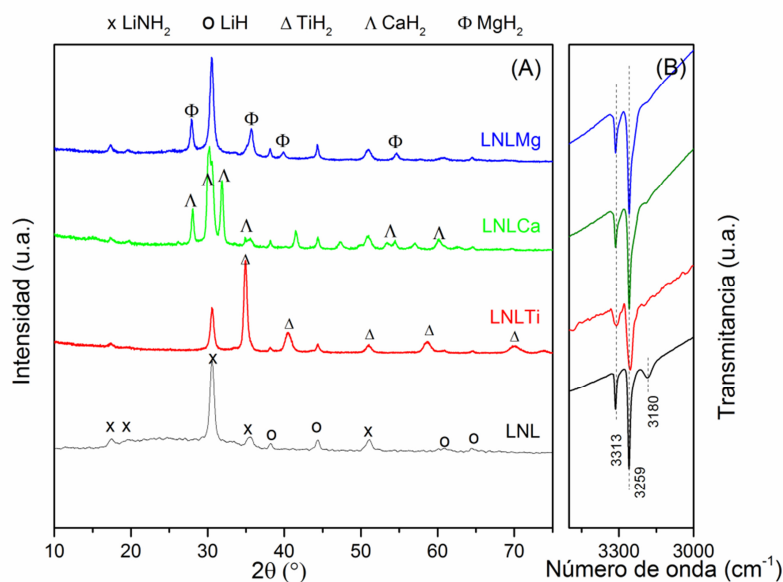


Figura 3.12: Patrones de XRD (A) y espectros de FTIR (B) de LNL y LNLX (X= Mg, Ca and Ti) luego de la molienda mecánica.

Para cada compuesto dopado, tal como se observa en la figura 3.12 A, se detectaron claramente las fases MgH₂, CaH₂ y TiH₂. Además se identificaron los picos de difracción más intensos de LiH. Todas las muestras evidenciaron la presencia de LiNH₂ por las vibraciones N-H en 3313 y 3259 cm⁻¹ (fig. 3.12 B). En el caso de LNL, la presencia simultánea de Li₂NH quedó inequívocamente demostrada por la identificación de la banda a 3180 cm⁻¹. La ausencia de cambios en la energía

de vibración N-H indicó que no hubo reacción entre LiNH_2 y los hidruros agregados durante el proceso de molienda. Por otra parte, en algunos casos, fue detectada la banda característica de LiOH (3677 cm^{-1}), posiblemente debido al contacto de los polvos con la humedad durante la manipulación de la celda de FTIR (en un rango de longitud de onda no mostrada en la figura 3.12 B). Por todas estas razones puede afirmarse que la molienda mecánica constituye solo una mezcla física de los materiales de partida.

Para entender las diferencias observadas en los comportamientos de deshidrogenación/ hidrogenación de las muestras con aditivo, se estudiaron sus características estructurales después de ciclos de hidrógeno. La Figura 3.13 muestra los patrones de XRD y los espectros de FTIR de las muestras hidrogenadas LNL y LNLX obtenidas después de alrededor de 5 ciclos sucesivos a 300°C .

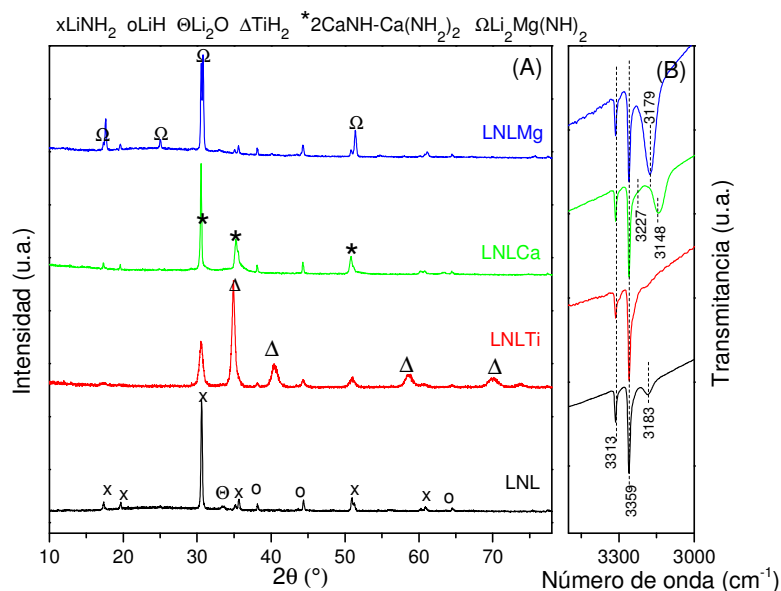


Figura 3.13: Patrones de XRD (A) y espectros de FTIR (B) de LNL y LNLX (X= Mg, Ca y Ti) luego del ciclado en hidrógeno.

Los picos de difracción característicos de LiNH_2 y LiH , correspondientes al material de partida se observaron para todas las muestras. De hecho, para LNL y LNLTi, por XRPD solo se detectaron los materiales de partida y no se ven nuevas fases después del ciclado, con lo cual puede decirse que bajo las condiciones estudiadas en este trabajo el TiH_2 no reacciona con el sistema base. Sin embargo, se

observaron cambios estructurales relevantes para LNL_{Mg} y LNL_{Ca}. Por un lado, como consecuencia del ciclado en hidrógeno para LNL_{Mg}, se detectaron los picos de difracción más intensos y la banda de FTIR en 3179 cm⁻¹ asociados al imiduro mixto de litio y magnesio Li₂Mg(NH)₂. Por otro lado, el patrón de XRD de LNL_{Ca} también muestra cambios en comparación con el material base ciclado. Según publicaciones anteriores [60] [64], los picos intensos a 2θ = 35,3° y 50,7°, puede atribuirse a la formación de una solución sólida de amiduro e imiduro de calcio 2CaNH-Ca(NH₂)₂. Las bandas de FTIR en 3227 cm⁻¹ y 3148 cm⁻¹, confirman su formación bajo ciclado en hidrógeno, con la presencia en simultáneo de una cantidad extra de LiNH₂ con bandas características a 3313 cm⁻¹ y 3259 cm⁻¹.

De los resultados anteriores, es evidente que CaH₂ y MgH₂ interactuaron de forma diferente con el sistema LiNH₂-1,6LiH. Sin embargo, esta interacción podría ocurrir durante el tratamiento térmico en atmósfera de hidrógeno (0,7 MPa), realizado durante media hora a 300°C antes de la primera deshidrogenación. Las diferencias en las capacidades de almacenamiento de hidrógeno obtenidas por TG y deshidrogenación isotérmica (Tabla 3.2) avalan esta idea. La Figura 3.14 muestra las curvas de la evolución del contenido de hidrógeno para estos dos sistemas durante el calentamiento hasta 300°C bajo 0,7 MPa de hidrógeno utilizando una rampa de calentamiento ~5°Cmin⁻¹. La curva de LNL también es incluida para su comparación.

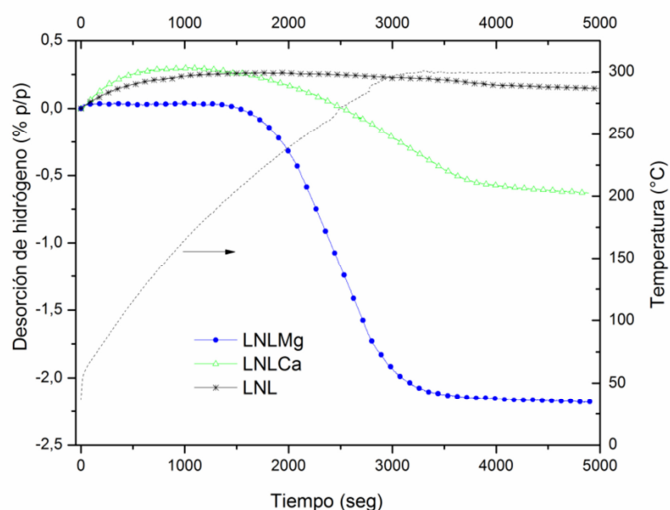


Figura 3.14: Calentamiento hasta 300°C de LNL and LNLX (X= Mg, Ca) bajo 0,7 MPa de hidrógeno.

Durante el calentamiento bajo presión de hidrógeno las muestras LNL y LNLCa presentan una pequeña absorción aparente de hidrógeno y por el contrario, para la muestra LNLMg, no se midió una interacción clara con hidrógeno hasta 200°C. Luego de dicho tratamiento térmico, los sistemas dopados con Mg y Ca liberan 2,2 % y 0,6 % en peso de hidrógeno respectivamente, evidenciando interacción entre reactivos. Para aclarar la naturaleza de las reacciones, las muestras se estudiaron después de este calentamiento mediante la combinación de las técnicas de FTIR y de XRD (Fig. 3.15 A y B, respectivamente).

Para la muestra LNLMg se identifica claramente la fase cúbica de $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ simultáneamente con LiNH_2 y LiH , mientras que los picos más intensos asociados con MgH_2 están ausentes. Además se observan picos débiles desconocidos en posiciones 2θ de 12,4, 21,6, 25,0, 33,3 y 42,0° (fig. 3.15 A). En el espectro de FTIR, además de las bandas típicas de la fase cúbica de $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ (3173 cm^{-1}) y LiNH_2 (3313 cm^{-1} y 3259 cm^{-1}), se detecta un pico débil centrado en 3241 cm^{-1} (fig. 3.15 B). Según un trabajo reciente [65], tanto los picos de XRD como la banda FTIR se pueden vincular con productos debido a la descomposición parcial de $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$.

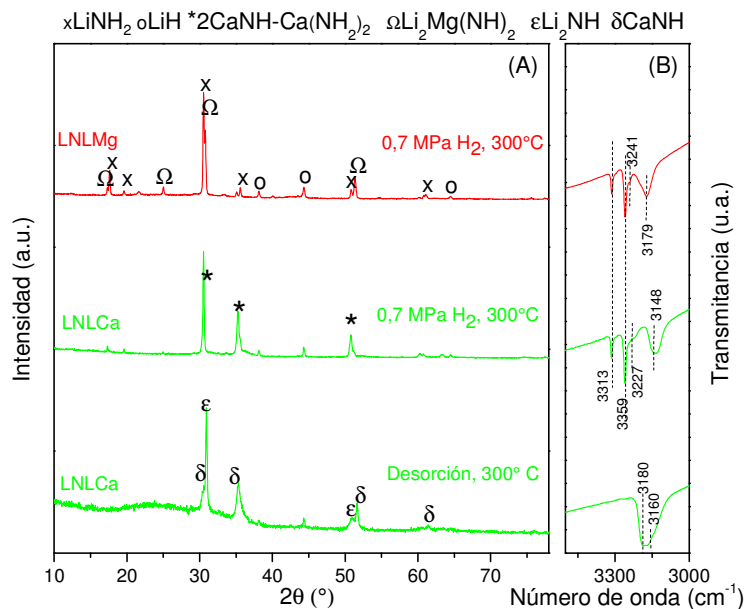
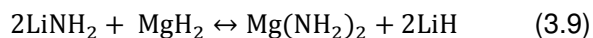


Figura 3.15: Patrones de XRD (A) y espectros de FTIR (B) de LNL y LNLX (X= Mg, Ca) luego del calentamiento hasta 300 °C bajo 0,7 MPa de hidrógeno. Para LNLCa, estado deshidrogenado a 300°C luego del ciclado.

Entonces, las reacciones que se producen durante el calentamiento bajo hidrógeno pueden expresarse como:

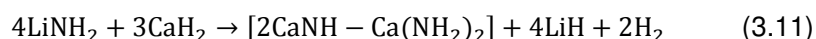


La formación de $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ es una reacción sólido-sólido exotérmica, promovida por el contacto íntimo entre los reactivos debido a la molienda. De hecho, un análisis exhaustivo de los patrones de XRD in situ de la mezcla $2\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ reveló la conversión a $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-LiH}$ antes de la deshidrogenación [53]. En este caso, la reacción parece ocurrir durante el calentamiento inicial y es seguida por la descomposición de $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ para formar $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$. La cantidad teórica de hidrógeno liberada si todo el MgH_2 agregado reaccionara con el LiNH_2 es de alrededor de 2,0 %p/p (Ver Tabla 3.2). Considerando que el cambio de masa medido durante el calentamiento con presión de hidrógeno es ligeramente superior (2,2 %), se confirma que se lleva a cabo la reacción 3.10 y además se produce la descomposición parcial de $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$.

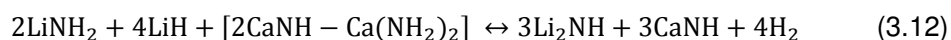
La comparación entre los patrones de XRD de la muestra obtenida luego del ciclado y la muestra con tratamiento térmico con presión de hidrógeno, evidencia que los picos asociados a los productos de descomposición de $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ desaparecen como consecuencia de ciclos de hidrógeno. Esto es confirmado adicionalmente por la ausencia de la banda a 3241 cm^{-1} (ver Figura 3.14 B). Luego, el cambio de masa extra medido por TG respecto a la capacidad teórica de este sistema se debe a la descomposición parcial de $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ a otros productos desconocidos, como fue previamente sugerido [65]. La reversibilidad de la reacción 3.10 es posible y $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ podría ser rehidrurada [51] [53]. Sin embargo, se puede inferir que se requieren presiones de hidrógeno mayores que las utilizadas en el presente estudio (0,7 MPa) para formar $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ a partir de $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$. Por esta razón, la capacidad de almacenamiento de hidrógeno de LNL Mg durante el calentamiento es de aproximadamente 5,3 %p/p, mientras después del ciclado en hidrógeno se redujo a aproximadamente 2,5 %p/p (Fig. 3.10). Este hecho es debido a la liberación de 2,0 % de hidrógeno de forma irreversible (reacción 3.9 y Fig. 3.14) sumado a aproximadamente un 0,2 % debido a la descomposición parcial de $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$.

Puede concluirse entonces que no es posible la rehidruración de $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ bajo las condiciones de presión y temperatura empleadas en este trabajo.

La reactividad de la muestra LNLCa durante el calentamiento es diferente. Mediante XRD luego de calentar hasta 300°C bajo $0,7\text{ MPa}$, se identificaron las fases LiH y LiNH_2 mientras que el CaH_2 ha desaparecido (Fig. 3.15). Además, tal como se observó para la muestra ciclada (fig. 3.13 A), se identificaron los picos característicos de la solución sólida $2\text{CaNH}-\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$. Como soporte adicional, están presentes sus bandas típicas a 3227 cm^{-1} y 3148 cm^{-1} . Teniendo en cuenta que durante el calentamiento con presión de hidrógeno se produce tanto la formación de solución sólida como la liberación de hidrógeno, se puede proponer que tiene lugar la siguiente reacción:



Según la reacción 3.11, si todo el CaH_2 ($0,2$ moles) reacciona con LiNH_2 , se libera $0,6\%$ de hidrógeno (véase la Tabla 3.3). Este valor está totalmente de acuerdo con el obtenido durante el calentamiento bajo $0,7\text{ MPa}$ de hidrógeno (fig. 3.13). A diferencia de lo que ocurre para la muestra con MgH_2 , la modificación con CaH_2 presenta buena reversibilidad. Estudios de XRD y FTIR de LNLCa deshidrogenado después del ciclado muestran los picos de difracción más intensos de las fases Li_2NH y CaNH , así como sus bandas típicas en 3180 cm^{-1} y 3160 cm^{-1} , respectivamente. Por lo tanto, la reversibilidad de almacenamiento de hidrógeno de la solución sólida involucra la formación de Li_2NH y CaNH en el estado deshidrogenado utilizando LiNH_2 que quedó sin reaccionar de acuerdo a la siguiente reacción:



La rehidrogenación del sistema LNLCa es posible a través de la ocurrencia de la reacción 3.12 sumada a la reversibilidad dada por la reacción 3.2 utilizando el exceso de LiNH_2 que queda sin reaccionar. Según cálculos teóricos (ver Tabla 3.3), se libera $1,2\%$ de hidrógeno debido a la reacción entre $2\text{CaNH}-\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ y LiNH_2 (reacción 3.12). La cantidad remanente de LiNH_2 es capaz de almacenar $2,7\%$ según la reacción 3.2. Por lo tanto, la capacidad de almacenamiento teórica total puede entenderse como la combinación de reacciones 3.2 y 3.12 y resulta de $3,9\%$. Este valor concuerda con la capacidad medida en el primer ciclo de desorción, es

decir, 3,8 %. La elucidación de las interacciones químicas entre LiNH_2 y CaH_2 durante el ciclado en hidrógeno constituye una contribución novedosa al conocimiento del sistema Li-Ca-N-H.

En la Tabla 3.3 se presentan las capacidades de almacenamiento de hidrógeno teóricas de los sistemas estudiados, discriminando entre las correspondientes al primer calentamiento con presión de H_2 y el ciclado posterior. Las mismas fueron calculadas a partir de las reacciones 3.2, 3.3, 3.10, 3.11 y 3.12. Además se incluyen los valores experimentales obtenidos por mediciones volumétricas isotérmicas.

Tabla 3.3: Capacidades de almacenamiento de hidrógeno teóricas calculadas a partir de las reacciones 3.1, 3.2, 3.3, 3.10, 3.11 y 3.12 y experimentales durante mediciones volumétricas isotérmicas.

Muestra	Capacidad teórica ⁽¹⁾	Capacidad teórica (primer calentamiento bajo presión de H_2)		Capacidad teórica (durante el ciclado)	Capacidad medida
		$\text{LiNH}_2 + \text{MH}_2$	$\text{LiNH}_2 + \text{LiH}$		
LNL Mg	5,0	2,0 ⁽²⁾	3,0 ⁽³⁾	3,0 ⁽³⁾	2,8
LNL Ca	4,5	0,6 ⁽²⁾ (1,2) ⁽⁴⁾	3,9 ⁽³⁾ (2,7) ⁽⁵⁾	1,2 ⁽⁴⁾ + 2,7 ⁽⁵⁾	3,8
LNL Ti	4,4	-	4,4	4,4 ⁽¹⁾	4,2
LNL	5,6	-	5,6	5,6 ⁽¹⁾	4,3

⁽¹⁾ Basado en las reacciones 3.1 y 3.2.

⁽²⁾ Basado en la reacción 3.10 o 3.11, asumiendo que todo el aditivo agregado reacciona con LiNH_2 .

⁽³⁾ Basado en las reacciones 3.1 y 3.2 usando el LiNH_2 que no reaccionó luego de las reacciones 3.10 o 3.11.

⁽⁴⁾ Basado en la reacción 3.12.

⁽⁵⁾ Basado en las reacciones 3.1 y 3.2 usando el LiNH_2 que no reaccionó luego de las reacciones 3.11 y 3.12.

3.3.4 Estudios termodinámicos.

Para el material base, se midieron isotermas de presión-composición, tanto de hidrogenación como de deshidrogenación a distintas temperaturas (250, 275, 300 y 325°C). Todas las isotermas tienen pendiente y no un plateau claro (ver Fig. 3.16).

Este comportamiento puede interpretarse según investigaciones recientes, las cuales han demostrado que LiNH_2 y Li_2NH son las fases dominantes en los estados hidrogenados y deshidrogenados respectivamente, y que el mecanismo de transformación entre el amiduro e imiduro de litio se da a través de una reacción reversible que ocurre de manera no estequiométrica. David y colaboradores [39] explicaron que tanto la descomposición como la hidrogenación del amiduro e imiduro dependen de la migración de los cationes Li^+ e H^+ y su movilidad es la responsable de los estados de no estequiometría observados. Se propuso que la etapa controlante era la movilidad del catión Li^+ en la estructura del imiduro para crear un par de defecto de Frenkel: un intersticio con carga positiva $[\text{LiLiNH}_2]^+$ y una vacancia de litio $[\text{Li}\square\text{NH}_2]^-$. Siguiendo esta idea, Wu [59] ha propuesto que el almacenamiento de hidrógeno de $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ podría además depender fuertemente de la migración de pequeños iones móviles como Li^+ , H^+ y H^- . Un trabajo reciente de Makepeace [66] demostró la formación y evolución de las especies intermedias no estequiométricas de forma $\text{Li}_{1+x}\text{NH}_{2-x}$ a través de mediciones de XRD in situ en sincrotrón, siendo esta observación consistente con el mecanismo basado en defectos tipo Frenkel propuesto por David [39]. Entonces, el comportamiento de la curva inclinada puede estar relacionado con la conversión de LiNH_2 en Li_2NH que involucra la formación de especies no estequiométricas.

Al no contar con un plateau claro, para estimar la entalpía de deshidrogenación se consideraron dos conjuntos de presiones de equilibrio, que corresponden a dos contenidos diferentes de hidrógeno (ver rectas verticales 1 y 2 en la Figura 3.16 A). Como se observa en el gráfico de van't Hoff de la Figura 3.16 B, ambos ajustes arrojan resultados similares, indicando una entalpía estimada de aproximadamente -89 kJmol^{-1} . Este valor es mayor a aquellos reportados en literatura, los cuales se encuentran entre -50 y -67 kJmol^{-1} . Esta diferencia podría responder a dos motivos. Por un lado, es posible que las mediciones no hayan sido realizadas en condiciones de equilibrio, sobre todo aquellas a temperaturas bajas (250 y 275°C). Por otro lado, la liberación indeseada de amoníaco, no capturado por LiH , provoca la modificación de ruta de deshidrogenación. Este fenómeno es más importante a altas temperaturas (300 y 325°C), como fue previamente demostrado por L. Fernandez Albanesi [25].

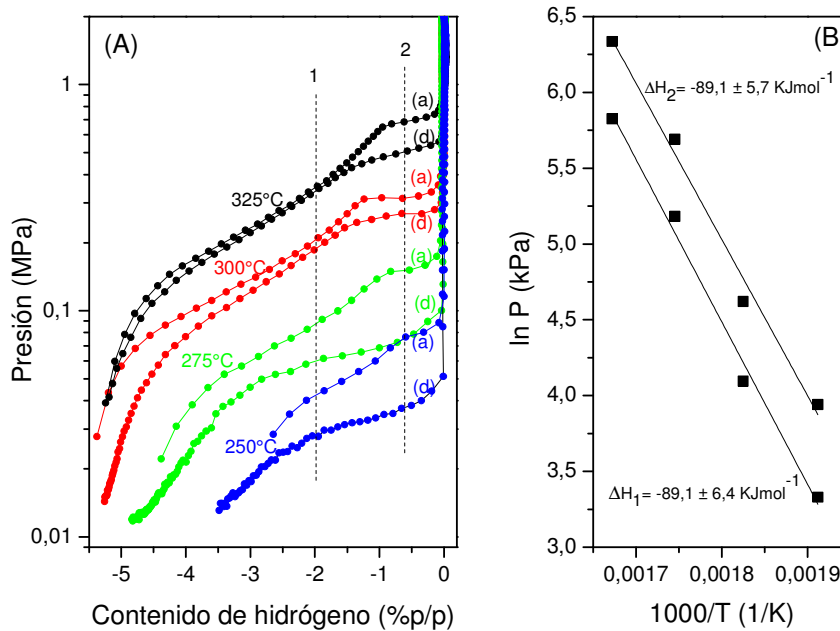


Figura 3.16: Isothermas de presión-composición de absorción (a) y desorción (d) de H₂ del material base a distintas temperaturas (A). Entalpías de deshidrogenación estimadas (B).

Para el estudio completo del sistema LiNH₂-LiH dopado con MH₂ (con M = Mg, Ca y Ti), se realizaron isothermas presión-composición de deshidrogenación y rehidrogenación a 300°C (fig. 3.17 A y B, respectivamente). A dicha temperatura, la isoterma de deshidrogenación para LNL muestra un plateau inicial de ~1.4 %p/p H₂ a aproximadamente 0,30 MPa de presión de hidrógeno. Las isothermas para Ca y Ti tienen una forma y un comportamiento similar al del material sin aditivo, con pequeñas diferencias en el ancho del plateau inicial y en la presión de hidrógeno de equilibrio para cada valor de contenido de hidrógeno. En el caso de la muestra LNLCa, la presión de equilibrio, tanto para el proceso de deshidrogenación como para el de hidrogenación, resulta inferior (0,24 MPa/0,28 MPa) a la de la muestra LNL (0,28 MPa/0,3 MPa). Probablemente, la presencia de la solución sólida 2CaNH-Ca(NH₂)₂ en el sistema LNLCa tiene una influencia menor. Sin embargo, los cambios observados no son suficientes para confirmar un cambio en la estabilidad termodinámica del sistema. Por el contrario, la adición de MgH₂ aumenta significativamente el valor de la presión de equilibrio respecto al sistema LiNH₂-LiH.

Para la muestra LNLMg, durante la deshidrogenación, se observan dos mesetas inclinadas: la primera a 1,24 MPa y la segunda, a 0,45 MPa. Teniendo en cuenta las reacciones propuestas anteriormente para este sistema, el primer plateau puede estar asociado a la descomposición de una cantidad residual de $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ formado durante el calentamiento con 1,5 MPa. El segundo puede estar relacionado con la descomposición de LiNH_2 dopado con MgH_2 . Es importante destacar que el primer plateau no se observa en la rehidrogenación porque la presión de hidrógeno no es suficiente para rehidrogenar $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$. El hecho de que la presión de equilibrio del sistema modificado con magnesio sea mayor que la del material base, resulta atractivo y pone en evidencia la modificación de la termodinámica del sistema Li-N-H por el agregado de magnesio, mientras que la adición de CaH_2 y TiH_2 tiene un efecto secundario.

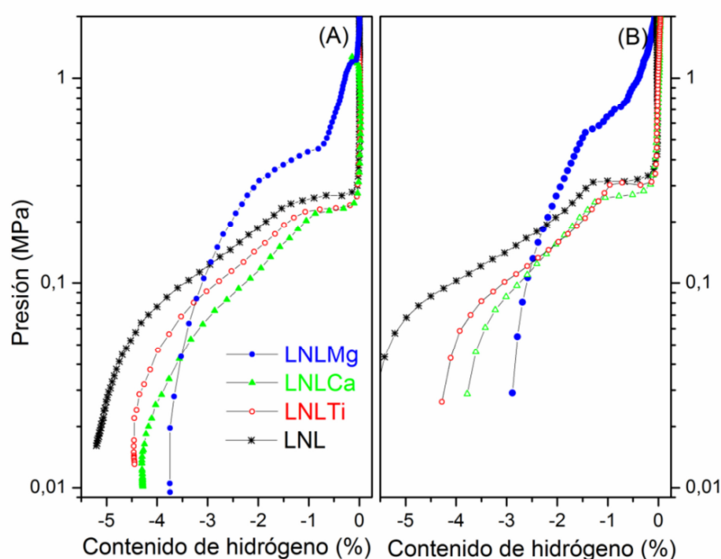


Figura 3.17: Isothermas de presión-composición de deshidrogenación (A) y rehidrogenación (B) de las muestras LNL y LNLX (X= Mg, Ca, Ti) a 300°C.

Por otra parte, se calcularon las energías de activación de deshidrogenación de las muestras LNLX (X= Mg, Ca, Ti) por el método de Kissinger y se compararon los valores obtenidos con el del material base. A partir de las curvas de DSC, se determinaron los máximos de las curvas empleando diferentes velocidades de calentamiento (1, 2, 3, 5 y 10 °Cmin⁻¹). En la fig. 3.18 se presenta el gráfico de

Kissinger para cada sistema, que muestra la dependencia de $\ln(\beta/T^2)$ en función de (T^{-1}) .

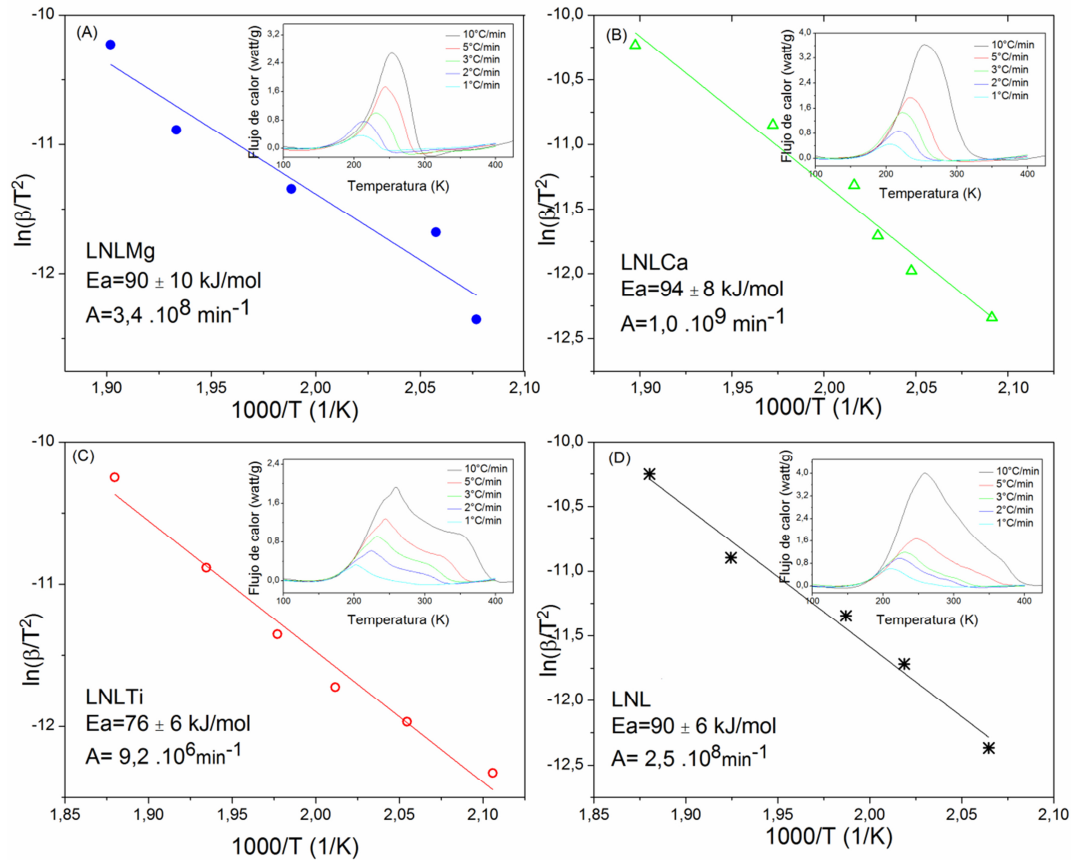


Figura 3.18: Gráfico de Kissinger de LNL y LNLX (X= Mg, Ca, Ti) luego de la molienda mecánica. Los gráficos insertados son curvas de DSC obtenidas con distintas rampas de calentamiento (1, 2, 3, 5 y 10 °Cmin⁻¹).

Las energías de activación para la deshidrogenación para LNL Mg y LNL Ca son $90 \pm 10 \text{ kJmol}^{-1}$ y $94 \pm 8 \text{ kJmol}^{-1}$, respectivamente, las cuales son muy similares a la obtenida para el material sin aditivo ($90 \pm 6 \text{ kJmol}^{-1}$). La energía de activación para LNL Ti es $76 \pm 6 \text{ kJmol}^{-1}$, resultando ser un 18 % menor que la del material de referencia. En principio, estos valores parecen contradictorios ya que el valor más bajo de energía de activación fue obtenido para LNL Ti y justamente este sistema es el que presentó la peor cinética de deshidrogenación. Sin embargo, para este sistema, el factor pre-exponencial es de al menos 1,5 órdenes de magnitud menor

respecto al material no dopado. Para entender el comportamiento cinético de las muestras, se calculó la constante cinética (k) para una temperatura específica a partir de los valores obtenidos de energía de activación (E_a) y factor pre-exponencial (A), en base a la ecuación de Arrhenius:

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (3.13)$$

En la Tabla 3.4 se muestran los valores de E_a , A y k (a 250 y 240°C) para materiales con y sin aditivo. Los valores de k son consistentes con las velocidades de deshidrogenación calculadas previamente. A 250°C el valor de k para LNLMg es 1,2 veces mayor que el de la muestra base, mientras que el valor de k para LNLTi es el más bajo. El bajo valor obtenido para LNLTi puede estar asociado al hecho de que TiH_2 impide el contacto directo entre $LiNH_2$ y LiH . La presencia de TiH_2 cristalino después de la molienda y también después de los ciclos en hidrógeno es clara y contrasta con la desaparición de MgH_2 y CaH_2 luego del ciclado debido a la interacción con $LiNH_2$.

Tabla 3.4: Valores calculados de E_a , A and k a 240 y 250°C.

Muestra	E_a (kJmol ⁻¹)	A (min ⁻¹)	k a 250°C (min ⁻¹)	k a 240°C (min ⁻¹)
LNL	90 ± 6	2,5 10 ⁸	0,26	0,17
LNLMg	90 ± 10	3,4 10 ⁸	0,31	0,21
LNLCa	94 ± 8	1,0 10 ⁹	0,38	0,25
LNLTi	76 ± 6	9,2 10 ⁶	0,22	0,15

3.3.5 Interpretación del control cinético.

Todas las curvas de deshidrogenación obtenidas de manera experimental presentan una forma similar. En todos los casos, puede calcularse cómo varía la conversión en función del tiempo, la cual toma un valor positivo que varía entre 0 y 1, obtenido como el cociente entre el hidrógeno desorbido a cierto tiempo (t) y el hidrógeno total desorbido por la muestra. Los ajustes realizados con la ecuación 3.14

resultaron ser muy buenos, lo cual indica que todas las mediciones de deshidrogenación isotérmicas a 300°C para los diferentes sistemas muestran un comportamiento representado por un decaimiento exponencial de la cantidad de hidrógeno liberado en todo el rango de tiempo estudiado.

$$\alpha = 1 - e^{-t/\tau} \quad (3.14)$$

donde α es conversión, t es tiempo y τ el tiempo característico.

Este comportamiento incluso se ve para mediciones isotérmicas realizadas a temperaturas menores. En la figura 3.19 se muestran los puntos experimentales expresados como conversión (α) en función del tiempo y el ajuste con la función de decaimiento exponencial para el segundo ciclo de desorción de cada una de las muestras. Claramente, el parámetro característico τ representa adecuadamente las diferencias en las velocidades de deshidrogenación de los compuestos con y sin aditivo y evidencia los diferentes tiempos para alcanzar la conversión completa. En la figura 3.20 se muestra el tiempo característico de cada muestra en cada ciclo medido. La deshidrogenación completa para los sistemas LiNMg y LiNCa requiere menor τ y este parámetro aumenta débilmente con los ciclos de hidrógeno.

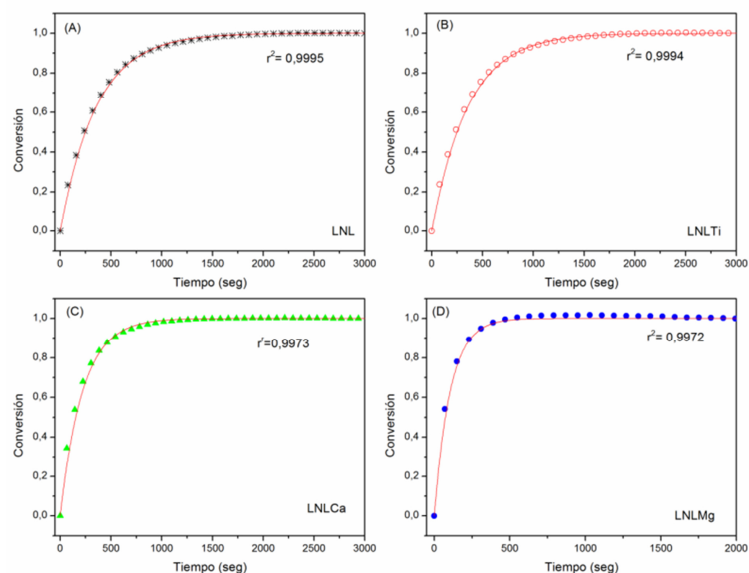


Figura 3.19: Conversión en función del tiempo para el segundo ciclo de deshidrogenación de las muestras LNL (A), LNLTi (B), LNLCa (C) y LNLMg (D). Símbolos: puntos experimentales; línea continua: curva de ajuste.

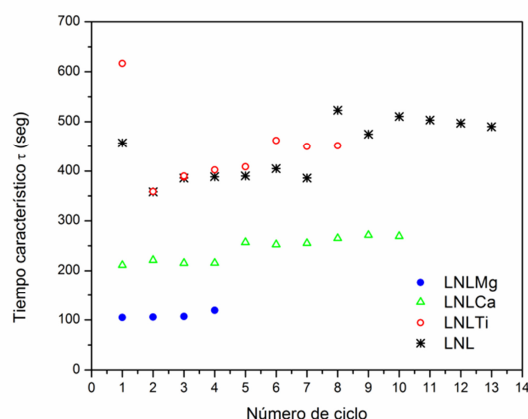


Figura 3.20: Variación del tiempo característico con el número de ciclo.

El mecanismo cinético observado es análogo a una reacción de primer orden, donde la velocidad depende de la concentración de uno de los reactivos y puede interpretarse que el paso limitante es la difusión. Por lo tanto, en base a estos resultados, se puede afirmar que la deshidrogenación de los sistemas estudiados presenta un control cinético del tipo difusivo en el rango completo de liberación de hidrógeno, tanto para los sistemas con aditivo como para el material base. Teniendo en cuenta los modelos propuestos por David, Wu y Makepeace explicados previamente, puede decirse que la etapa controlante de la velocidad del proceso de deshidrogenación del sistema Li-N-H está asociada a la movilidad de Li^+ y H^+ en el imiduro de litio, que podría estar mejorada con el agregado de MH_2 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}$). Sin embargo, el efecto beneficioso sobre la movilidad de los iones por el agregado de estos aditivos no es suficiente para modificar el tipo de control de la reacción. Por lo tanto, para mejorar drásticamente la cinética de deshidrogenación del sistema Li-N-H dopado, las investigaciones futuras deberán orientarse al aumento de la velocidad de difusión del Li^+ y/o minimizar las distancias de difusión.

3.4 Conclusiones del capítulo

El material compuesto estudiado presenta características novedosas. Por un lado, coexiste hidrógeno protónico ($\text{H}^{\sigma+}$) en LiNH_2 e hidrógeno aniónico ($\text{H}^{\sigma-}$) en LiH . Por otro lado, la generación de hidrógeno depende de la interacción química entre

reactivos. Una de las fuerzas impulsoras principales de la deshidrogenación podría ser el alto potencial químico de la combinación de $H^{\sigma+}$ y $H^{\sigma-}$ para dar hidrógeno molecular ($\Delta H = -17,37$ eV).

Se logró optimizar el material compuesto $LiNH_2-1,6LiH$ a partir de cambios en su síntesis, orientados a mejorar el contacto entre fases y evitar la liberación irreversible de NH_3 . Fijando un tiempo de molienda en 5 h, una velocidad de rotación del molino en 500 rpm y realizando mezclados manuales intermedios, se obtuvo un material con buena estabilidad al ciclado y mayores velocidades de captura y liberación de H_2 . Una vez optimizado dicho material base ($LiNH_2-1,6LiH$), se lo estudió sistemáticamente con el agregado de MH_2 ($M=Mg, Ca, Ti$). Los resultados demostraron que CaH_2 y MgH_2 son los mejores aditivos bajo las condiciones experimentales estudiadas y que por otro lado, el agregado de TiH_2 no tuvo un efecto beneficioso detectable. La velocidad de deshidrogenación del sistema con calcio resultó tres veces mayor a la del sistema base con una capacidad reversible de almacenamiento de H_2 de 3,8 %p/p. Para el sistema Li-Ca-N-H, el almacenamiento involucra la formación de una solución sólida de $2CaNH-Ca(NH_2)_2$ en el estado absorbido y la mezcla $LiNH_2-CaNH$ en el desorbido. Por otro lado MgH_2 reacciona con el $LiNH_2$ durante el calentamiento para formar $Li_2Mg(NH)_2$, el cual no puede ser rehidrogenado en las condiciones experimentales de trabajo. Solo para el sistema Li-Mg-N-H pudo lograrse desestabilización termodinámica. Además, el análisis de las curvas de la cinética nos permite decir que la deshidrogenación del sistema $LiNH_2 - LiH$ con y sin aditivos, presenta un control difusivo.

Capítulo 4

Estudio del sistema Li-Mg-N-H

En el capítulo anterior se mostró la potencialidad del sistema Li-N-H como almacenador de hidrógeno y se analizó el efecto de diversos aditivos. Pudo observarse que barreras cinéticas severas hacen que su principal limitación sea la temperatura de operación requerida para alcanzar velocidades de reacción razonables a fin de cumplir con los requerimientos exigidos como material almacenador. Durante la última década, en la búsqueda de temperaturas de operación moderadas, el estudio de sistemas pseudo-cuaternarios cobró relevancia, en particular aquellos que contienen litio y magnesio. Esto se debe fundamentalmente a que la incorporación de Mg modifica favorablemente la termodinámica del sistema Li-N-H tal como se mostró en el capítulo 3. Por ello, en la actualidad, el sistema Li-Mg-N-H es uno de los más estudiados.

Luego de realizar una breve introducción al almacenamiento de hidrógeno en los sistemas Li-Mg-N-H en la sección inicial, este capítulo se centrará en el estudio del material compuesto $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$, el cual se considerará como material base, y su modificación por el agregado de LiBH_4 . En primera instancia, se presentará el

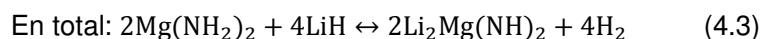
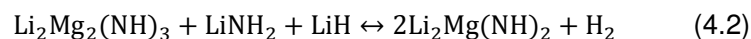
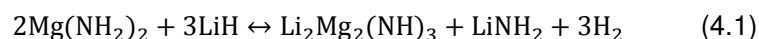
método de síntesis de ambos materiales y su caracterización estructural previa a la interacción con hidrógeno. Luego, se analizará su comportamiento cinético, reversibilidad en el almacenamiento de hidrógeno y se mostrarán las rutas de deshidrogenación. Posteriormente se mostrará el estudio de su termodinámica. Finalmente se explicará el rol de la fase formada $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ en la deshidrogenación del material compuesto $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$.

4.1 Introducción al almacenamiento de H_2 en el sistema Li-Mg-N-H

En los últimos años se han estudiado diversos materiales compuestos formados a partir de la combinación de especies que contienen hidrógeno protónico ($\text{H}^{\sigma+}$), como LiNH_2 , $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$, $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$, N_2H_4 , NH_3 e hidrógeno aniónico ($\text{H}^{\sigma-}$), como LiH , MgH_2 , LiBH_4 , $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, LiAlH_4 .

En particular, el material compuesto $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ resulta ser especialmente atractivo. La estrategia original de desestabilizar el enlace N-H en los sistemas Li-N-H utilizando pequeñas cantidades de Mg tal como fue presentado en el capítulo anterior, condujo a la idea de combinar MgH_2 y LiNH_2 de una manera análoga a la combinación de LiH y LiNH_2 . Utilizando LiNH_2 y MgH_2 como materiales de partida, se da lugar a la formación de dicho material compuesto. La desestabilización termodinámica lograda permitió que la temperatura de operación se redujera considerablemente respecto a la lograda para el material compuesto $\text{LiNH}_2\text{-LiH}$ y además, su buena reversibilidad, relativa alta capacidad (5,5 %p/p de H_2) y entalpía adecuada ($\sim 44,1 \text{ kJmol}^{-1} \text{ H}_2$), lo convirtieron en un sistema interesante de explorar y estudiar por ser potencialmente útil para aplicaciones móviles [67] [68] [69] [70].

Hu y colaboradores [71] han determinado que su deshidrogenación consta de un proceso en dos etapas de acuerdo al siguiente mecanismo:



Además de la mezcla binaria $\text{LiNH}_2/\text{MgH}_2$, también se han estudiado las mezclas reactivas $\text{LiBH}_4/\text{MgH}_2$ y $\text{LiNH}_2/\text{LiBH}_4$ y en todos los casos, las propiedades termodinámicas resultaron ser mejores que las de sus constituyentes individuales. Sin embargo, en la práctica se requieren temperaturas mayores a 200°C para lograr velocidades interesantes. Estudios cinéticos han demostrado que la etapa limitante de la deshidrogenación está controlada por difusión [72] [73].

En este sentido, Yang y colaboradores [74] presentaron una estrategia para mejorar las propiedades de los materiales compuestos binarios, la cual consistía en la creación de materiales compuestos multi- componente, combinando LiNH_2 , MgH_2 y LiBH_4 (ver figura 4.1).

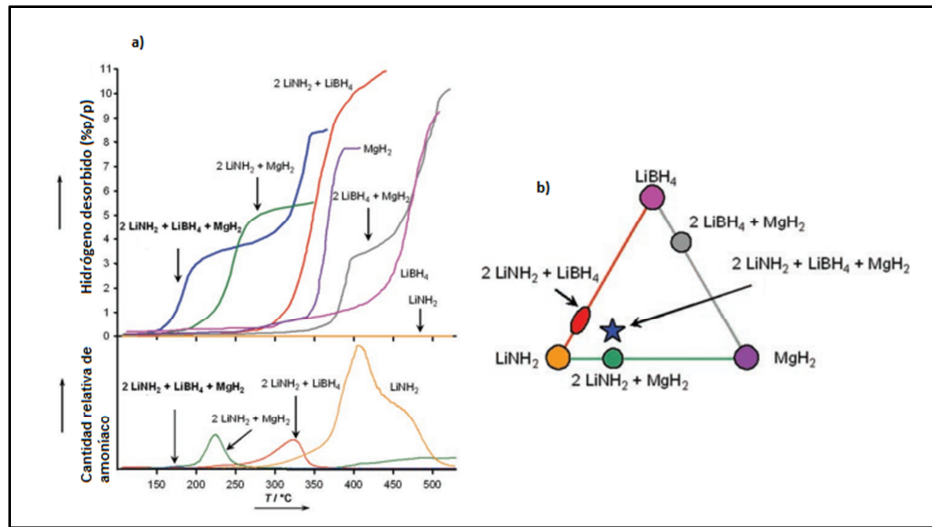


Figura 4.1: a) Gas liberado en función de la temperatura medido con una rampa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$: arriba el hidrógeno y debajo el amoníaco para la mezcla terciaria, las mezclas binarias y los constituyentes individuales; b) Diagrama ternario $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2\text{-LiBH}_4$ [74].

La elección de estos reactivos respondía a que los constituyentes hidruros presentaban alta capacidad gravimétrica, las mezclas binarias constituían los mejores sistemas almacenadores estudiados hasta el momento y además existía evidencia que indicaba que la utilización de MgH_2 estaba relacionada con la supresión de la emisión de amoníaco. Se pudo demostrar que el material compuesto $2\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2\text{-LiBH}_4$ exhibía una ruta de reacción “auto catalizada”, responsable de cinéticas más rápidas, menores temperaturas de desorción comparadas con las correspondientes a los sistemas binarios y la supresión de la emisión de amoníaco. Pudo explicarse que

la mejora en las propiedades se debió a la formación de una fase iónica de baja temperatura de fusión ($\sim 100^\circ\text{C}$), de fórmula química $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$. Se clarificó que se trataba de una ruta auto-catalizada ya que la fase $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ servía para pre-formar el núcleo de uno los productos de la deshidrogenación ($\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$) de $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$. Además se demostró que con el agregado de pequeñas cantidades de LiBH_4 al material compuesto $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$, el valor $|\Delta H|$ se redujo de 40 a $36,5 \text{ kJmol}^{-1}$ y la temperatura correspondiente a la presión de equilibrio a 1 bar decreció 20°C [75].

Por otro lado, se reportó un efecto similar con el agregado de otros borohidruros como CaBH_4 y MgBH_4 ya que los mismos se convierten a LiBH_4 con posterior formación de $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ durante la deshidrogenación [76] [77] [78]. Cao y colaboradores [79] estudiaron el efecto del uso de LiBH_4 , LiH y LiBr como aditivos en el material compuesto $2\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-3LiH}$. Mediante la estabilización del producto de reacción LiNH_2 por la formación de compuestos más estables como $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$, $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$ y $\text{Li}_2(\text{NH}_2)\text{Br}$, la entalpía de reacción se vio favorecida. En realidad, además de la formación de $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$, el LiNH_2 puede combinarse con otros haluros para formar conductores iónicos rápidos a base de litio como $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{Cl}$, $\text{Li}_7(\text{NH}_2)_6\text{Br}$ y $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$, tal como fue revelado por Anderson y colaboradores [80]. Estas fases amiduro-haluro presentan promisorias propiedades de almacenamiento porque pueden almacenar hidrógeno reversiblemente en presencia de LiH y la emisión de NH_3 es prácticamente nula. Li y colaboradores [81] estudiaron el agregado de haluros de litio al material $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ y en particular, demostraron los efectos beneficiosos de la fase $\text{Li}_7(\text{NH}_2)_6\text{Br}$ formada in situ ya que ésta no solo debilita el enlace N-H sino que además promueve la movilidad del catión Li^+ .

Por otro lado, el agregado de LiCl a LiNH_2 o $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ conduce a la formación de $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{Cl}$, lo que constituye un sistema más complejo. Por ejemplo, se presentó el efecto negativo del agregado de LiCl en el sistema $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$: la capacidad de almacenamiento y la velocidad de deshidrogenación se vieron deterioradas por el consumo de LiNH_2 a través de una reacción en competencia [82]. Adicionalmente, luego se demostró que el material compuesto $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{Cl-3LiH}$ es más estable termodinámicamente que $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ y comparable al $\text{LiNH}_2\text{-LiH}$ [83]. En contraste, el agregado de AlCl_3 (0,03 moles) al material $\text{LiNH}_2\text{-LiH}$ mejoró sus propiedades de almacenamiento debido a la incorporación de Al^{+3} y Cl^- a la estructura

tipo Li_2NH . En estudios posteriores, incorporando cantidades mayores de AlCl_3 al sistema Li-Al-N-H-Cl, se observaron fases cúbicas y hexagonales tipo amiduro-cloruro y las mismas fueron las responsables de las mejoras en las propiedades del material por brindar un nuevo camino de reacción [63] [84] [85].

En este capítulo se evaluará el efecto de la fase $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ en las propiedades de almacenamiento de hidrógeno del material compuesto $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\cdot 2\text{LiH}$.

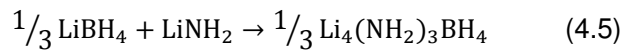
4.2 Síntesis y caracterización estructural de los materiales compuestos LM y LMB

El amiduro de magnesio no es un reactivo comercial, por lo tanto es necesario sintetizarlo en el laboratorio. La síntesis elegida comenzó a través de molienda mecánica de la mezcla $\text{LiNH}_2\cdot \text{MgH}_2$ en una proporción molar 2:1 (denominada LM) empleando una secuencia de 10 minutos de molienda y 15 de pausa por 20 horas con mezclados manuales intermedios a 1, 3, 5, 10 y 15 horas. La siguiente ecuación muestra su reacción de formación:



La formación de $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ durante la molienda fue verificada por FTIR a partir de la observación de sus bandas de vibración características a 3325 y 3271 cm^{-1} , así como también se identificó LiNH_2 residual (3313 y 3258 cm^{-1}). La banda ancha observada a 3179 cm^{-1} fue asociada a $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ (ver figura 4.2 A). A pesar de que luego de la molienda, su patrón de XRD reveló baja cristalinidad impidiendo identificar amiduros e imiduros, pudo detectarse MgH_2 e LiH cristalinos. Luego de someter la muestra LM a un tratamiento térmico bajo presión de hidrógeno de $0,6 \text{ MPa}$ durante media hora a 200°C , su cristalinidad aumentó notablemente. Mediante FTIR se identificaron las bandas de $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ y LiNH_2 . La desaparición de la banda de $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ y la identificación de aquella correspondiente a su descomposición a 3241 cm^{-1} permitió asegurar que la hidrogenación se completó con el calentamiento [86]. Adicionalmente se identificó MgH_2 e LiH por XRD (ver figura 4.2 B).

Para intentar desestabilizar este sistema, se decidió utilizar LiBH_4 . Para ello, se sintetizó otra muestra bajo las mismas condiciones experimentales partiendo de la mezcla $\text{LiNH}_2:\text{MgH}_2:\text{LiBH}_4$ en una proporción molar 2:1:0,2 (denominada LMB). Su caracterización estructural también se realizó combinando FTIR y XRD. La identificación de una banda ancha a 2300 cm^{-1} por FTIR indicó la presencia de enlaces tipo B-H (ver figura 4.3). Además, por esta técnica también se confirmó la formación de $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ y la presencia residual de LiNH_2 (ver figura 4.2 A). Al igual que para la muestra LM, por XRD se detectó un exceso de MgH_2 (ver figura 4.2 B). Adicionalmente, a partir de la identificación de sus picos de difracción principales, se probó la formación de $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ durante la molienda de acuerdo a la siguiente reacción:



La muestra LMB fue sometida al mismo tratamiento térmico (0,6 MPa H_2 a 200°C) y, tanto $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ como $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$, fueron identificados por FTIR. No se registró evidencia de LiNH_2 , MgH_2 o LiBH_4 como fases en exceso que no hubieran reaccionado, pero sí LiH .

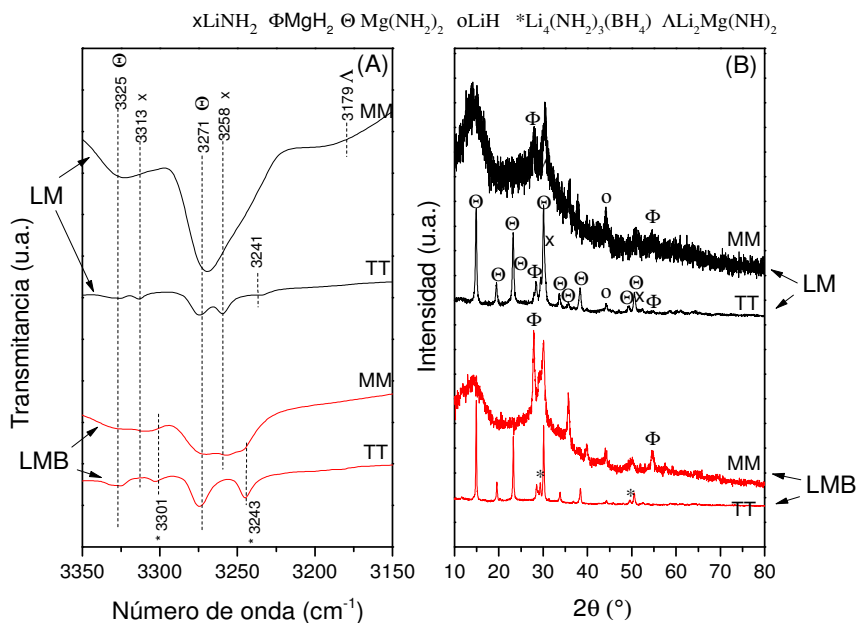


Figura 4.2: Espectro de FTIR (A) y patrones de XRD (B) de las muestras LM y LMB luego de molienda mecánica (MM) y tratamiento térmico a 200°C con $0,6\text{ MPa H}_2$ (TT).

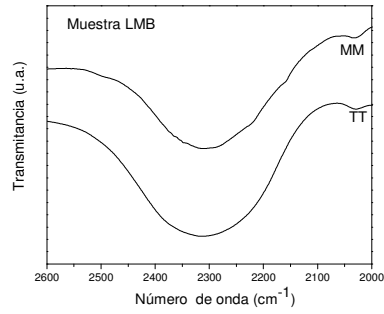


Figura 4.3: Espectros de FTIR ($2600\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$) de la muestra LMB luego de molienda mecánica (MM) y tratamiento térmico (TT).

Se tomaron micrografías SEM (figura 4.4) de la muestra LMB antes (A y B) y después del tratamiento térmico (C y D). La muestra tratada térmicamente presenta aglomerados de partículas con cierto grado de compactación y una distribución de tamaño de aglomerado que va desde 5 hasta 40 μm con un tamaño medio de 20 μm (fig 4.4 B).

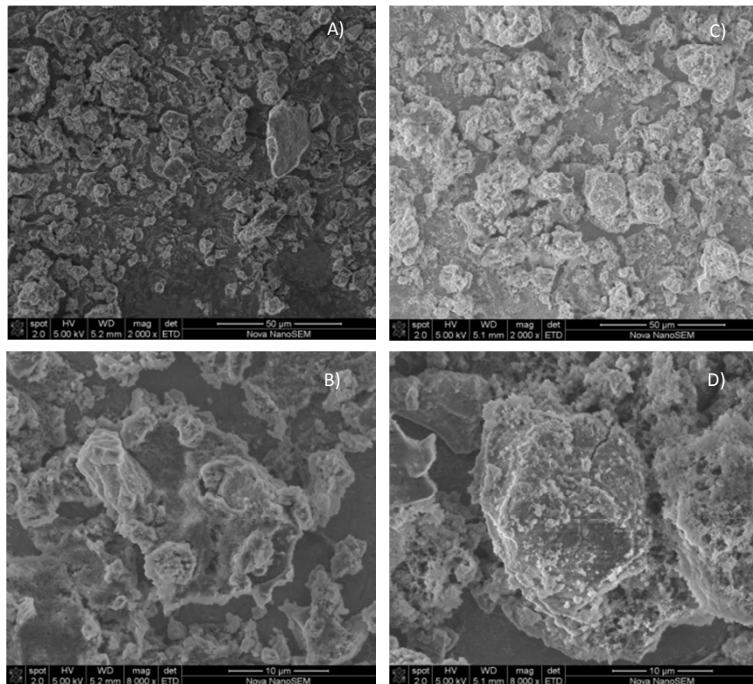


Figura 4.4: Micrografías SEM de la muestra LMB antes (A y B) y después del TT (C y D).

Entonces, mediante molienda mecánica y posterior tratamiento térmico con presión de H_2 , para ambas muestras quedó probada la formación de $Mg(NH_2)_2$ e LiH . La principal diferencia fue la formación de una nueva fase $Li_4(NH_2)_3BH_4$ durante la molienda y la ausencia de reactivos en exceso para la muestra LMB. Esta observación es consistente con investigaciones previas que indican que el agregado de $LiBH_4$ contribuye a la formación o recristalización de $Mg(NH_2)_2$ [87].

Con el fin de cuantificar la cantidad de cada fase y determinar la eficiencia de la síntesis, se llevaron a cabo refinamientos Rietveld [22] para ambas muestras luego del tratamiento térmico (figura 4.5 A, B, C).

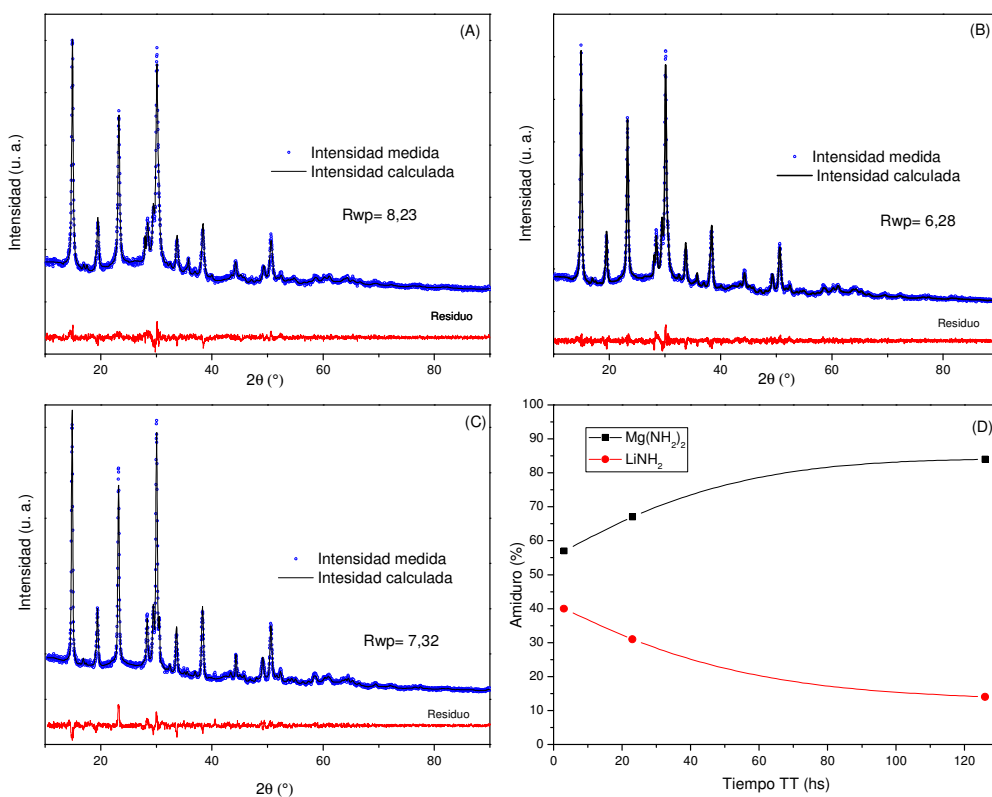


Figura 4.5: Ajustes Rietveld de muestras con TT de diferentes duraciones 3 h (A), 23 h (B), 126 h (C) y proporción entre amiduros (D).

Para la muestra LM, la relación molar entre $Mg(NH_2)_2$ y $LiNH_2$ aumentó con el tiempo de tratamiento térmico, lo cual sugiere un desplazamiento de la reacción. Para un tratamiento de 0,5 horas, la relación molar ($Mg(NH_2)_2$: $LiNH_2$) resultó de 59:41, mientras que para un tratamiento de 23 y 126 horas la relación pasó a ser 68:32 y

86:14, respectivamente (figura 4.5 D). En cuanto a la muestra LMB, como ninguno de los reactivos iniciales fue detectado luego del tratamiento térmico, se asumió que la cantidad de $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ no varía con la longitud del tratamiento. Para este caso, la relación molar $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2:\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ fue de 79:21. Es necesario mencionar que para estos cálculos solo fueron tenidos en cuenta los amiduros y compuestos relacionados ($\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ en particular), excluyendo LiH . De esta manera, los resultados resultan ser más claros y se puede realizar una comparación directa entre los compuestos de interés.

4.3 Almacenamiento reversible de H_2 de los material compuestos LM y LMB

Para evaluar la influencia de la fase $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ en el sistema, se llevaron a cabo mediciones volumétricas a 200°C . En la figura 4.6 se presentan las curvas de hidrogenación y deshidrogenación de las muestras LM y LMB correspondientes al segundo ciclo. Luego de algunos ciclos, el comportamiento observado no varía.

La velocidad de liberación de H_2 evidencia un efecto beneficioso de la fase $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ en el material compuesto. Considerando la pendiente entre 0,02 y 0,2 %p/p como función del tiempo para el segundo ciclo, se obtuvieron velocidades iniciales de $0,54 \pm 0,05$ %p/p H_2 y $1,03 \pm 0,05$ %p/p H_2 para las muestras LM y LMB respectivamente. Esto indica que, en el caso del material aditivado, la velocidad resulta ser el doble. Respecto a las absorciones, el aumento de velocidad fue mucho mayor. La muestra LM requirió de 30 minutos para alcanzar un 90% de su capacidad total, mientras que la muestra LMB, solo 75 segundos. Por otro lado, la formación de $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$, se tradujo en una pérdida de capacidad de ~10%. Este valor resultó ser menor al calculado de manera teórica (34%) considerando que primero LiNH_2 reaccionó con LiBH_4 según la reacción 4.5 y que, luego, el remanente reaccionó con MgH_2 para dar lugar a la formación de $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ a través de la reacción 4.4. Entonces, la evidencia recolectada indicó que podía existir otra reacción no presentada hasta el momento que actúe como fuente de H_2 .

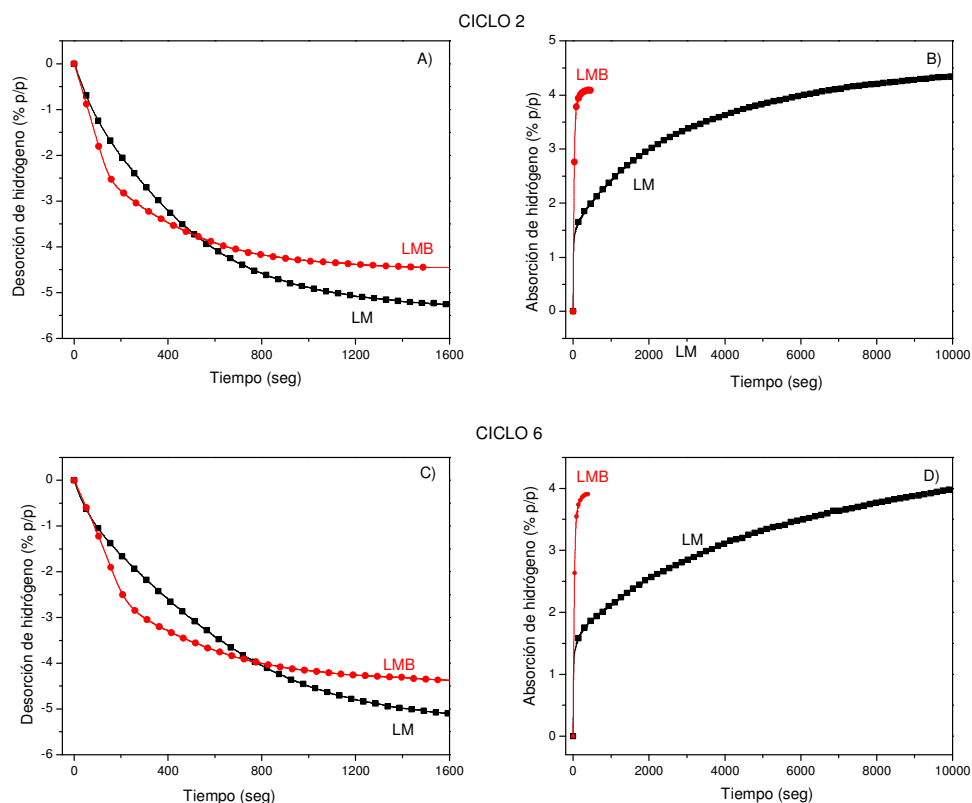


Figura 4.6: Segundo y sexto ciclo de desorción (A, C) y absorción de hidrógeno (B, D) para las muestras LM y LMB a 200°C.

A fines comparativos ambas muestras se estudiaron luego de sucesivos ciclos de absorción y desorción. Como observación general, tanto la capacidad del sistema como la velocidad de deshidrogenación se redujeron ciclo a ciclo. En la figura 4.7 se pueden observar las curvas isotérmicas de absorción utilizando H_2 a 6 MPa y desorción frente a 0,05 MPa de H_2 representativas para la muestra LMB (ciclos 1, 5, 15 y 30) a 200°C.

En términos de estabilidad, se pudo observar que la capacidad de la muestra LM comenzó a decrecer a partir del décimo ciclo (ver Figura 4.8). Este efecto negativo se vio reducido para la muestra LMB, ya que si bien las desorciones se hicieron cada vez más lentas (la velocidad en el ciclo 30 resultó ser un 56% que en el ciclo 2), la capacidad no se vio deteriorada fuertemente luego de ser expuesta a un total de 30 ciclos.

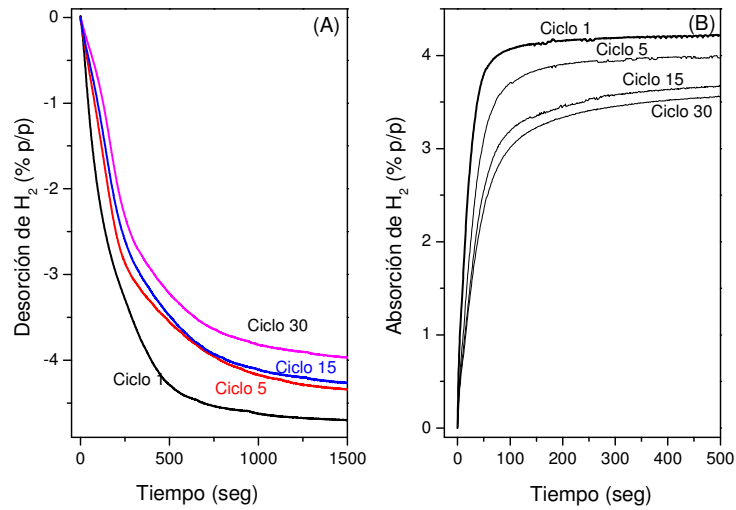


Figura 4.7: Mediciones isotérmicas de desorción (A) y absorción (B) de hidrógeno de la muestra LMB a 200°C.

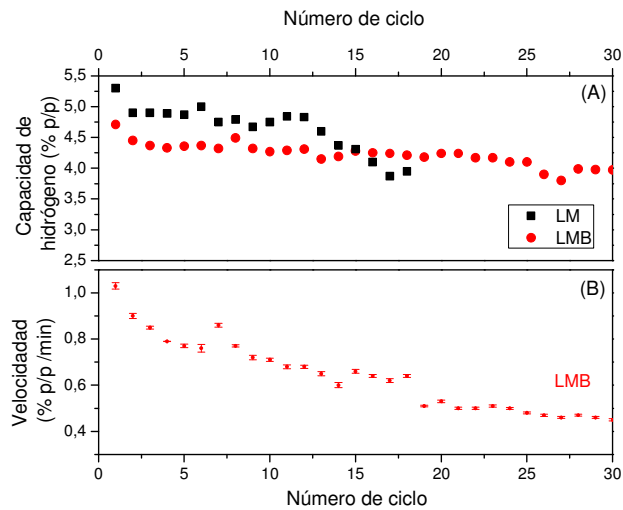


Figura 4.8: Capacidad de almacenamiento de hidrógeno de las muestras LM y LMB (A) y velocidad inicial calculada para de la muestra LMB (B).

Teniendo en cuenta que la presencia de $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ en el sistema Li-Mg-N-H mejoró las velocidades de captura y liberación de H_2 , se calcularon las energías de activación de los sistemas base (LM) y del aditivado (LMB) aplicando el método de

Kissinger [21]. La forma de las curvas obtenidas por DSC (usando diferentes rampas de calentamiento: 1, 2, 3, 5 y 10 °C min⁻¹) coincidieron con aquellas reportadas previamente en la literatura: un pico endotérmico asociado a la descomposición del amiduro de magnesio en ambas muestras y un pico exotérmico atribuible a la recristalización de este mismo amiduro en el caso de la muestra LMB (ver figura 4.9 B) [87]. Las energías aparentes de activación obtenidas para las muestras LM y LMB fueron de 160 ± 10 kJmol⁻¹ y 146 ± 6 kJmol⁻¹ respectivamente. La reducción del 9% en la energía de activación es atribuible a un efecto catalítico del Li₄(NH₂)₃BH₄. Los valores reportados en literatura para este tipo de sistemas son diversos y abarcan un rango de valores que va desde 102 a 149,9 kJmol⁻¹.

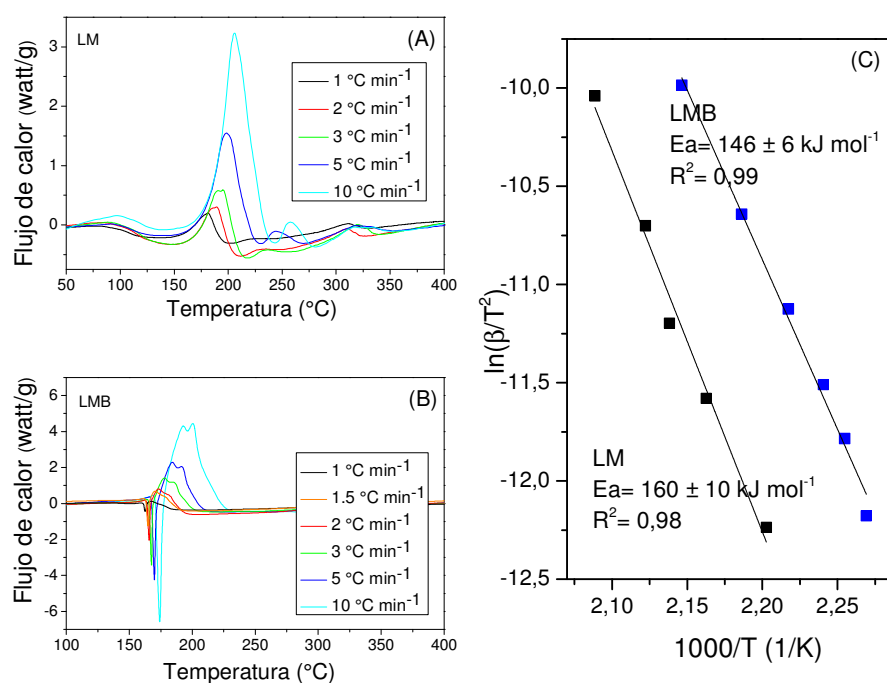


Figura 4.9: Curvas de DSC medidas con distintas rampas de calentamiento para las muestras LM (A) y LMB (B) y gráficos de Kissinger de las muestras LM y LMB (C).

Esta disparidad responde a la complejidad de las reacciones heterogéneas en estado sólido, siendo el tamaño de partículas un factor crucial. Por ello, la comparación directa de los valores obtenidos experimentalmente con otros ya reportados no es posible. Sin embargo, sí es conveniente comparar el efecto del agregado de un aditivo sobre determinado sistema preparado en idénticas

Para la muestra LM, en el estado absorbido, por FTIR se identificó $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ y LiNH_2 . Además las bandas a 3198 y 3164 cm^{-1} se atribuyeron a la fase $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{NH})_3$, lo cual implica que el sistema no fue completamente rehidrogenado y que la banda ubicada a 3241 cm^{-1} se debe a la presencia de los productos de descomposición de $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$. Por XRD, se detectó MgH_2 y LiH . Para la muestra LMB, también en estado absorbido, por FTIR se identificó $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$, $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ y $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{NH})_3$ y, mediante XRD, LiH . Esto indica que ambas muestras fueron parcialmente rehidrogenadas pero solo en el caso de la muestra LM los reactivos MgH_2 y LiNH_2 pudieron seguir siendo identificados. Continuando con el estudio estructural, en el estado desorbido de la muestra LM, se identificó $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{NH})_3$, $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ y LiNH_2 . Por el contrario, para la muestra LMB deshidrogenada solo se identificó $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ y $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$, siendo la presencia de esta última fase la evidencia de que la deshidrogenación del amiduro de magnesio fue completa.

Las muestras en los estados desorbidos (A, B y C) y absorbidos (D, E y F) luego de algunos ciclos fueron observadas con SEM (Figura 4.11). Parece haber una reducción del tamaño de aglomerado (ver Figura 4.4), con cierto sinterizado y compactación en cada aglomerado.

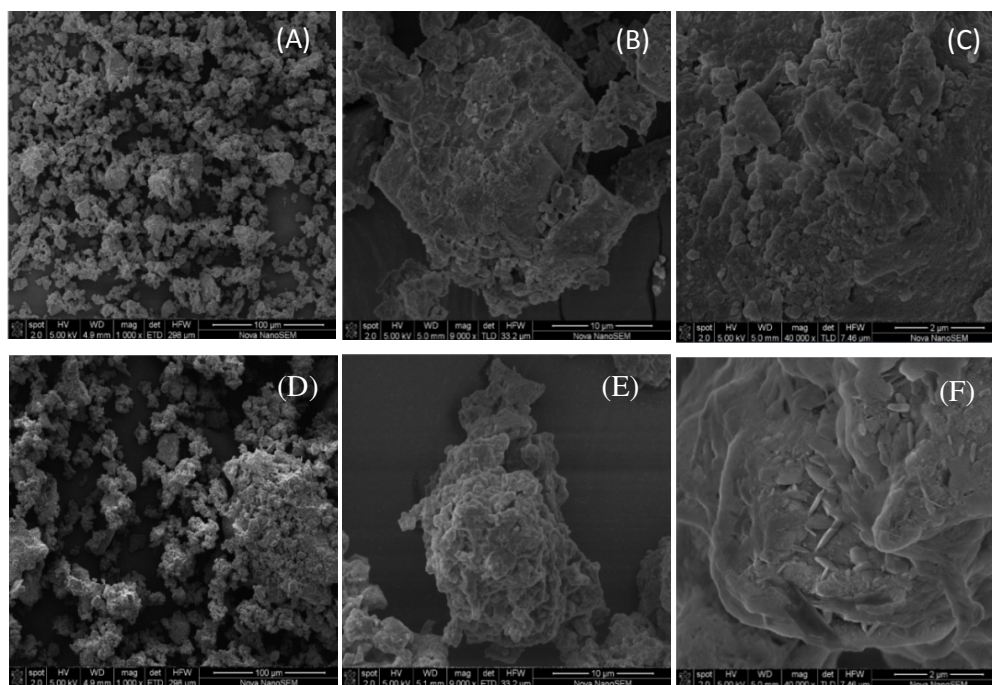
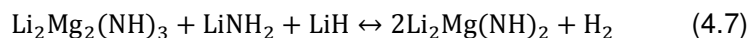
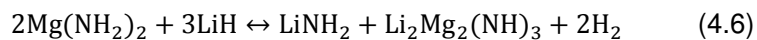


Figura 4.11: Micrografías SEM del material LMB desorbido (A, B y C) y absorbido (D, E y F).

Tabla 4.1: Fases identificadas luego de MM, TT e interacción con hidrógeno de las muestras LM y LMB.

		LM	LMB
MM	FTIR	Mg(NH ₂) ₂ LiNH ₂ Li ₂ Mg(NH) ₂	Mg(NH) ₂ LiNH ₂ Li ₄ (NH ₂) ₃ BH ₄
	XRD	Mg(NH ₂) ₂ MgH ₂ LiH	Mg(NH) ₂ MgH ₂ LiH
TT	FTIR	Mg(NH ₂) ₂ LiNH ₂	Mg(NH ₂) ₂ Li ₄ (NH ₂) ₃ BH ₄
	XRD	Mg(NH ₂) ₂ LiNH ₂ MgH ₂ LiH	Mg(NH ₂) ₂ Li ₄ (NH ₂) ₃ BH ₄ LiH
Estado hidrogenado	FTIR	Mg(NH ₂) ₂ LiNH ₂ Li ₂ Mg ₂ (NH) ₃	Mg(NH ₂) ₂ Li ₄ (NH ₂) ₃ BH ₄ Li ₂ Mg ₂ (NH) ₃
	XRD	Mg(NH ₂) ₂ LiNH ₂ MgH ₂ Li ₂ Mg ₂ (NH) ₃ LiH	Mg(NH ₂) ₂ LiH Li ₄ (NH ₂) ₃ BH ₄ Li ₂ Mg ₂ (NH) ₃
Estado deshidrogenado	FTIR	LiNH ₂ Li ₂ Mg ₂ (NH) ₃ Li ₂ Mg(NH) ₂	Li ₄ (NH ₂) ₃ BH ₄ Li ₂ Mg(NH) ₂
	XRD	LiNH ₂ Li ₂ Mg ₂ (NH) ₃ Li ₂ Mg(NH) ₂ MgH ₂	Li ₄ (NH ₂) ₃ BH ₄ Li ₂ Mg(NH) ₂

En base a estos resultados, durante la deshidrogenación de las muestras LM y LMB las siguientes reacciones son esperadas:



La cantidad teórica de hidrógeno que puede ser liberada a través de las reacciones 4.6 y 4.7 es de 4,1 y 1,4 %p/p, respectivamente. Si la reacción 4.6 no ocurre de manera completa, la mezcla sólida resultante debería ser una mezcla de $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{NH})_3$, $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ y LiNH_2 . Éste es el caso de la muestra LM, para la cual la capacidad de almacenamiento de hidrógeno experimental inicial fue del 5,3% p/p y decreció con el ciclado.

Para definir el rol de $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$, todas las reacciones que ocurren, ya sea durante la molienda mecánica de la mezcla inicial $\text{LiNH}_2:\text{MgH}_2:\text{LiBH}_4$ en una relación molar 2:1:0,2 o durante la deshidrogenación, deben ser evaluadas considerando la cantidad que efectivamente está presente de cada especie. Como fue previamente demostrado, durante la molienda mecánica y posterior tratamiento térmico, el aditivo LiBH_4 (0,2 moles) reaccionó completamente con LiNH_2 (0,6 moles según la estequiometría) mediante la reacción 4.5 para formar $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ (0,2 moles). El LiNH_2 remanente (1,4 moles) reaccionó de acuerdo a la reacción 4.6 para formar $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ (0,7 moles), quedando un exceso de MgH_2 (0,3 moles) indetectable por XRD. Si se considera que durante la deshidrogenación solo ocurren las reacciones 4.6 y 4.7, entonces se obtiene una capacidad teórica de almacenamiento de hidrógeno de 2,7 y 0,9 %p/p respectivamente (3,6 % p/p en total). Este valor resulta ser menor al obtenido experimentalmente a través de mediciones cinéticas, las cuales mostraron capacidades mayores al 4% p/p. Esta diferencia es evidencia suficiente para asegurar que debe existir alguna otra reacción que aporte hidrógeno. Además, la presencia de la fase $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ tanto en el estado hidrogenado como en el deshidrogenado podría indicar que esta fase solo cumplió un rol catalítico. Sin embargo, no puede descartarse la posibilidad de que su función en el sistema sea más compleja y es necesario determinar si participa en algún otro proceso secundario.

4.5 Estudios termodinámicos

Con el fin de evaluar la estabilidad termodinámica del material compuesto aditivado (LMB) y compararlo con aquel sin aditivo (LM), se realizaron mediciones de isotermas de presión-composición de deshidrogenación e hidrogenación a 200°C. Además, la medición de isotermas de deshidrogenación para ambos materiales a diferentes temperaturas permitió comparar sus entalpías.

4.5.1 Isotermas de presión-composición del material compuesto LM

Las isotermas correspondientes a la muestra LM presentan un plateau plano (Fig. 4.12). Hubo un claro aumento en la presión de equilibrio entre la primera (~1,5 MPa) y la segunda (~1,8 MPa), mientras que este valor permaneció prácticamente constante para las siguientes mediciones. De acuerdo a la información mostrada en la tabla 4.1, como consecuencia de la rehidrogenación parcial, existe una diferencia composicional entre la muestra tratada térmicamente (punto de partida de la primera isoterma) y el material absorbido (punto de partida de la segunda isoterma). La fase $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{NH})_3$ se encontró siempre presente en el estado absorbido para todos los ciclos posteriores y parece ser la responsable del incremento de la presión de equilibrio. Luego de realizar sucesivas mediciones a 200°C, la isoterma presentó un plateau claro de ~2,2 % p/p de H_2 a una presión de 1,8 MPa.

4.5.2 Isotermas de presión-composición del material compuesto LMB

Respecto a la muestra LMB, la presencia de la fase $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ influyó en la presión de equilibrio y en la forma de la isoterma (Fig. 4.13). La primera, presentó un *plateau* plano a una presión de H_2 de 2,3 MPa, la cual fue mayor que la de equilibrio para la muestra LM (1,5 MPa). Con el ciclado, se observó un cambio en la forma de la curva. El hecho de que el *plateau* no fuera plano desde el segundo ciclo en adelante, puede relacionarse con cambios composicionales del material durante la deshidrogenación. Luego de realizar sucesivas mediciones a 200°C, la isoterma para la muestra LMB presentó un *plateau* inclinado desde 1,8 MPa hasta 3 MPa con una capacidad de almacenamiento de 2,6 % p/p de H_2 .

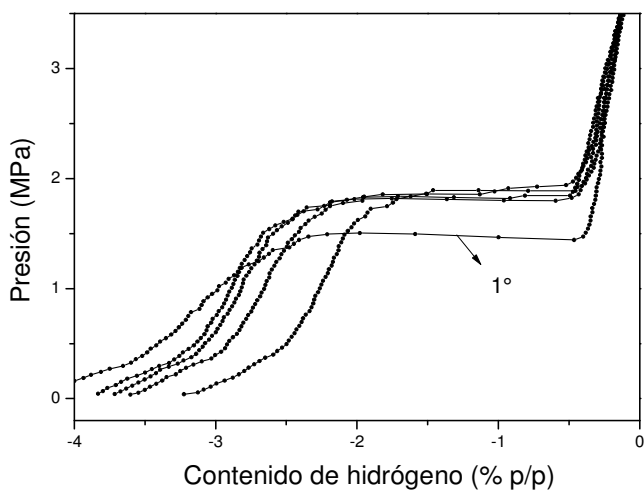


Figura 4.12: Sucesivas isotermas de presión composición a 200°C de la muestra LM.

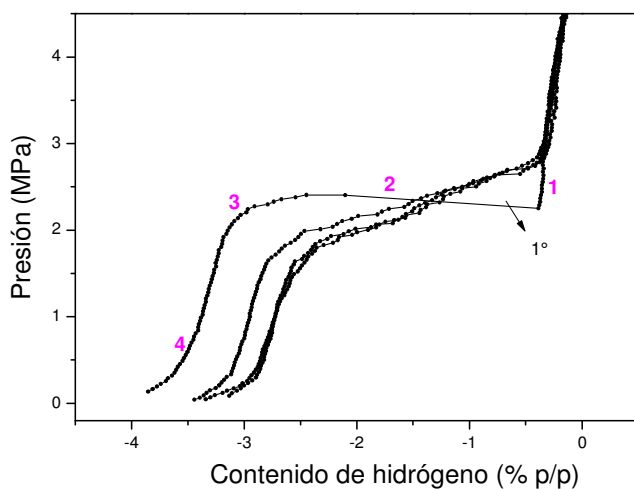
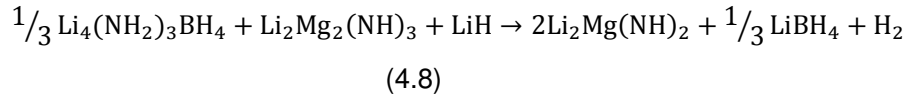


Figura 4.13: Sucesivas isotermas de presión-composición de deshidrogenación a 200°C de la muestra LMB.

Entonces, se puede afirmar que la presencia de la fase $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ tiene como efecto aumentar la presión de equilibrio respecto a la muestra LM tanto en el primer ciclo como en los posteriores (ver figura 4.14). Por otro lado, es necesario

destacar que en el material de partida se identificaron las fases $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ y $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$, mientras que en los ciclos posteriores (estado absorbido) además de estas dos fases, se detectó $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{NH})_3$. Es por ello que puede plantearse que existe una interacción entre $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ y $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{NH})_3$ de acuerdo a la siguiente reacción:



Además de la descomposición de $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ a través de la reacción 4.6, desde el segundo ciclo en adelante, la reacción 4.8 puede ocurrir en simultáneo, ya sea en el caso de mediciones de isotermas como en el ciclado isotérmico, siempre y cuando haya presencia simultánea de $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ y $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{NH})_3$. Además, la ocurrencia de esta reacción justifica el consumo total de $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{NH})_3$ en el estado completamente deshidrogenado. De acuerdo a la cantidad máxima de $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ disponible (0,2 moles), la misma provee una cantidad extra de hidrógeno de 1,6 %p/p. Por otro lado el LiBH_4 producido por la reacción 4.8 se encuentra disponible para reaccionar con el LiNH_2 producido a través de la reacción 4.6 para formar nuevamente $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$. La formación in-situ de $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ es un proceso rápido [74]. La reacción 4.6 y 4.8 ocurren mediadas por la reacción 4.5. De acuerdo al principio de Le Chatelier, las reacciones 4.6 y 4.8 se ven favorecidas por la remoción de LiNH_2 y LiBH_4 , respectivamente.

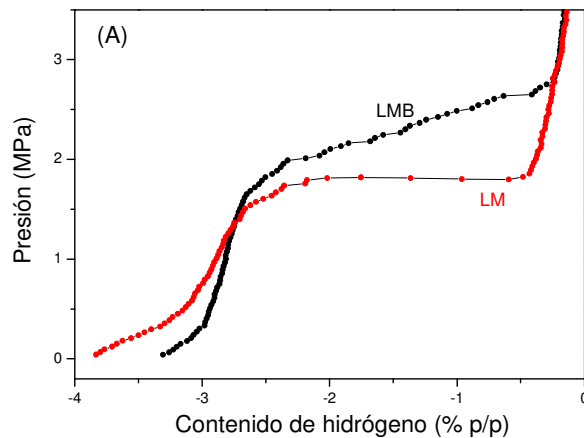


Figura 4.14: Isotermas de presión-composición de deshidrogenación a 200°C para las muestras LM y LMB.

Adicionalmente se midieron isotermas de presión-composición de absorción para evaluar la histéresis del material. En cuanto al material base LM no se pudo identificar un plateau, sino que la muestra pareció absorber hidrógeno en todo el rango de presiones. Es necesario señalar que, hasta el momento, no se encuentra reportada ninguna isoterma de absorción de este material compuesto. En cuanto a la muestra LMB se identificó un plateau inclinado que va desde a una presión de 4,9 MPa hasta 4,0 MPa con un ancho correspondiente a 2 %p/p (Figura 4.15).

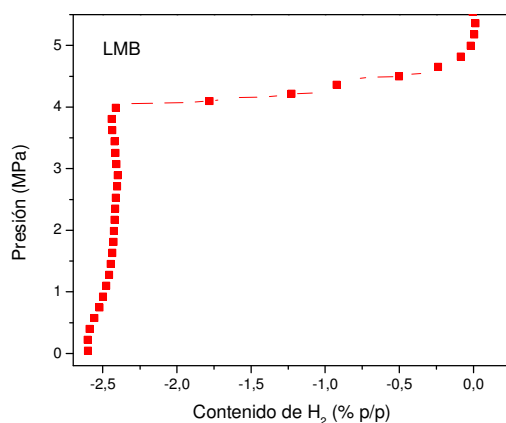


Figura 4.15: Isoterma de presión-composición de hidrogenación a 200°C para la muestra LMB.

Para explicar la cantidad de hidrógeno removida durante el primer ciclo para la muestra LMB, se realizaron experimentos adicionales. La isoterma de presión-composición de desorción a 200°C fue medida usando diferentes muestras. Cada una fue interrumpida y enfriada rápidamente a distintos contenidos de hidrógeno (puntos 1, 2, 3 y 4 de la curva correspondiente de la Figura 4.13). Se realizaron mediciones de XRD y los ajustes de los difractogramas para determinar la cantidad relativa de las fases presentes (Fig. 4.16). En la tabla 4.2 se muestran los resultados obtenidos por refinamiento Rietveld utilizando el software Fullprof [23]. Se indica también la calidad de cada ajuste mediante el parámetro Rwp. Además se comparó la cantidad de hidrógeno liberada (mediciones cinéticas) y la calculada asumiendo que la masa total de todos los elementos (Li, B, N y Mg), excepto el H, permanece constante.

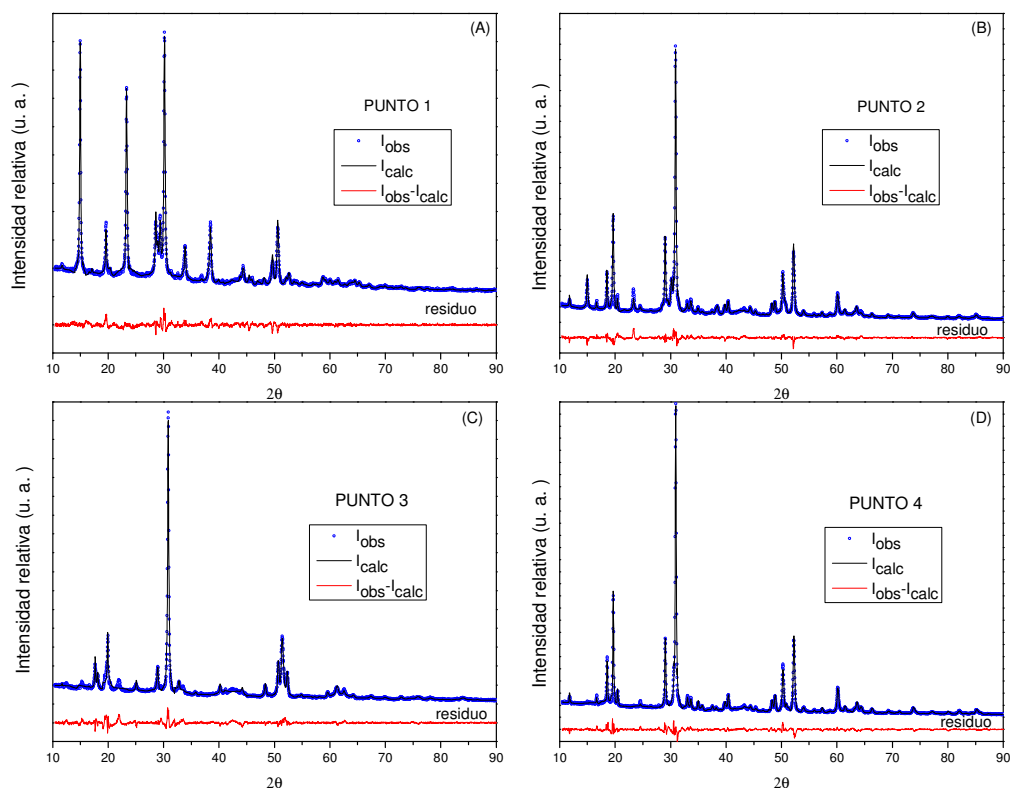


Figura 4.16: Refinamiento Rietveld de la muestra LMB en los puntos 1 (A), 2 (B), 3 (C) y 4 (D).

Luego del tratamiento térmico a partir del cual se midió la primera isoterma (punto 1), la muestra LMB contenía 32% de $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$, 64 % LiH y 6% $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ (% molares). Teniendo en cuenta el error experimental asociado, estos valores resultaron coherentes con los valores teóricos esperados de acuerdo a las reacciones 4.4 y 4.5. En el medio del plateau (punto 2), $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ se descompuso parcialmente en $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{NH})_3$. Adicionalmente, a pesar de que LiNH_2 cristalino no pudo ser observado por XRD, sí fue detectado por FTIR (figura 4.17).

Al final de la zona del plateau (punto 3), se identificó $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{NH})_3$ y $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$. Cuando la deshidrogenación se completó (punto 4), la muestra consistía en una mezcla de $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ α y β con $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ todavía presente. Es necesario resaltar que, según este análisis, la proporción relativa de $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ permaneció prácticamente constante durante todo el proceso. Sin embargo, este compuesto pudo haber reaccionado con el MgH_2 que quedó en exceso de acuerdo a las siguientes dos reacciones:

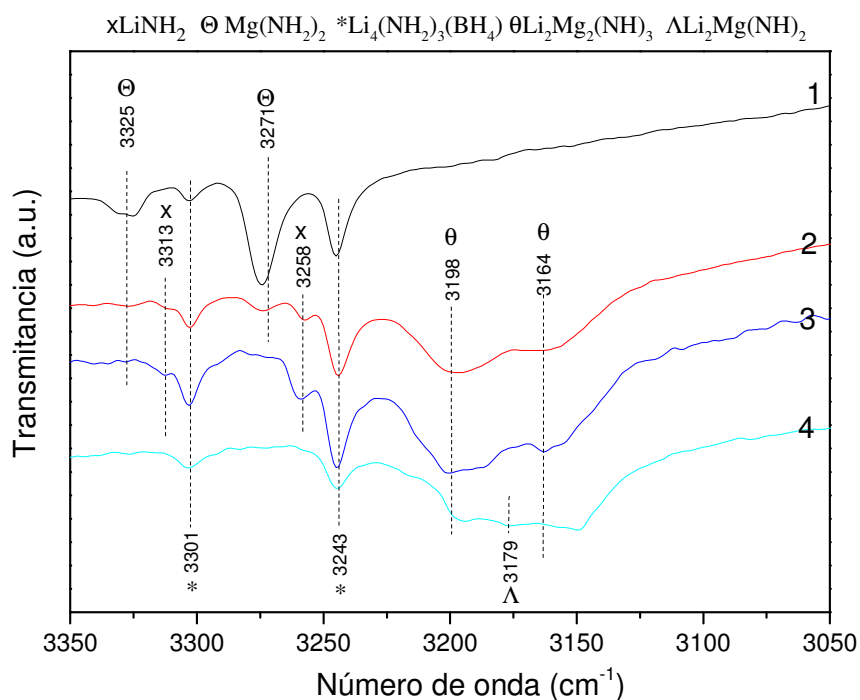
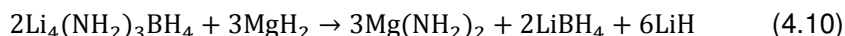
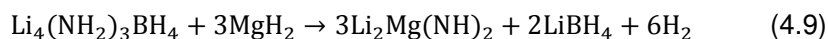


Figura 4.17: FTIR de la muestra LMB en los puntos 1, 2, 3 y 4 señalados en la figura 4.15.

Considerando la cantidad máxima teórica de $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$, a través de la reacción 4.9 se puede liberar 1,6 %p/p de H_2 . Por otro lado, la reacción 4.10 genera una cantidad adicional de $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$, que puede descomponerse de acuerdo a 4.6 y 4.7. Las reacciones 4.9 y 4.10 fueron previamente observadas al calentar la mezcla $2\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2\text{-LiBH}_4$ en una corriente de argón [74]. En particular, cuando aumenta la temperatura, la fase $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ se funde y la reacción con MgH_2 se ve favorecida. Se puede afirmar que, en las condiciones experimentales de este trabajo, la reacción 4.9 ocurre solo durante el primer ciclo debido a la disponibilidad de un exceso de MgH_2 y es la responsable de que se libere más hidrógeno durante el primer ciclo.

Tabla 4.2: Abundancia de cada fase (%mol y %p/p) de la muestra LMB en los puntos 1, 2, 3 and 4 de la isoterma de la figura 4.15.

Punto	Rwp		LiNH ₂	Mg(NH ₂) ₂	LiH	Li ₄ BN ₃ H ₁₀	Li ₂ Mg ₂ (NH) ₃	α - Li ₂ Mg(NH) ₂	β - Li ₂ Mg(NH) ₂	H ₂ liberado	H ₂ liberado calculado
			%mol	% p/p	%mol	% p/p	%mol	% p/p	%mol	% p/p	%mol
1	8,23	%mol	0	32	62	6	0	0	0	0,0	0,0
		% p/p	0	63	17	20	0	0	0		
2	7,08	%mol	0	21	49	10	19	0	0	2,3	2,6
		% p/p	0	26	9	20	45	0	0		
3	6,14	%mol	12	0	37	12	32	7	0	3,0	3,9
		% p/p	5	0	5	19	62	9	0		
4	9,28	%mol	0	0	0	7	0	50	13	5,6	5,4
		% p/p	0	0	0	9	0	49	42		

4.5.3 Comparación de entalpías de deshidrogenación

Para ambas muestras (LM y LMB), se midieron las presiones de equilibrio a distintas temperaturas entre 180 y 240°C (figura 4.18 A y B). El comportamiento no lineal (figura 4.18 C) insinuó que, a bajas temperaturas, no se alcanzaron condiciones de equilibrio. Por eso, para estas muestras los cálculos se realizaron teniendo en cuenta solo las mediciones a más alta temperatura. Tomando las tres mayores (220, 230 y 240°C), las entalpías estimadas para las muestras LM y LMB resultaron de ~51 kJmol⁻¹ y ~42 kJmol⁻¹, respectivamente, siendo este último valor, cercano al que predice la teoría para el sistema sin aditivo. La dificultad de alcanzar condiciones termodinámicas es la principal responsable de la no-linealidad de los valores obtenidos. Como la muestra LM presentó cinéticas más lentas, este efecto fue aún más notorio.

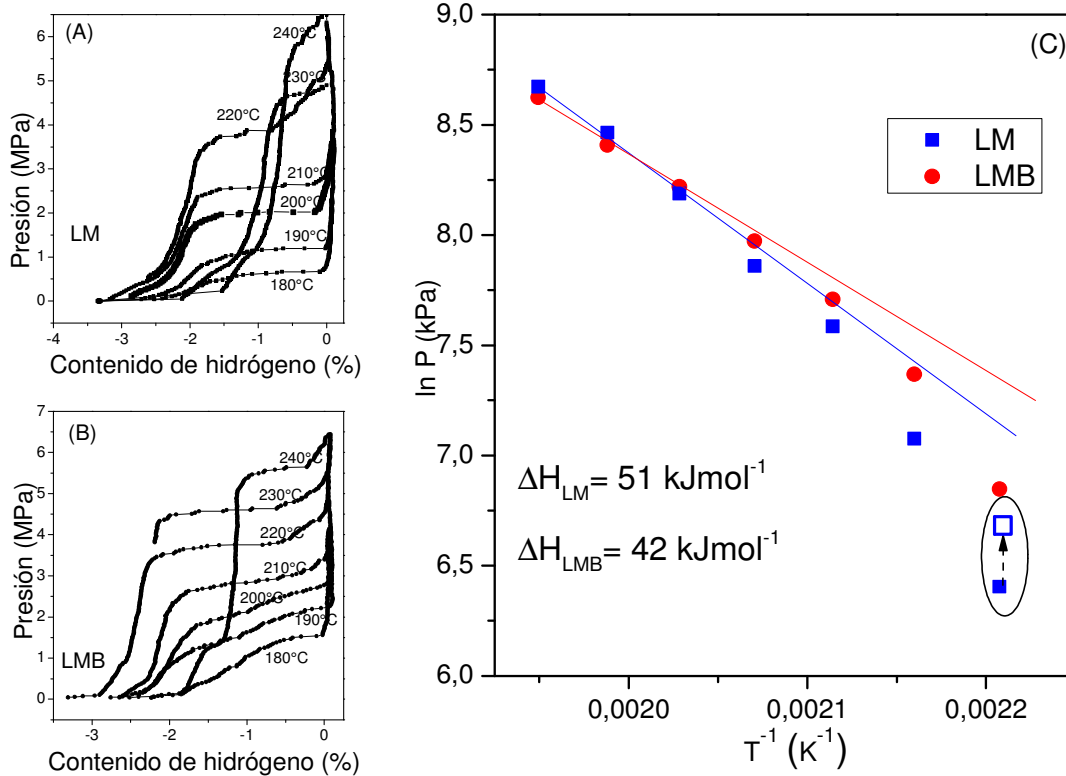


Figura 4.18: Isotermas de presión composición a distintas temperaturas para las muestras LM (A) y LMB (B). Entalpías de deshidrogenación calculadas para ambas muestras (C).

Si bien trabajos anteriores han demostrado una alteración termodinámica en el sistema $2\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-LiH-1/3LiBH}_4$, por comparación de los valores de entalpía obtenidos experimentalmente no podemos garantizarla en este trabajo. Sí puede resaltarse que la presión de equilibrio determinada por la primera isoterma a 200°C es mayor para LMB respecto a LM, sugiriendo que hay desestabilización. Como se observa en la Figura 4.18 C, para la temperatura de 180°C ($T^{-1} = 0,00221 \text{ K}^{-1}$), se marcó un segundo valor. El valor de presión que corresponde al cuadrado no relleno responde a la presión de equilibrio de desorción observada para una isoterma adicional medida también a 180°C para el material LM para la cual se empleó un tiempo de medición muy grande, intentando aproximarse a condiciones de equilibrio. Para ello se fijó en el programa un valor de derivada temporal de la presión muy pequeño, de modo que nunca se cumpla con el criterio de la derivada. De esta manera, la adquisición de cada punto se da solamente al alcanzarse el tiempo de

equilibrio fijado para cada punto en 3000 segundos. Con estas condiciones especiales, esta medición requirió de 3 días en total. Pudo corroborarse que cuando se miden isotermas con tiempos suficientes como para tender a una situación de equilibrio, la pérdida de linealidad mejora sustancialmente. Sin embargo, realizar mediciones tan largas conlleva a otros problemas experimentales, fundamentalmente relacionados con pérdidas de hidrógeno que pueden influir en la fiabilidad de los resultados. Por estas razones, en la práctica no suele contemplarse el uso de tiempos excesivamente prolongados.

4.6 Rol de la fase $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ en el proceso de deshidrogenación del material compuesto LM

Como fue discutido previamente, el compuesto $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ se formó durante la molienda mecánica. Asimismo, esta fase fue identificada por XRD y FTIR luego del tratamiento térmico con presión de H_2 y de sucesivos ciclos de absorción y desorción. Si bien su presencia en todas las etapas del proceso sugirió que la misma tiene solo un efecto catalítico, $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ participa en diferentes reacciones modificando el conocido mecanismo en dos etapas del material compuesto $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ – LiH .

Durante la primera deshidrogenación, $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ reaccionó con el MgH_2 presente en el material compuesto inicial para dar $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ y LiBH_4 . Si bien esta reacción fue promovida a bajas presiones de H_2 al comienzo de la medición de las isotermas de presión-composición, también pudo haber ocurrido durante las deshidrogenaciones isotérmicas con 0,05 MPa de contra-presión. Luego, el LiNH_2 producido por la descomposición de $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ fue capturado inmediatamente por este LiBH_4 generado para formar más $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$, dado que esta reacción es termodinámicamente favorable. Puede inferirse que las reacciones 4.5 y 4.7 pueden competir porque ambas requieren de LiNH_2 . Sin embargo, la formación in situ de $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ (reacción 4.7) es un proceso rápido debido a que a esta temperatura esta fase se encuentra líquida y la transferencia de masa efectiva se ve promovida.

Durante el segundo ciclo de deshidrogenación, es necesario tener en cuenta la interacción entre $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{NH})_3$ y $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ a través de la reacción 4.8, la cual

produce LiBH_4 . Al mismo tiempo, el LiNH_2 generado de la deshidrogenación parcial de $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ (reacción 4.6) reacciona con el LiBH_4 recientemente formado (reacción 4.8).

Puede afirmarse que la formación de $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ mejora el comportamiento cinético de diferentes maneras. Primero, su formación implica el consumo de los intermediarios de reacción LiNH_2 y LiBH_4 , promoviendo las reacciones 4.6, 4.8 y 4.9. Segundo, se requiere menos energía para romper los enlaces N-H en $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ respecto a LiNH_2 , lo cual justifica la reducción en la energía de activación obtenida. Tercero, considerando que la etapa controlante de la velocidad de reacción es la difusión de pequeños iones móviles, la participación de $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ contribuye a la migración de Li^+ y H^+ . En realidad, como a la temperatura de operación esta fase se encuentra en estado líquido, actúa como medio de reacción promoviendo la transferencia de masa y eliminando las interfases de reacción. En cuanto a la estabilidad termodinámica, la formación exotérmica de $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ puede inhibir el efecto endotérmico de la reacción principal de deshidrogenación, reduciendo el cambio de entalpía.

4.7 Conclusiones del capítulo

El material compuesto $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{LiH}$ (LM) fue preparado por molienda mecánica de la mezcla $2\text{LiNH}_2 \cdot \text{MgH}_2$ y posterior tratamiento térmico a 200°C con presión de H_2 de 6 MPa. La relación molar ($\text{Mg}(\text{NH}_2)_2:\text{LiNH}_2$) varió con la duración de tratamiento, lo cual sugiere un desplazamiento de la reacción. Empleando el mismo procedimiento, la adición de 0,2 moles de LiBH_4 dio lugar a la formación del material compuesto $0,7\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 \cdot 1,4\text{LiH} \cdot 0,2\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ (LMB). Esta nueva fase se formó durante la molienda mecánica y como ningún reactivo quedó en exceso, se puede afirmar que la adición de LiBH_4 contribuye a la formación o recristalización de $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$. Sucesivos ciclos de absorción y desorción de hidrógeno demostraron un efecto beneficioso de la fase $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ en las condiciones experimentales usadas. La velocidad de deshidrogenación de la muestra LMB resultó ser el doble respecto a la de la muestra LM, mientras que la de hidrogenación resultó ser veinte veces mayor. Si bien existió pérdida de capacidad con el ciclado, la presencia de

$\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ pareció estabilizarla. La reducción de la energía de activación en un 9% justificó su efecto catalítico. Si bien la dificultad para alcanzar condiciones de equilibrio no hace posible garantizar la desestabilización termodinámica, las sucesivas isotermas de presión–composición obtenidas aportaron información interesante y útil para la comprensión del sistema. El análisis de toda la evidencia experimental permitió reconstruir los caminos de reacción. La investigación estructural detallada reveló la participación de la fase $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ en diferentes reacciones: la deshidrogenación irreversible en presencia de MgH_2 solo durante el primer ciclo y la liberación de H_2 reversible cuando reacciona con $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{NH})_3$ en los ciclos posteriores. Finalmente se puede afirmar que su rol está relacionado con el debilitamiento del enlace N-H y permite mejorar la movilidad de iones pequeños.

Dentro del grupo de los materiales compuestos amiduro-hidruro, este material en particular resulta especialmente interesante dado que combina una buena capacidad de almacenamiento reversible de hidrógeno con una entalpía de reacción adecuada (termodinámica favorable), lo que permite trabajar con temperaturas de operación medias, en el entorno de 200°C . El empleo de aditivos, específicamente de conductores iónicos de litio potencia sus aptitudes, sobre todo en aspectos cinéticos. Por estas razones, constituye un sistema muy atractivo para ser utilizado en aplicaciones reales de almacenamiento de hidrógeno.

Capítulo 5

Modelado de la cinética de deshidrogenación del material compuesto LMB

En este capítulo se presentará el modelado matemático realizado sobre mediciones de deshidrogenación del material compuesto $0,7\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-}1,4\text{LiH}\text{-}0,2\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ (LMB), estudiado en el capítulo 4, frente a distintas contra presiones de hidrógeno a una temperatura de 200°C .

En primera instancia, se presentará un resumen de lo reportado en la literatura hasta el momento para este tipo de sistemas, teniendo en cuenta diferentes modelos y ecuaciones que predicen sus cinéticas. Luego, se analizará la bondad del ajuste de las curvas de deshidrogenación considerando diferentes modelos e incluso combinaciones entre ellos a fin de determinar la etapa limitante del proceso de deshidrogenación. Para la determinación de los parámetros característicos se utilizará un algoritmo genético, presentado en el Capítulo 2. Además se analizará el efecto de la contra presión de hidrógeno en las deshidrogenaciones. Finalmente se presentarán las ecuaciones que describen la velocidad de desorción del sistema que

mostrarán la dependencia de la velocidad de dicho proceso en función del grado de avance de la reacción y de la presión.

5.1 Introducción

En las introducciones de los Capítulos 3 y 4, se presentaron algunos de los numerosos esfuerzos orientados a la exploración de sistemas de alta capacidad de almacenamiento de hidrógeno empleando amiduros e hidruros. Su caracterización ha sido fundamental para determinar la conveniencia del agregado de ciertos aditivos y comprender los procesos que ocurren durante la hidrogenación y deshidrogenación. Sin embargo, esta información resulta insuficiente al intentar pasar de una escala de laboratorio a un sistema almacenador real. El análisis de la interacción del material seleccionado con el hidrógeno a través de modelos cinéticos constituye un enfoque eficiente para la comprensión en profundidad del mecanismo de reacción y esta información es necesaria para la simulación de procesos en etapas de diseño de dispositivos de mayor tamaño.

En el capítulo 3 se explicó que para el sistema Li-N-H, los modelos propuestos por David [39], Wu [59] y Makepeace [88], tienen en cuenta que la etapa controlante de la velocidad del proceso de deshidrogenación podría ser la movilidad de Li^+ y H^+ en el imiduro de litio. Por otro lado, para la reacción heterogénea de $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ y LiH, Chen y colaboradores indicaron que la velocidad estaría controlada primero por la reacción entre el amiduro e hidruro y luego por el transporte de masa a través de la capa de producto [89]. También se estudió la influencia del tamaño de partícula en la velocidad de reacción. Para ello, Liu y colaboradores [72], sintetizaron $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{BH})_2$ mediante el sinterizado de una mezcla de $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ - 2LiNH_2 con una posterior molienda mecánica del producto a diferentes tiempos, a fin de obtener diferentes tamaños de partículas. Observaron que la reducción de tamaño de partícula conlleva a mejoras en las propiedades de almacenamiento y, analizando las curvas de deshidrogenación isotérmica, propusieron un modelo cinético de difusión tridimensional. En concordancia con otros trabajos previos, se concluyó que la etapa limitante de la velocidad de reacción en los sistemas Li-Mg-N-H podría ser la difusión de pequeños iones móviles tanto en el amiduro como en el imiduro. Por su parte,

Markmaitree estudió la cinética de rehidrogenación isotérmica de la fase $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ pura a 180, 200 y 220°C. Si bien para el ajuste de las curvas de deshidrogenación fueron considerados numerosos mecanismos, se determinó que el control del proceso fue difusivo [73]. Por otro lado, se presentó la influencia de la contra presión de hidrógeno en la temperatura de comienzo y en la velocidad de la deshidrogenación del material compuesto $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\cdot 2\text{LiH}$. Se determinó que la misma tiene un rol crucial en la formación de diferentes estructuras cristalinas de $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ (cúbica y ortorrómbica) [90]. Teniendo en cuenta la información presentada, puede decirse que parece existir un acuerdo generalizado respecto a que tanto para el sistema Li-N-H como para Li-Mg-N-H, el control de la velocidad de reacción está dado por la difusión.

Tal como se presentó en el Capítulo 1, las reacciones gas-sólido involucran una gran cantidad de etapas complejas pero, a grandes rasgos, el proceso de absorción puede describirse de manera simplificada como se indica a continuación:

1. Fisisorción: la molécula de H_2 interactúa con la superficie del material mediante fuerzas de van der Waals.
2. Quimisorción: la molécula de H_2 se disocia y se forman enlaces químicos con el metal.
3. Los átomos de hidrógeno atraviesan la superficie del metal.
4. Se forma la fase hidruada.
5. Los átomos de hidrógeno difunden a través de la capa de hidruro formada.
6. La fase hidruro se nuclea y crece.

El proceso de deshidrogenación ocurre en forma inversa. Esta descripción de las etapas no tiene en cuenta la influencia de la transferencia de calor o de restricciones fluidodinámicas. La etapa limitante del proceso global es aquella que resulta más lenta y, en definitiva, es la que condiciona su velocidad.

La forma de las curvas de absorción y desorción dan información acerca de los mecanismos de reacción controlantes. En general, para reacciones del tipo gas-sólido, la velocidad de reacción (r) depende de tres variables fundamentales del sistema: el grado de avance (α), la temperatura (T) y la presión (P). La misma puede expresarse según la ecuación 5.1.

$$r(\alpha, T, P) = \frac{d\alpha}{dt} = F(\alpha) k(T) L(P) \quad (5.1)$$

La funcionalidad con la temperatura suele describirse con una expresión del tipo Arrhenius, la cual tiene en cuenta la energía de activación del proceso (E_a), la constante de los gases (R) y un factor pre-exponencial (A):

$$k(T) = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (5.2)$$

Si se considera que la temperatura y la presión no varían, se pueden agrupar los términos $k(T)$ y $L(P)$ en una constante K , denominada constante cinética y obtener la siguiente expresión:

$$f(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{F(\alpha)} = K t \quad (5.3)$$

donde $f(\alpha)$ es la forma integral de los modelos que describen las cinéticas. Aquel que exhibe el mejor ajuste lineal es el que puede considerarse limitante del proceso.

La función $F(\alpha)$ es la que presenta mayor dificultad a la hora de definirla ya que depende del mecanismo de reacción. En la literatura pueden encontrarse diversas expresiones para describirla, las cuales frecuentemente se encuentran agrupadas según el mecanismo en cuatro conjuntos: nucleación y crecimiento, contracción geométrica, difusión y orden de reacción. Por otro lado, Chou propuso un modelo para la absorción de hidrógeno en sistemas intermetálicos basado en una estructura de tipo núcleo-cáscara que podría predecir la etapa limitante de las reacciones gas-sólido [91]. La tabla 5.1 muestra los modelos recopilados de la literatura, tanto en su forma diferencial como integral [92].

Estos modelos cinéticos presentados, en realidad, están pensados para reacciones del tipo sólido-sólido en el primer caso y a presión constante en el caso del presentado por Chou. Por ello, la funcionalidad solo viene dada por la fracción reaccionada. Como la naturaleza del proceso de deshidrogenación del material compuesto LMB involucra reacciones gas-sólido, la aplicación de estas funciones es limitada. Sin embargo, su utilización sí permite obtener una expresión para la velocidad dependiente del grado de avance y es necesario tener en cuenta que la contribución de la presión debe ser también estudiada. Entonces, luego de

seleccionar el modelo que mejor represente los datos experimentales se analizará la manera más adecuada de introducir la dependencia con la presión.

Tabla 5.1: Modelos cinéticos y sus ecuaciones características

Modelo cinético	Forma diferencial	Forma integral
	$F(\alpha) = \frac{1}{K} \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)$	$f(\alpha) = Kt$
MODELOS DE NUCLEACIÓN		
Dependencia de la raíz cuadrada (P2)	$2 \alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
Dependencia de la raíz cúbica (P3)	$3 \alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
Dependencia de la raíz cuarta (P4)	$4 \alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
Avrami-Erofeev orden 2 (A2)	$2(1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
Avrami-Erofeev orden 3 (A3)	$3(1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{2/3}$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}$
Avrami-Erofeev orden 4 (A4)	$4(1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{3/4}$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/4}$
MODELOS DE CONTRACCIÓN GEOMÉTRICA		
Contracción de área (R2)	$2(1 - \alpha)^{1/2}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
Contracción de volumen (R3)	$3(1 - \alpha)^{2/3}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$
MODELOS DE DIFUSIÓN		
Difusión 1-D (D1)	$\frac{1}{2}\alpha$	α^2
Difusión 2-D (D2)	$[-\ln(1 - \alpha)]^{-1}$	$(1 - \alpha)[\ln(1 - \alpha)] + \alpha$
Difusión 3-D Ecuación de Jander (D3)	$3(1 - \alpha)^{2/3} [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$
Difusión 3-D Ecuación de Ginstling-Brounshtein (D4)	$\frac{3}{2} [(1 - \alpha)^{1/3} - 1]$	$1 - (2\alpha/3) - (1 - \alpha)^{2/3}$
MODELOS DE ORDEN DE REACCIÓN		
Orden cero (F0)	1	α
Primer orden (F1)	$1 - \alpha$	$-\ln(1 - \alpha)$
Segundo orden (F2)	$(1 - \alpha)^2$	$(1 - \alpha)^{-1} - 1$
Tercer orden (F3)	$(1 - \alpha)^3$	$\frac{1}{2} [(1 - \alpha)^{-2} - 1]$

5.2 Determinación de la etapa limitante del proceso de deshidrogenación

Se estudió la velocidad de deshidrogenación del material compuesto LMB en el equipo Sieverts a 200°C utilizando diferentes contra presiones, desde 0,05 hasta 2 MPa. Las presiones seleccionadas fueron todas menores a su presión de equilibrio durante de la deshidrogenación a 200°C. Cabe recordar que para este material, la primera isoterma de presión-composición presentó un plateau plano a 2,3 MPa y las sucesivas, un plateau inclinado desde 1,8 a 3 MPa (ver figura 4.13 del capítulo anterior). Además, con el fin de obtener resultados más confiables y representativos, se realizaron tres mediciones en idénticas condiciones para cada contra presión usando muestras distintas. Esto permitió la introducción de barras de error en la determinación de parámetros característicos del sistema. El primero de los tres set de mediciones para cada presión se muestra en la figura 5.1. No se presentan las mediciones con 0,05 MPa ya que estas curvas fueron mostradas en el capítulo 4 (ver figura 4.7).

Tal como se determinó en el capítulo 4, luego de diversos ciclos de captura y liberación de hidrógeno, las muestras tuvieron una capacidad de almacenamiento de hidrógeno entre 4 y 4,5 %p/p. Se demostró que la muestra molida era una mezcla de $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$, $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ y LiH con una pequeña cantidad residual de LiNH_2 y MgH_2 y que luego de someterla a un tratamiento térmico a 200°C bajo presión de hidrógeno no se identificó exceso de ningún reactivo como LiNH_2 , MgH_2 ni LiBH_4 . En el estado absorbido se identificaron las fases $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$, $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ y LiH , así como también $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{NH})_3$ debido a la incompleta rehidrogenación, mientras que en el estado desorbido se demostró la presencia de $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ y $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ producto de la completa deshidrogenación de $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$.

A modo ilustrativo, en la figura 5.2, se muestra la comparación entre diversos ajustes de los datos experimentales empleando tres modelos cinéticos diferentes: modelo de nucleación de Avrami-Erofeev, modelo de reacción de primer orden y un modelo difusional 3D. Puede observarse que ninguno de los tres modelos elegidos muestra un buen ajuste de los datos experimentales en todo el rango de composiciones. En particular, el modelo difusivo tridimensional, el cual es

considerado en la literatura como aquel que mejor representa este tipo de sistemas, no lo representa correctamente.

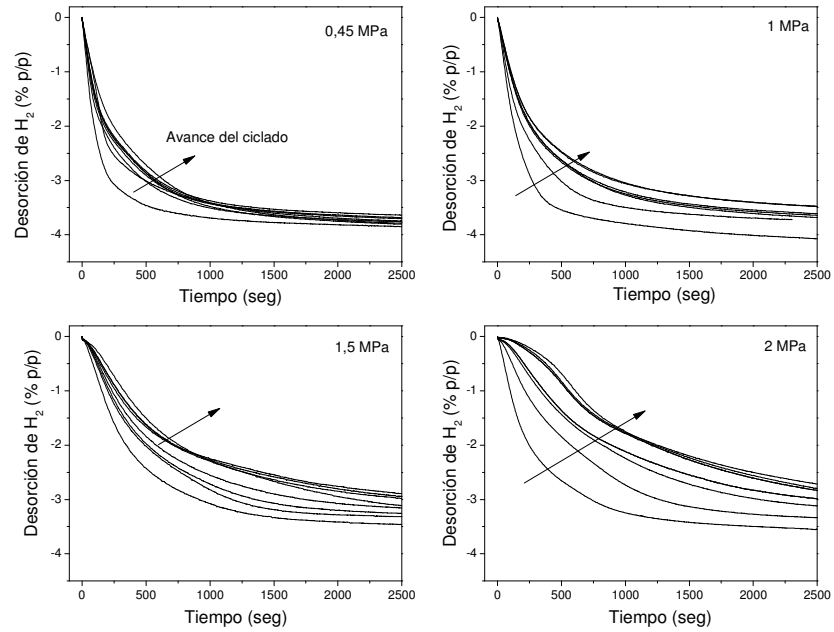


Figura 5.1: Mediciones de cinética realizadas a 200°C con diferentes contra presiones de H₂.

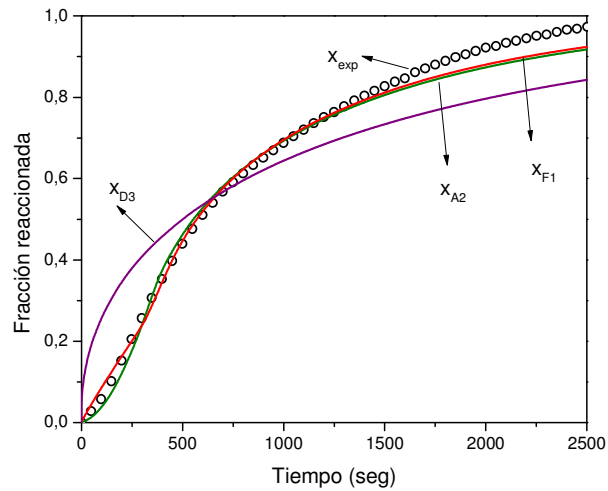


Figura 5.2: Ajustes de curva de desorción utilizando el modelo de nucleación de Avrami-Erofeev (A2), modelo de primer orden de reacción (F1), modelo difusivo 3D (D3).

Como solución, se planteó tener en cuenta la contribución de dos modelos, considerando que exista un cambio en el mecanismo controlante de la velocidad de reacción a medida que avanza el proceso de deshidrogenación.

A fin de contemplar esta posibilidad, se evaluaron diferentes combinaciones entre los modelos conocidos. Para determinar la combinación más adecuada se definió un modelo que requería la determinación de ciertos parámetros de ajuste, como las constantes de velocidad de reacción de cada contribución (K_1 y K_2) y el valor de fracción convertida para el cual el sistema cambia de un mecanismo controlante a otro (x_0).

La ecuación general de la velocidad de reacción puede pensarse de la siguiente manera:

$$r = \alpha_1 r_1 + \alpha_2 r_2 \quad (5.4)$$

donde r_1 y r_2 son las expresiones para la velocidades de reacción de los modelos inicial y final seleccionados y α_1 y α_2 son los coeficientes que pesan la contribución de cada modelo para una conversión dada. Para cuantificar estos últimos parámetros, se seleccionó una función logística del tipo:

$$\alpha_1 = 1 - \frac{1}{1 + e^{-40(x-x_0)}} \quad (5.5)$$

$$\alpha_2 = 1 - \alpha_1 \quad (5.6)$$

La fracción convertida x fue definida como la relación entre la cantidad desorbida de hidrógeno a un tiempo determinado y la cantidad total de hidrógeno desorbida por la muestra al completarse la reacción. El valor 40 representa, de alguna manera, la pendiente de la curva y fue elegido de manera de asegurar que la reacción varíe desde el 90% del primer modelo al 90% del segundo modelo en un rango de 0,1 para x . Para obtener este valor, los parámetros se dejaron variar para todas las mediciones. Una vez que fueron fijados, se seleccionó el valor medio y se procedió a rehacer los ajustes con este nuevo valor fijado. En la figura 5.3 se representa cómo varían las contribuciones de cada modelo según la conversión para un determinado x_0 .

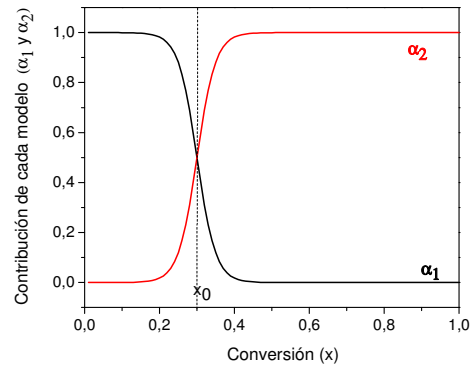


Figura 5.3: Variación de las contribuciones de cada modelo según la conversión para un determinado x_0 .

Los mejores ajustes fueron logrados utilizando una combinación del modelo de Avrami-Erofeev de segundo orden como mecanismo controlante inicial y un modelo difusivo tridimensional como mecanismo controlante a mayores conversiones. En la figura 5.4 se presenta la misma curva que se mostró en la figura 5.2 con dicho ajuste.

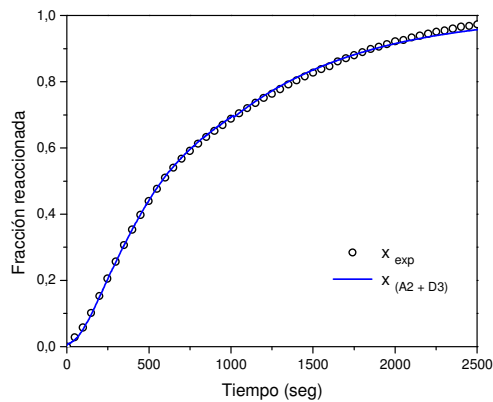


Figura 5.4: Ajuste de curva de desorción utilizando la combinación de dos modelos (A2 y D3).

La figura 5.5 muestra las curvas calculadas a partir de la combinación de estos dos modelos y se compara con la curva experimental medida para sucesivos ciclos utilizando 0,45 MPa de contra presión. Es interesante observar que la

combinación de modelos propuesta ajusta muy bien incluso al ir aumentando el número de ciclo. La primera desorción fue omitida porque presenta un comportamiento diferente al de los ciclos posteriores. Este es un fenómeno usual en los sistemas basados en $Mg(NH_2)_2$.

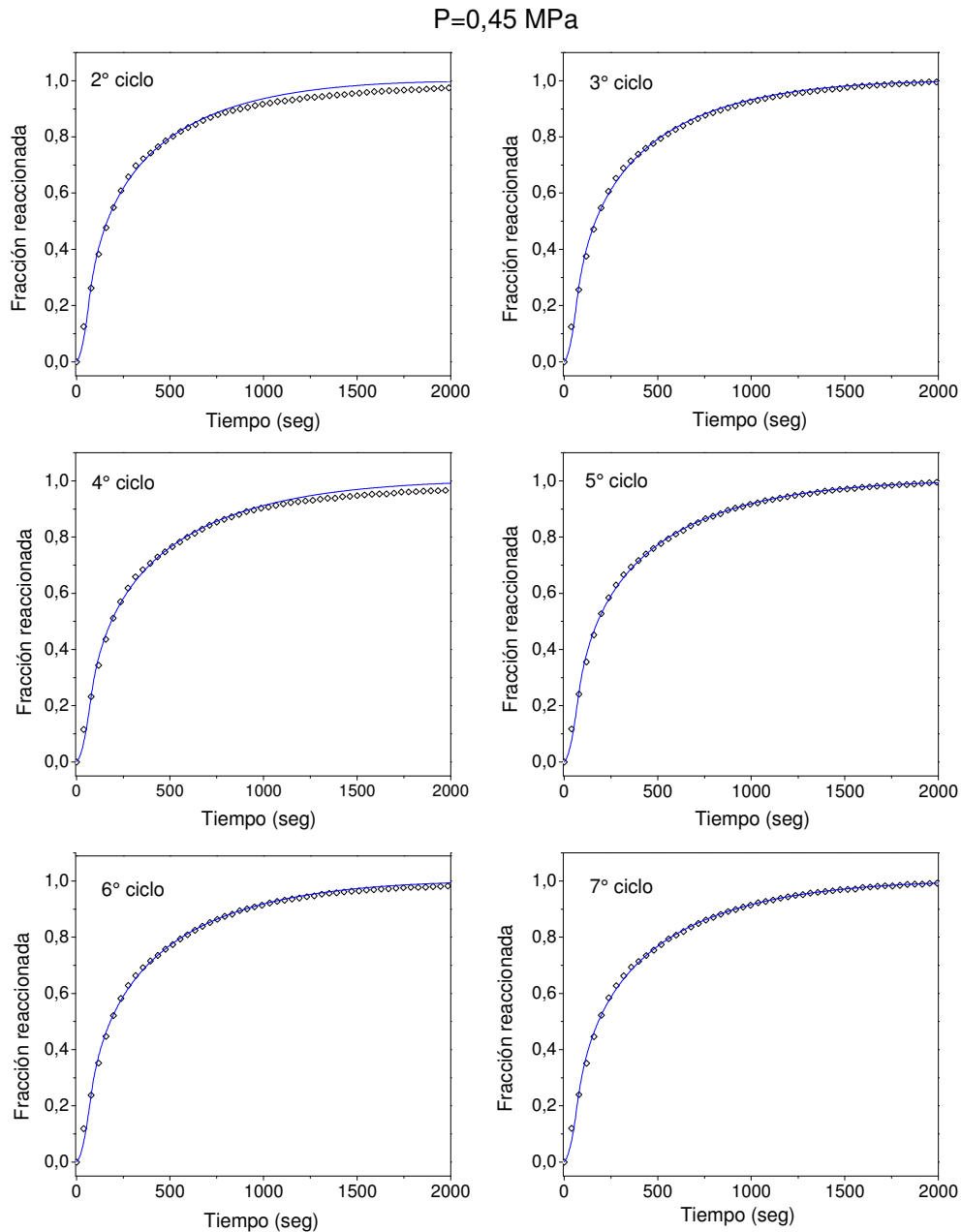


Figura 5.5: Curvas calculadas con la combinación de modelos (A2+D3) y la correspondiente medición experimental para diferentes ciclos de desorción con una contra presión de 0,45 MPa.

El modelo combinado también fue utilizado para ajustar las curvas de desorción con contra presiones en el rango entre 0,05 y 2 MPa. En la figura 5.6 se muestra el cuarto ciclo de desorción de diferentes ciclados, realizados con distintas contra presiones de hidrógeno (0,05, 0,45, 1 y 1,5 MPa) a fin de mostrar que, en todos los casos, las curvas calculadas representan fehacientemente los datos experimentales. El ajuste para 2 MPa fue omitido ya que fue presentado como ejemplo en la figura 5.4.

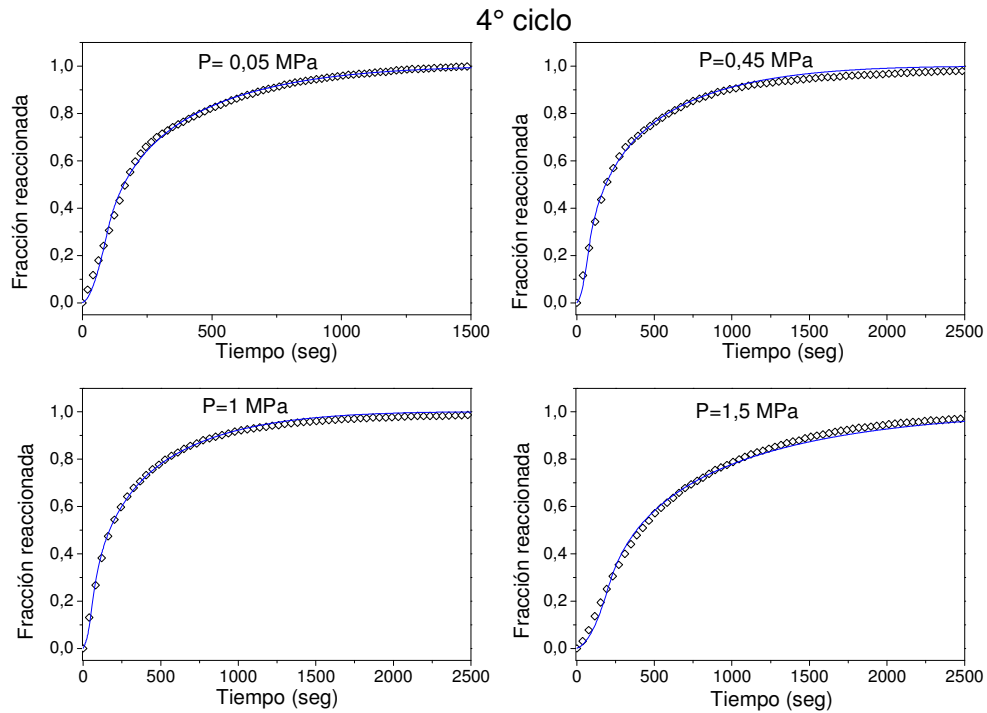


Figura 5.6: Curvas calculadas con la combinación de modelos (A2 + D3) y la correspondiente medición experimental para el cuarto ciclo con diferentes contra presiones.

5.3 Dependencia de la velocidad de deshidrogenación con la presión

Una vez que todas las mediciones fueron ajustadas, para clarificar el comportamiento del sistema, se analizó la dependencia de los parámetros obtenidos con el número de ciclo y la presión. La figura 5.7 muestra la evolución del parámetro x_0 con el número de ciclo. Puede observarse cómo la variación de este parámetro se hace cada vez menos pronunciada cuando se incrementa la presión. A 2 MPa parece tomar un valor constante dentro del margen de error de la medición. Esto podría ser

un indicador de que el camino de reacción a dicha presión es diferente respecto al seguido a presiones menores.

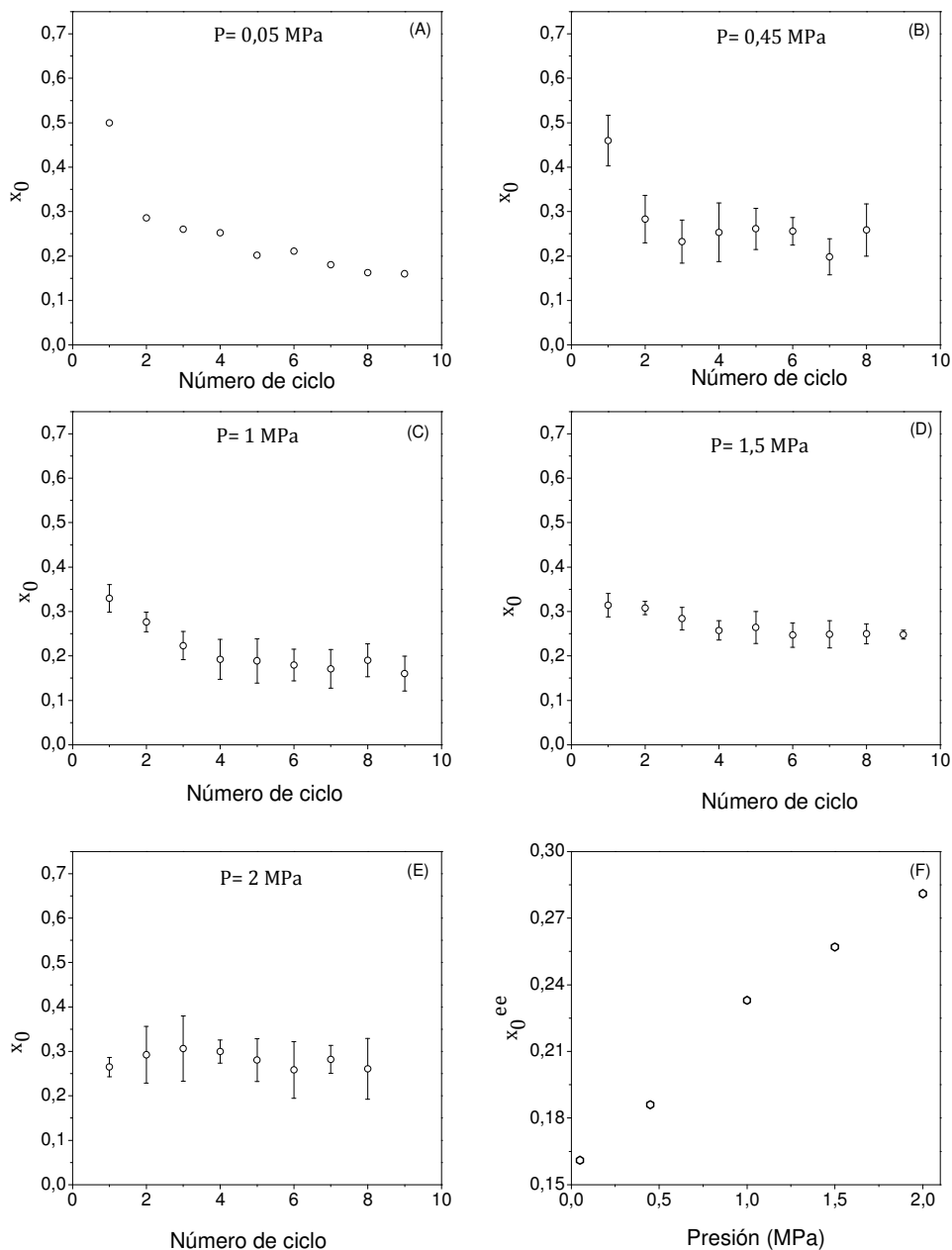


Figura 5.7: Evolución de la fracción reaccionada en el momento del cambio del mecanismo controlante (x_0) con el número de ciclo para diferentes contra presiones (A-E) y x_0^{ee} calculado para cada contra presión (F).

A fin de determinar la contribución de cada mecanismo, se calculó el valor de estado estacionario de x_0 (x_0^{ee}) teniendo en cuenta los últimos cinco ciclos. Esto propone, para todas las condiciones de medición, que a partir del quinto ciclo se llega a un valor que se mantiene prácticamente constante. Como puede verse en la Figura 5.7 F, el valor de x_0 de estado estacionario aumenta casi linealmente con la contra presión de hidrógeno.

Las variaciones observadas en el valor de x_0 según la contra presión de hidrógeno pueden interpretarse de la siguiente manera. A presiones altas, la mayor cantidad de moléculas de hidrógeno rodeando el material inhibe la desorción de gas en la superficie. Como al principio de la desorción, el mecanismo controlante está relacionado con la nucleación y crecimiento de la nueva fase de producto, la inhibición de la reacción podría hacer que este proceso sea más lento. Por otro lado, a presiones bajas, hay mayor cantidad de puntos de nucleación disponibles, que rápidamente puede dar lugar a la formación de una capa de producto sobre la superficie. Luego, la difusión del hidrógeno a través de esta capa de producto recientemente formada desde el núcleo del material, se convierte en la etapa limitante de la velocidad del proceso. A presiones altas, la menor cantidad de puntos de nucleación retrasa la formación de una capa de producto y la nucleación controla la velocidad hasta valores de conversión mayores. Esta evolución explicada para presiones bajas y altas se esquematiza a través de la figura 5.8.

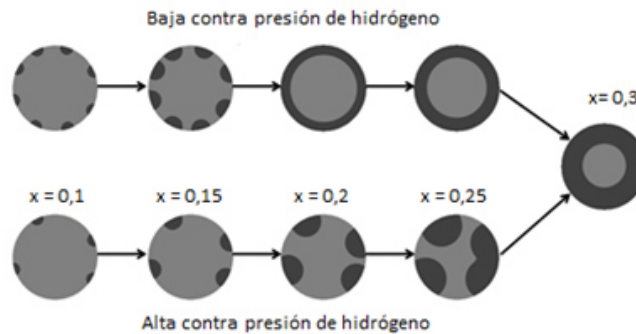


Figura 5.8: Esquema de la evolución de la fase deshidrogenada a altas y bajas contra presiones.

La dependencia del valor de estado estacionario de x_0 con la contra presión fue ajustada linealmente. Esto permitió determinar la contribución de cada modelo cinético a una presión determinada. Se obtuvo la siguiente expresión:

$$x_0^{ee} = 0,16 + 5,9 \cdot 10^{-8}P \quad (5.7)$$

con P en MPa.

Al momento de tratar de entender los mecanismos de desorción y las etapas limitantes de la velocidad de determinado proceso, los factores más importantes a analizar son las constantes cinéticas de reacción de los dos modelos seleccionados y su evolución a medida que avanza el número de ciclos. En la figura 5.9 se muestra la variación de las constantes cinéticas K_1 y K_2 con el número de ciclo asociadas a los dos modelos cinéticos considerados y normalizándolas con el primer ciclo (K_1^1 y K_2^1 respectivamente). Se observó que las cinéticas de reacción se hacen más lentas al aumentar el número de ciclo. Este efecto es particularmente notorio a altas contra presiones. Las constantes cinéticas fueron ajustadas con una función de la siguiente forma:

$$K = K^{ee} + A e^{\frac{-\eta}{N}} \quad (5.8)$$

donde K^{ee} es el valor final de la constante cinética, A es el factor pre-exponencial, η es el número de ciclo y N es un factor que tiene en cuenta la cantidad de ciclos requeridos para alcanzar el estado estacionario. El análisis de estos parámetros da información acerca de los fenómenos que ocurren en el sistema a distintas presiones de trabajo.

Los parámetros A y N para K_1 resultan ser indicadores del proceso que ocurre al principio de cada ciclo que luego da lugar a diferentes caminos de deshidrogenación según sea la contra presión de hidrógeno y dan información acerca del tiempo requerido por el sistema para completar el proceso. Los valores de A obtenidos para desorciones a 2 MPa ($8,4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) resultaron ser un orden de magnitud mayor a los correspondientes valores a 0,05, 0,45 y 1 MPa de contra presión ($7,7 \cdot 10^{-4}$, $8,1 \cdot 10^{-4}$ y $9,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, respectivamente). Esto indica que el sistema evoluciona más rápido frente a contra presiones mayores. Por otro lado, el parámetro N resultó menor para mediciones a alta presión. Para aplicaciones relacionadas con el almacenamiento de hidrógeno, el parámetro más importante es el valor de la constante cinética en estado estacionario ya que es el que va a definir la velocidad de reacción cuando el reactor esté operativo.

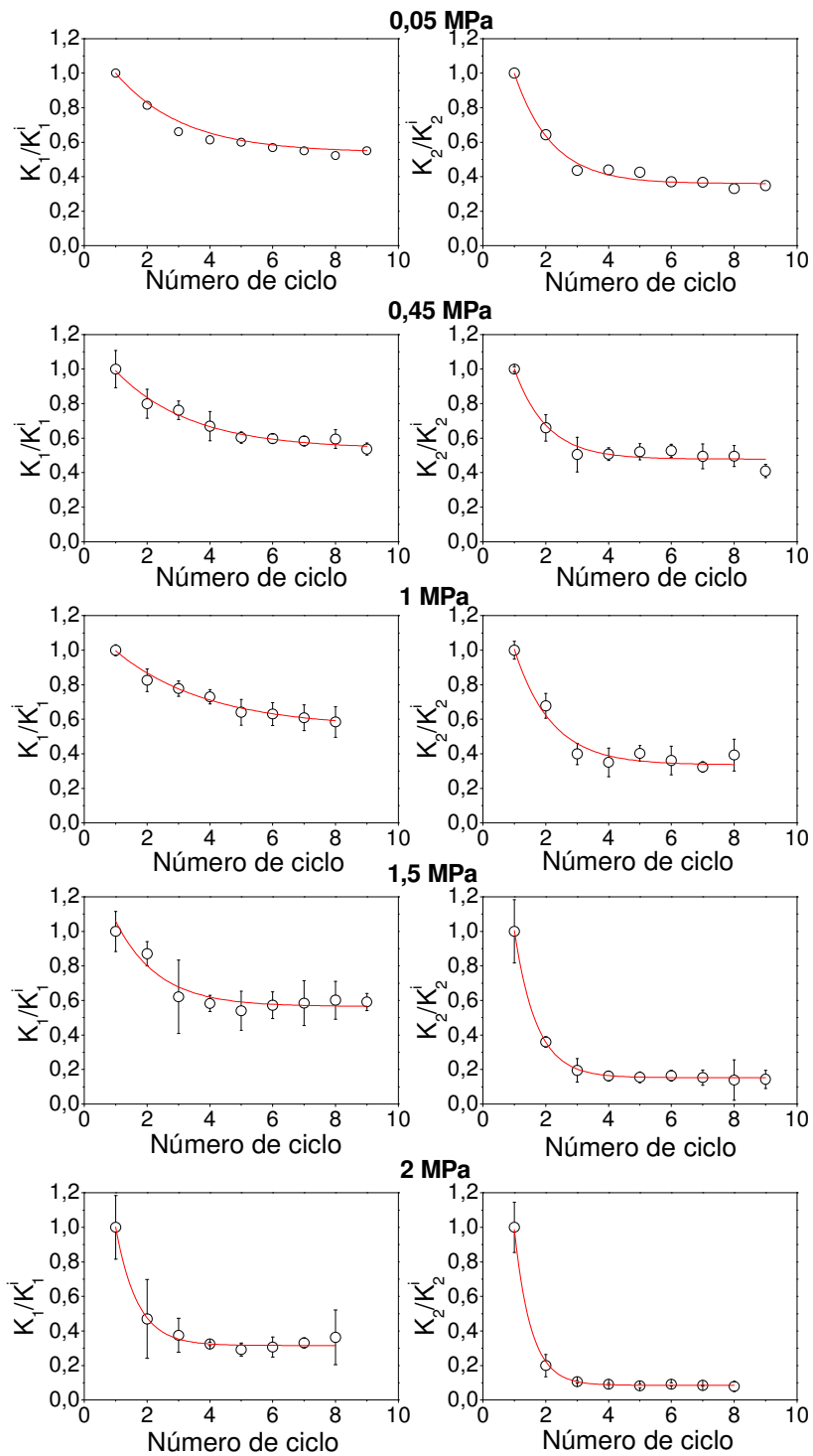


Figura 5.9: Evolución de las constantes cinéticas K_1 y K_2 con el ciclado para diferentes contra presiones de hidrógeno.

Las figuras 5.10 y 5.11 muestran la dependencia de las constantes cinéticas K_1 y K_2 en estado estacionario respecto a la contra presión de hidrógeno. Se realizó un ajuste lineal de los datos experimentales para obtener su funcionalidad con la presión y se obtuvieron las siguientes expresiones:

$$K_1^{ee} = 0,0064 - 2,63 \cdot 10^{-9} P \quad (5.9)$$

$$K_2^{ee} = 3,3 \cdot 10^{-4} - 1,11 \cdot 10^{-10} P \quad (5.10)$$

con P en MPa.

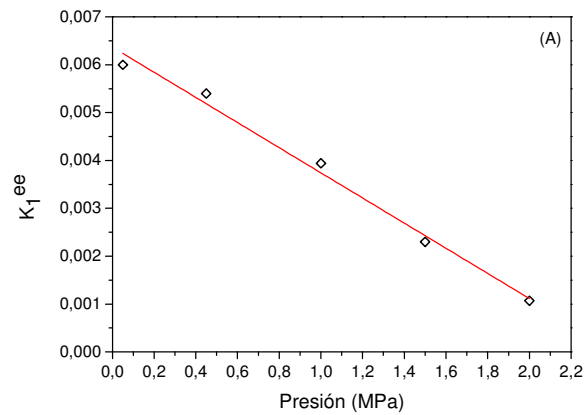


Figura 5.10: Dependencia de la constante cinética K_1^{ee} con la contra presión de hidrógeno.

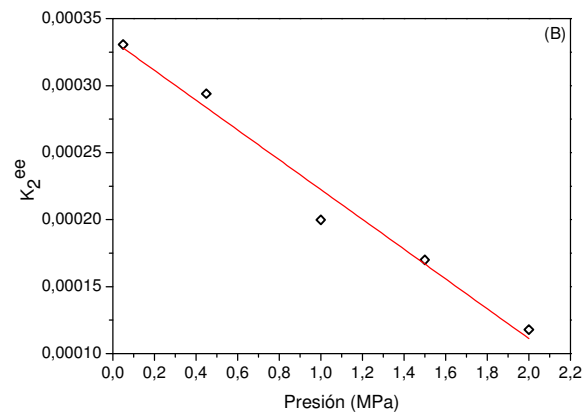


Figura 5.11: Dependencia de la constante cinética K_2^{ee} con la contra presión de hidrógeno.

5.4 Expresiones para la velocidad de deshidrogenación

Combinando todas las ecuaciones anteriormente presentadas, fue posible obtener una expresión para la velocidad de reacción de la deshidrogenación isotérmica del sistema $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-}2\text{LiH}$ con $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ como aditivo. En el estado estacionario, la velocidad de reacción pudo expresarse de la siguiente manera:

$$r = \alpha_1 r_1 + \alpha_2 r_2 \quad (5.11)$$

$$\alpha_1 = 1 - \frac{1}{1 + e^{-40(x-0,16+5,9 \cdot 10^{-8} P)}} \quad (5.12)$$

$$\alpha_2 = \frac{1}{1 + e^{-40(x-0,16+5,9 \cdot 10^{-8} P)}} \quad (5.13)$$

$$r_1 = 2(0,0064 - 2,63 \cdot 10^{-9} P)(1 - x)(-\ln(1 - x))^{1/2} \quad (5.14)$$

$$r_2 = (3,3 \cdot 10^{-4} - 1,11 \cdot 10^{-10} P) \left(\frac{3(1 - x)^{2/3}}{2(1 - (1 - x)^{1/3})} \right) \quad (5.15)$$

Estas ecuaciones permiten predecir la velocidad de desorción de hidrógeno como función de la presión y el grado de avance de la reacción para el material compuesto $0,7\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-}1,4\text{LiH}\text{-}0,2\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$. Las mismas son de gran ayuda en simulaciones en prototipos o tanques almacenadores de hidrógeno a escala en condiciones reales de operación.

5.5 Conclusiones del capítulo

En este capítulo se estudió la deshidrogenación del material compuesto LMB en un rango amplio de presiones de hidrógeno. Se evaluó su evolución con el ciclado y los cambios observados en el sistema durante los primeros ciclos fueron atribuidos a la formación de $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ a partir del LiBH_4 introducido en la mezcla original. A

partir de la proposición y ajuste de diversos modelos cinéticos, se determinó que ningún modelo cinético era capaz de representar los datos experimentales a lo largo de todo el proceso, abarcando los inicios del mismo (bajas conversiones) y en estados más avanzados (altas conversiones) en simultáneo. Se pudo demostrar que la solución es la combinación de dos modelos cinéticos, un mecanismo de segundo grado (Avrami) que ajusta los valores experimentales a bajas conversiones y un modelo difusivo 3D, a altas. El primero se trata de un mecanismo de nucleación y crecimiento el cual sugiere que, en los comienzos de la deshidrogenación, la etapa limitante de la velocidad de reacción es la formación de los productos. Una vez que está formada una fina capa de producto sobre la superficie, el mecanismo controlante cambia, siendo la difusión del gas a través de dicha capa el nuevo proceso limitante. Adicionalmente, se observó que el punto de transición entre ambos modelos depende de la contra presión de hidrógeno. A altas presiones el cambio ocurre a mayores conversiones debido a la dificultad de crear puntos de nucleación en una superficie expuesta a altas presiones.

La importancia y contribución de este capítulo en el estudio del material compuesto LMB radica en que, a través de los resultados presentados, es posible predecir el comportamiento cinético del sistema. Esto es crucial al momento de comenzar a pensar en el diseño de un tanque prototipo almacenador de hidrógeno, debido a que la ecuación obtenida podría emplearse para la predicción de la velocidad de reacción como función de su grado de avance y de la contra presión de hidrógeno a la que se trabaje. Por otro lado este estudio pone en relevancia que las estrategias para mejorar la cinética de estos sistemas no solo tienen que estar dirigidas a mejorar la difusión a través de la capa de producto, sino que también es necesario tener en cuenta las etapas iniciales de nucleación y crecimiento.

Capítulo 6

Propiedades de almacenamiento de H₂ del conductor iónico Li₄(NH₂)₃BH₄

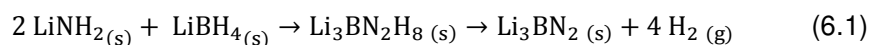
En los capítulos 4 y 5 se presentaron diversos estudios sobre el material compuesto 0,7Mg(NH₂)₂-1,4LiH-0,2Li₄(NH₂)₃BH₄. Se demostró que el conductor iónico Li₄(NH₂)₃BH₄ participa de manera activa en la deshidrogenación del material compuesto Mg(NH₂)₂-LiH interviniendo en diferentes reacciones y actuando como un catalizador que permite mejorar la movilidad de iones pequeños. Debido a los efectos beneficiosos de la fase Li₄(NH₂)₃BH₄ en los sistemas Li-N-B-H y su alto contenido de hidrógeno por unidad de masa, resulta interesante estudiarla de manera independiente. Específicamente hay diversos aspectos a abordar que son importantes para tener en consideración: 1) la naturaleza de los gases liberados, buscando minimizar la emisión de amoníaco y de hidruros superiores de boro, 2) la temperatura de desorción, para que sea la menor posible y 3) la reversibilidad.

En este capítulo se estudiará cómo la adición de ciertos óxidos (NiO y Co₂O₃) y de LiH reducen la temperatura de descomposición y la cantidad liberada de amoníaco de la fase Li₄(NH₂)₃BH₄.

En la primera sección se hará una recopilación de la información más relevante disponible en la literatura acerca del sistema Li-B-N-H. A continuación se presentará un estudio sistemático y comparativo acerca de las propiedades del material compuesto Li₄(NH₂)₃BH₄-LiH y se analizará el efecto del agregado de 5 %p/p de aditivo sobre la cinética de deshidrogenación. Luego se evaluará el efecto de la ausencia de LiH en el sistema aditivado con NiO y se examinarán los cambios estructurales de ambas muestras en distintos puntos de la deshidrogenación. Finalmente se discutirán las rutas de deshidrogenación de los materiales compuestos Li₄(NH₂)₃BH₄-LiH-NiO y Li₄(NH₂)₃BH₄-NiO.

6.1 Introducción al sistema Li-B-N-H

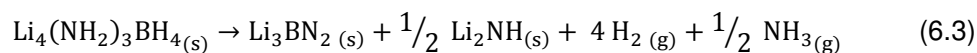
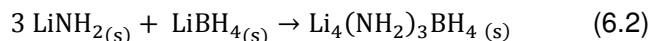
El sistema Li-B-N-H comenzó siendo estudiado a partir de la búsqueda de la modificación de LiNH₂ con el agregado de LiBH₄. Mediante la mezcla de estos dos reactivos en una proporción molar de 2:1 se obtuvo un hidruro cuaternario, reportado por primera vez en el año 2005 por Pinkerton [93].



La reacción 6.1 puede llevarse a cabo de dos maneras: por molienda mecánica o bien, calentando los polvos a temperaturas mayores de 95°C. El compuesto Li₃BN₂H₈ se funde a aproximadamente 180°C y es capaz de liberar 10 %p/p de H₂ hasta los 250°C (y un total de 11,9 %p/p a temperaturas mayores) junto con pequeñas cantidades de NH₃ (2-3% molar del gas generado). Estos primeros resultados presentaban a una fase cuaternaria capaz de desorber hidrógeno a temperaturas mucho menores que las de sus componentes individuales y por eso comenzó a ser considerado como un potencial candidato para almacenar hidrógeno.

Por otro lado, se demostró que a partir de la proporción 3 a 1 se podía sintetizar el compuesto Li₄(NH₂)₃BH₄ tal como se muestra en la reacción 6.2 [94]. El mismo desorbe 8 %p/p de H₂ según la reacción 6.3. Desafortunadamente, en este

caso la emisión de amoníaco fue mayor (12 %molar). Además hay que destacar que como las reacciones 6.1 y 6.2 son exotérmicas, las mismas no son fácilmente reversibles.



De esta manera, motivados por la existencia de un compuesto ternario libre de hidrógeno (Li_3BN_2), los primeros estudios en el sistema Li-B-N-H fueron orientados a tratar de minimizar la liberación de NH_3 siempre trabajando en una proporción 2 a 1.

Si bien se suponía que este material consistía de una única fase $\text{Li}_3\text{BN}_2\text{H}_8$ usualmente denominada como α , más tarde, estudios de rayos X *in-situ* revelaron que la fase $\text{Li}_3\text{BN}_2\text{H}_8$ era un estado de no equilibrio y que con el tiempo, podía descomponerse en una fase α enriquecida en LiNH_2 con una composición cercana a $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ y en una fase β de composición Li_2BNH_6 [94] [95] [96]. Para entender y ordenar estas observaciones Singer y colaboradores [95] realizaron un estudio detallado del comportamiento y estabilidad de las fases en un rango de composiciones de interés (2:1, 2.2:1, 2.4:1, 2.6:1, 2.8:1 y 3:1) a través de mediciones in situ de rayos X a 50°C dependientes del tiempo. Esta temperatura fue seleccionada a fin de acelerar el proceso de descomposición teniendo en cuenta que es menor a la temperatura de fusión (~ 80°C) de la fase β . Se demostró que a 50°C la composición de equilibrio se encontraba en la proporción de $\text{LiNH}_2:\text{LiBH}_4$ de entre 2,62:1 y 2,83:1. Además, propusieron un diagrama de fases aproximado en el rango de composición más amplio y para temperaturas desde 0 a 250°C (ver figura 6.1).

La implicancia más importante de estos resultados es que las muestras que habían sido preparadas en una proporción de 2:1 a partir de LiNH_2 y LiBH_4 y que habían sido consideradas prometedoras debido, principalmente, a la baja eliminación de NH_3 , tiempo después de su síntesis ya no se puede considerar que están constituidas por la fase individual $\text{Li}_3\text{BN}_2\text{H}_8$. En realidad, las mismas evolucionaron hacia su estado de equilibrio, una mezcla de fases α y β . En cambio, partiendo de la mezcla en proporción 3:1, podría evitarse la segregación de la fase β , de manera de estudiar sólo la fase de interés $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$.

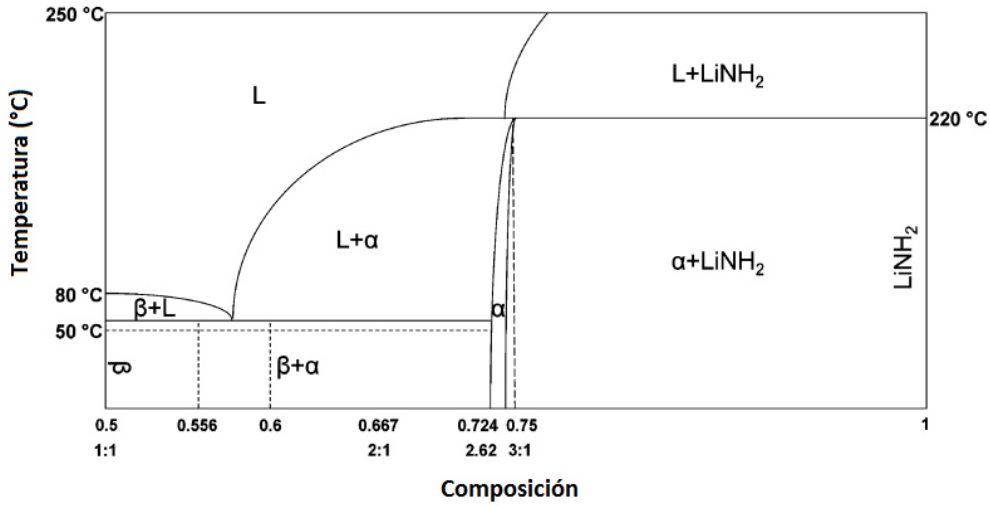
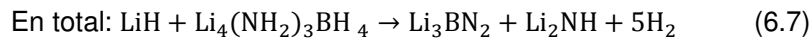
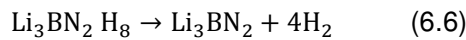
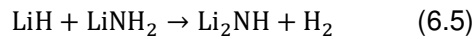
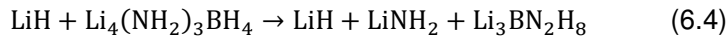


Figura 6.1: Diagrama de composiciones de LiBH₄- LiNH₂ [95].

Zheng y colaboradores [97] reportaron las mejoras en las propiedades del material Li₄(NH₂)₃BH₄ por el agregado de LiH y catalizadores a base de Co (CoCl₂). Encontraron que la muestra podía desorber 9,6 %p/p H₂ a 250°C, 110°C menos que para el material sin aditivos. Además la fuerte reducción en la emisión de NH₃ (se detectaron sólo 80 ppm en el gas liberado) no fue atribuida a la reacción ultra rápida entre LiH y NH₃. Si bien los autores no pudieron demostrar la presencia de Li₃BN₂H₈, presentaron el camino de reacción de la siguiente manera:



Zhang y colaboradores [98] introdujeron CoO como catalizador al sistema Li-B-N-H, estudiaron los materiales compuestos LiNH₄-2LiNH₂-xCoO (x= 0-0,2) y observaron la simultaneidad entre la descomposición del material y la fusión del compuesto Li₄(NH₂)₃BH₄. Con el agregado de 0,05 CoO el inicio de la deshidrogenación se dio a una temperatura 110°C menor. Se logró una reducción del 30% en la energía de activación y se concluyó que el Co metálico producto de la reducción de CoO fue la especie catalizadora activa. Esta muestra pudo ser

parcialmente rehidrogenada (1,1 %p/p) a 350°C empleando 11,7 MPa de presión de H₂. Más tarde demostraron que agregando una cantidad pequeña de CoO al sistema LiBH₄·NH₃·3LiH, la temperatura de deshidrogenación se reducía 90°C. El Co metálico formado y las especies Co-B estaban bien dispersadas y actuaron como catalizadores para la ruptura del enlace B-H de las especies Li-B-N-H [99]. Un efecto similar fue observado al agregar una pequeña cantidad de Co₃O₄ al sistema LiBH₄·2LiNH₂, pero en este caso se pudo absorber 1,7 %p/p de H₂ a 220°C con una presión de H₂ de 11 MPa [100]. Por otro lado, la adición de nano partículas de Ni permitió la formación de diversos compuestos con actividad catalítica que redujeron las barreas cinéticas y las temperaturas de operación [101] [102] [103]. Li y colaboradores [101] demostraron que las partículas de Ni reaccionaron con LiBH₄ para formar Ni₄B₃ in-situ y que después de la rehidrogenación se producía Ni₂B. Probaron que estas dos especies que contienen Ni catalizaron la deshidrogenación del LiBH₄ que no había reaccionado y la energía de activación se redujo desde 187 ± 24 kJ mol⁻¹ a 100 ± 4 kJ mol⁻¹.

6.2 Propiedades de deshidrogenación de los materiales

En este capítulo se trabajó con las muestras presentadas en la tabla 6.1. Las mismas se sintetizaron por molienda mecánica durante 5 horas.

Tabla 6.1: Muestras: Composición y denominación

Composición de las muestras	Denominación
Li ₄ (NH ₂) ₃ BH ₄ - LiH	LL
Li ₄ (NH ₂) ₃ BH ₄ - LiH - 5 %p/p Co ₂ O ₃	LLCo
Li ₄ (NH ₂) ₃ BH ₄ - LiH - 5 %p/p NiO	LLNi
Li ₄ (NH ₂) ₃ BH ₄ - 5 %p/p NiO	LNi

Con el fin de comenzar a investigar las propiedades de almacenamiento de hidrógeno de la fase Li₄(NH₂)₃BH₄, se realizaron mediciones no isotérmicas

(termogravimetría y mediciones volumétricas) desde temperatura ambiente hasta 400°C (Fig. 6.2).

Se consideró como temperatura de inicio del proceso a aquella para la cual se registró un cambio de masa del 5 % respecto al total. De esta manera, a partir de mediciones volumétricas, se determinó que el material compuesto $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4\text{-LiH}$ comenzó a reaccionar a 243°C y finalizó a 330°C, liberando aproximadamente 11,3 %p/p de hidrógeno en una única etapa (Fig. 6.2 A). Para la muestra catalizada con Co, se registró una reducción en la temperatura de inicio de la deshidrogenación de 14°C. Por otro lado, el efecto desestabilizador asociado al agregado de NiO fue mayor ya que la descomposición se inició a 221 °C, lo cual implica una reducción de 32°C respecto al material sin aditivos. El sistema LLNi fue capaz de desorber 8,8 % p/p por debajo de 275°C. A temperaturas mayores (entre 275 y 350°C), la desorción se volvió más lenta y se liberó una cantidad adicional de hidrógeno de 1,8 %p/p.

Tal como se presenta en la Figura 6.2 B, las mediciones de TG muestran acuerdo con las mediciones volumétricas. Comparando las dos experiencias, todas las muestras que contienen LiH (ver curvas 1, 2 y 3 de la figura 6.2), muestran una capacidad similar, sugiriendo que el gas liberado fue fundamentalmente hidrógeno y las pequeñas diferencias pueden ser atribuidas a los errores intrínsecos de las técnicas. Las diferencias generalmente se asocian a incertidudes en la determinación de masas muy pequeñas para las mediciones de TG, las cuales pueden llegar a ser del 10%. Sin embargo, sí es necesario resaltar que las curvas para la muestra LNi (curva 4) tienen forma diferente, fundamentalmente al principio de la descomposición. En efecto, para esta muestra la descomposición se inició a una temperatura mucho más baja, lo cual puede asociarse a la ausencia de LiH y/o al efecto catalizador de Ni. Es interesante resaltar que la ausencia de LiH tiene un efecto evidente en la emisión de amoníaco.

Se realizó el análisis de los gases liberados durante el calentamiento para las muestras LL, LLNi y LNi mediante FTIR (ver figura 6.3). La muestra sin aditivos (LL) presentó liberación de amoníaco y metano a partir de los 200°C. La presencia de este último fue previamente reportada como consecuencia de la contaminación residual del amiduro de litio comercial de partida [63]. Contrariamente, se pudo determinar que para la muestra LLNi, la mayor parte del gas emitido hasta 250°C era hidrógeno, mientras que, entre 250 y 350°C, se detectó una pequeña cantidad de metano y el

amoníaco recién fue identificado a 350°C. Las mejoras observadas podrían ser atribuidas al rol catalítico del Ni. Esta técnica permitió descartar la emisión de agua o diborano a estas temperaturas de trabajo. Como para estas muestras los resultados obtenidos por mediciones volumétricas y por TG son similares, puede decirse que los gases detectados fueron liberados en muy pequeñas cantidades. Por otro lado, para la muestra LNi, a 100°C ya se detectó emisión de amoníaco, la cual fue creciendo al aumentar la temperatura. Comparando las curvas presentadas en los gráficos 6.2 A y B para esta muestra, se observa que mediante la técnica volumétrica, se registra liberación de gas a partir de temperaturas mayores a 220°C, mientras que mediante TG, a la misma temperatura, el cambio de masa de la muestra alcanzó un 4% p/p. Juntando esta información con el análisis de gases, puede concluirse que la diferencia se debe a la eliminación de amoníaco y corresponde a un 0,23 % molar de NH₃. Si se considera un rango de temperaturas más amplio (hasta 350°C) y se asume que, mediante la técnica volumétrica, lo detectado se asocia mayoritariamente al H₂, entonces la diferencia de capacidades es proporcional a la emisión gases no deseados. Luego, la muestra LN desprendió 0,32 %mol NH₃. La fuerte emisión de amoníaco junto a hidrógeno inhibe su uso como material almacenador. La diferencia observada entre estas dos últimas muestras reside en la presencia de LiH.

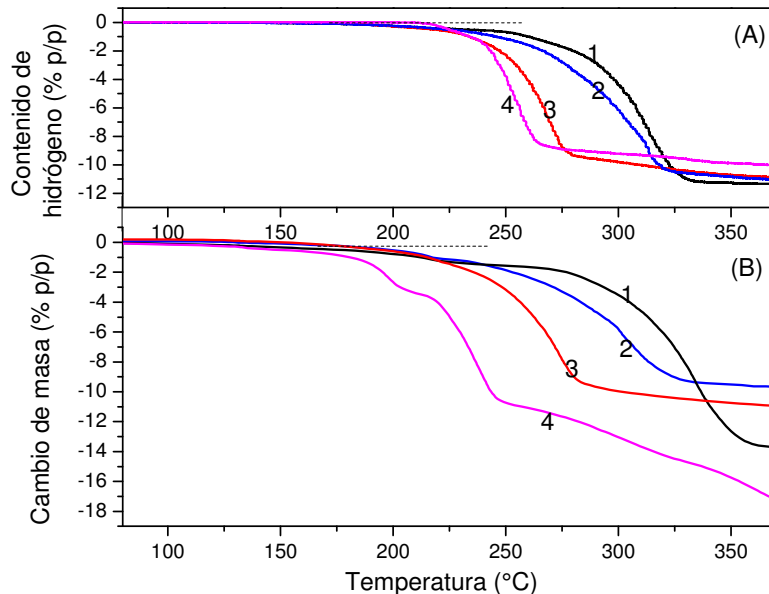


Figura 6.2: Mediciones no isotérmicas: técnica volumétrica (A) y curvas de TG (B) de las muestras LL (1), LLCo (2), LLNi (3) y LNi (4).

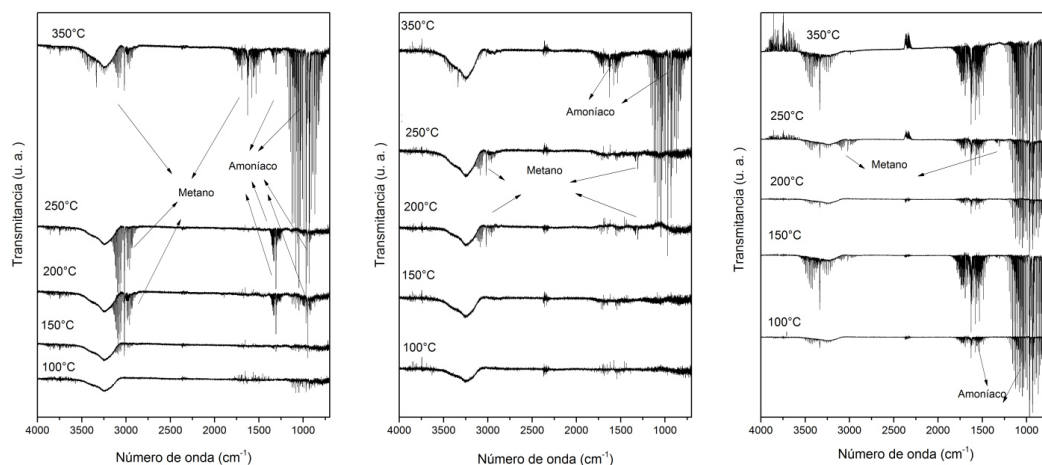


Figura 6.3: Medición de gases con FTIR de la muestras LL, LLNi y LNi a distintas temperaturas.

Las mediciones de DSC correspondientes a las muestras catalizadas con Ni con y sin LiH, se presentan en la figura 6.4. La curva para el material base presenta un pico endotérmico doble a 216 y 200°C debido a la fusión de $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ y la liberación de hidrógeno, respectivamente. Un comportamiento similar fue observado anteriormente por Zheng y colaboradores [97]. Además, dos picos endotérmicos pequeños se solapan con un pico exotérmico ancho producto de la descomposición de $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ cerca de los 330°C. En el caso de las muestras catalizadas con Co y Ni, la principal diferencia fue la línea de base plana para temperaturas superiores a 275°C, lo cual indica que la emisión de amoníaco fue fuertemente reducida o incluso, eliminada. Además, la ausencia de un pico endotérmico a 134°C relacionado con la fusión de la fase Li_2BNH_6 , indica que esta fase no se produjo por el calentamiento en ninguna de las muestras [99]. Esta observación es importante y coincide con lo reportado previamente por Meisner y colaboradores para sistemas preparados en una proporción 3LiNH₂:1LiBH₄ [96]. En el caso de la muestra LNi, se registró un evento exotérmico a 200 °C producto de la interacción del aditivo con $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ y el evento endotérmico principal no cambió de posición. Independientemente del aditivo elegido, la separación del pico principal en dos es consecuencia directa de la presencia de LiH ya que la muestra que no contiene esta fase muestra un solo pico principal. Al igual que habían indicado las mediciones volumétricas y gravimétricas, esta diferencia es un indicador de que posiblemente los caminos de reacción sean distintos.

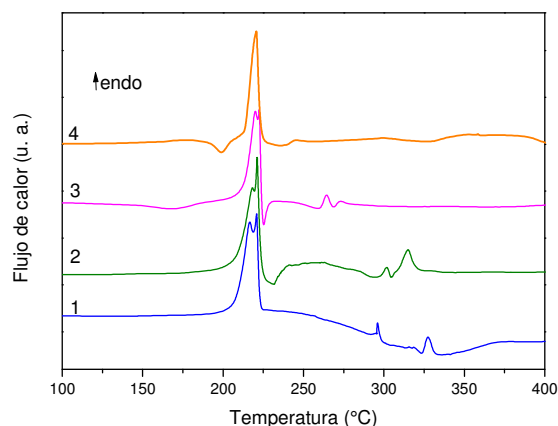


Figura 6.4: Curvas de DSC para las muestra LL (1), LLCo (2), LLNi(3) y LNi (4).

Se realizó la caracterización estructural de las muestras luego de la molienda mecánica y en su estado deshidrogenado por difracción de rayos X (ver figura 6.5 y tabla 6.2). Luego de la molienda, para el material LL se identificaron $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ e LiH , así como también un pequeño exceso de LiNH_2 . Esto indica que hubo interacción química entre LiNH_2 y LiBH_4 durante la molienda para producir la fase cuaternaria. Además, no se esperaba identificar la fase de proporción 2:1 $\text{Li}_3\text{BN}_2\text{H}_8$ ya que como se explicó previamente, no se trata de una fase de equilibrio y se descompone con el tiempo. Por otro lado, el estado desorbido resultó ser una mezcla de Li_3BN_2 (estructuras tetraédrica y monoclinica), Li_2NH y Li_2O . Respecto a las muestras dopadas, se puede afirmar que $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ se formó durante la molienda con exceso de LiNH_2 en todos los casos. Con la incorporación de aditivos la intensidad de los picos de $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ no se vio afectada. Asimismo, se identificaron las especies $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ y NiO , demostrando que no interactuaron con los demás reactivos (LiNH_2 , LiBH_4 o LiH) durante la molienda. Los estados desorbidos incluyeron Li_3BN_2 (estructuras tetraédrica y monoclinica) y Li_2NH . Además se probó la formación *in-situ* de Co y Ni metálicos en las muestras LLCo y LLNi, respectivamente, como producto de la reducción de los óxidos. Estas especies son las responsables de actuar como catalizadores en la ruptura de los enlaces B-H de las especies Li-B-N-H y promover la deshidrogenación [104] [105]. El resumen de las fases detectadas se presenta en la tabla 6.2.

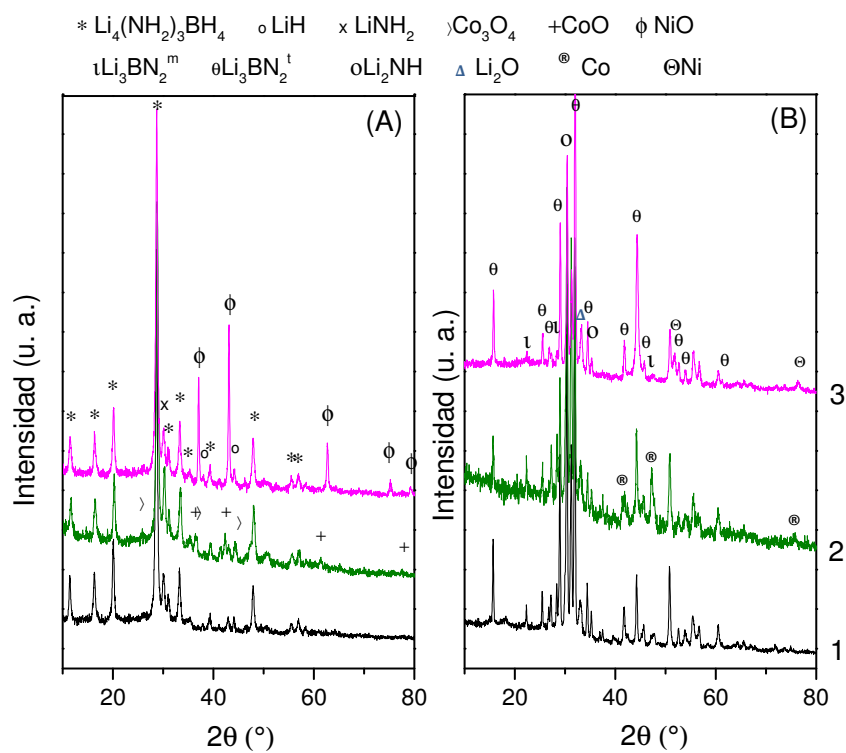


Figura 6.5: Patrones de XRD luego de molienda mecánica (A) y en el estado desorbido (B) de las muestras LL(1), LLCo (2) y LLNi (3).

Tabla 6.2: Fases presentes luego de molienda mecánica y en el estado deshidrogenado de las muestras LL, LLCo, LLNi y LNi.

Muestra	Molienda mecánica	Estado desorbido
LL	$\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$	Li_3BN_2
	LiH	Li_2NH
	LiNH_2	Li_2O
LLCo	$\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$	Li_3BN_2
	LiNH_2	Li_2O
	$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$	Li_2NH Co
LLNi	$\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$	Li_3BN_2
	LiH	Li_2NH
	LiNH_2	Li_2O
	NiO	Ni

La distribución de Co y Ni fue observada a través de SEM empleando electrones retrodispersados (Fig. 6.6). Estas imágenes confirman que las diferencias en el comportamiento no pueden ser asociadas con la microestructura de las partículas metálicas o a su distribución en la muestra, ya que las mismas son de tamaño similar. Además, la distribución de tamaños de aglomerados pareciera ser independiente de la naturaleza del catalizador. Luego, la diferencia en las temperaturas de inicio de la deshidrogenación puede estar relacionada sólo con la diferencia efectiva en la cantidad molar de los catalizadores (Co y Ni metálicos).

Como las mejores propiedades de almacenamiento fueron observadas para el material LLNi, en las próximas secciones se continuará con su análisis.

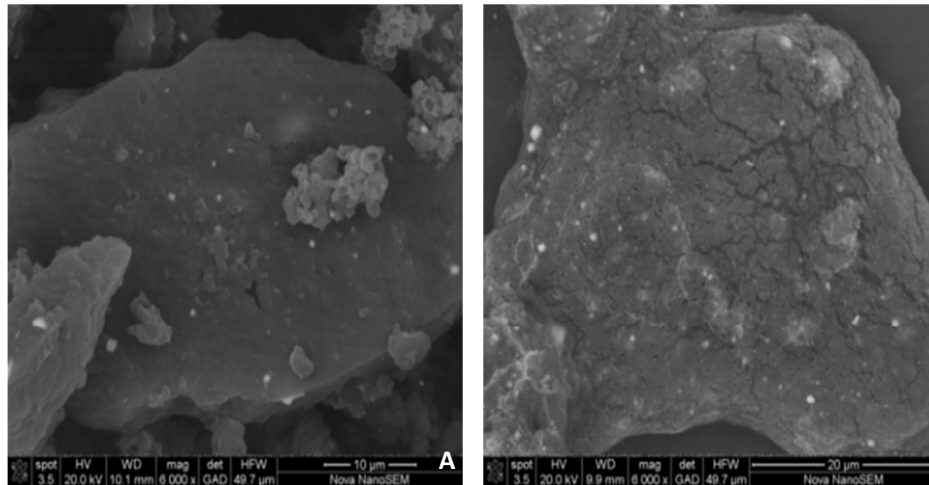


Figura 6.6: Imágenes SEM de las muestras LLCo (A) y LLNi (B) luego de molienda mecánica.

6.3 Caracterización estructural de los materiales LLNi y LNi en distintos puntos de la deshidrogenación

A fin de comprender cómo varían los caminos de deshidrogenación de las muestras LLNi y LNi (con y sin el agregado de LiH, respectivamente), se decidió realizar su caracterización estructural en distintos momentos del proceso de liberación de hidrógeno empleando FTIR y XRD. Para ello, se interrumpieron mediciones no isotérmicas a ciertas temperaturas, las cuales se corresponden con

diferentes contenidos de hidrógeno: (1) molida, (2) 1 %p/p H₂ desorbido, (3) 5 %p/p H₂ desorbido, (4) 10,6 %p/p H₂ desorbido (desorción completa).

Las figuras 6.7 y 6.8 presentan las mediciones de XRD y FTIR para la muestra LLNi. Como se mencionó previamente, luego de la molienda mecánica las muestras consistieron fundamentalmente en Li₄(NH₂)₃BH₄. Los hidruros LiNH₂ y LiH también fueron fácilmente identificados. Las posiciones 2θ = 37,24°, 43,28°, 62,85° y 75,39° fueron atribuidas a la fase NiO. Además, Li₄(NH₂)₃BH₄ se identificó por sus bandas características de FTIR a 3301 y 3243 cm⁻¹, así como también LiNH₂ (3313, 3258 y 1540 cm⁻¹). Por otro lado, el análisis de FTIR reveló la presencia de las bandas B-H del grupo BH₄ a 2387, 2293 y 2225 cm⁻¹, así como también a 1271, 1221, 1126 y 1081 cm⁻¹ [100] [99] [106]. Luego de desorber el 1% p/p de H₂, el patrón de difracción prácticamente no se modificó pero en este caso solo fue detectable el pico más intenso de NiO (2θ = 43,28°). Además de las vibraciones de los enlaces B-H y N-H asociados a los grupos [BH₄] y [NH₂] correspondientes a Li₄(NH₂)₃BH₄, parecieron dos bandas nuevas a 1751 y 1695 cm⁻¹. Las mismas fueron asignadas a vibraciones B-H, indicando la presencia incipiente de Li₃BN₂ de estructura tetragonal [100] [99]. Luego de desorber el 5 %p/p de H₂, el difractograma cambió sustancialmente. Si bien las fases Li₄(NH₂)₃BH₄ y LiH siguieron siendo reconocibles, la intensidad de los picos correspondientes a la fase tetragonal de Li₃BN₂ creció notoriamente. Además, los picos relacionados con LiNH₂ se hicieron más definidos, indicando que se incrementó la cantidad de esta fase. Los análisis de FTIR resultaron consistentes con estas observaciones. En este punto, Li₂O fue identificado sin ambigüedades (2θ = 32,78°). Resulta llamativo que ninguna especie que contenga Ni fue identificada, con lo cual se asume que se trata de alguna fase amorfa. Finalmente, luego de desorber completamente la muestra, liberando 10,6 % p/p de H₂, se observaron los picos correspondientes Li₃BN₂ (estructuras tanto tetraédrica como monoclinica), así como también LiNH₂ y Li₂O siguen presentes. No se identificó NiO ni tampoco LiH, pero sí Ni metálico (2θ = 44,68° y 42,7°). El análisis de FTIR confirmó la ausencia de LiNH₂ y se reconoció claramente Li₂NH debido a su banda característica a 3162 cm⁻¹. Asimismo, no se identificaron las vibraciones del grupo BH₄, lo cual implica que la fase Li₄(NH₂)₃BH₄ se descompuso completamente.

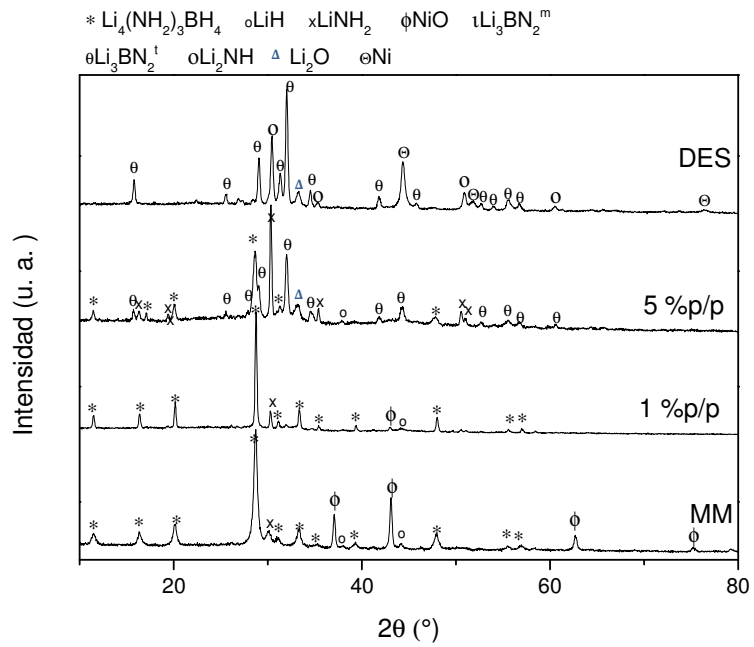


Figura 6.7: Patrones de XRD de la muestra LLNi.

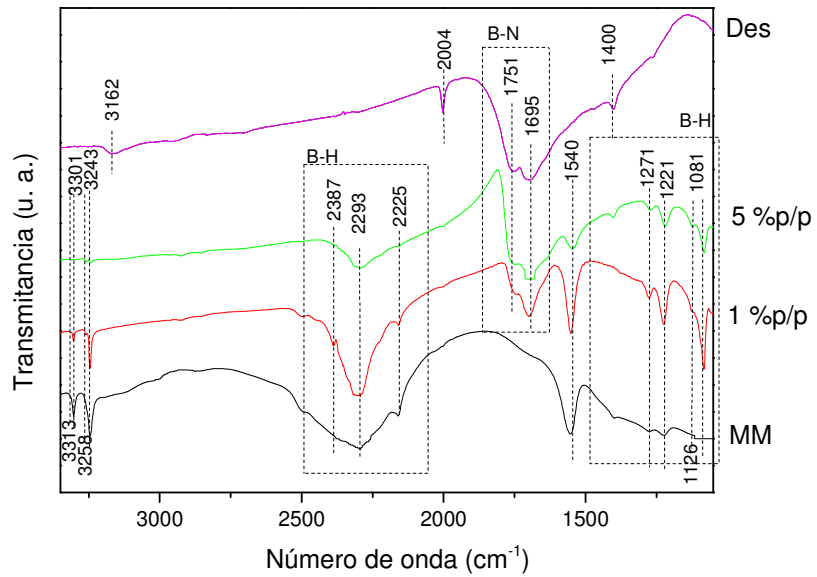


Figura 6.8: Espectros de FTIR de la muestra LLNi.

La caracterización de la muestra LLNi en distintos puntos de la deshidrogenación también fue realizada a través de MAS NMR ^{11}B en estado sólido (ver figura 6.9). Esta técnica es de utilidad porque proporciona información acerca del entorno químico del átomo de boro en la muestra. Para la muestra molida, se observó un corrimiento (δ) de -39,81 ppm para B en $[\text{BH}_4]^-$. Es importante mencionar que, en la fase $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$, el boro es más electronegativo que en LiBH_4 (corrimiento de -41,62 ppm) [107]. No se identificaron fases con distinta estequiometría como Li_2BNH_6 (para esta fase se hubiera visto un corrimiento de -37,88 ppm) o $\text{Li}_3\text{BN}_2\text{H}_8$. El espectro correspondiente al 1% p/p H_2 resultó similar. A medida que la deshidrogenación fue avanzando, el entorno químico del boro varió entre $[\text{BH}_4]^-$ y $[\text{BN}_2]^{3-}$. Para la muestra completamente desorbida, se observó una señal ancha entre 3 y 30 ppm [108] [109]. No se registró ninguna evidencia acerca de la formación de boruros de Ni.

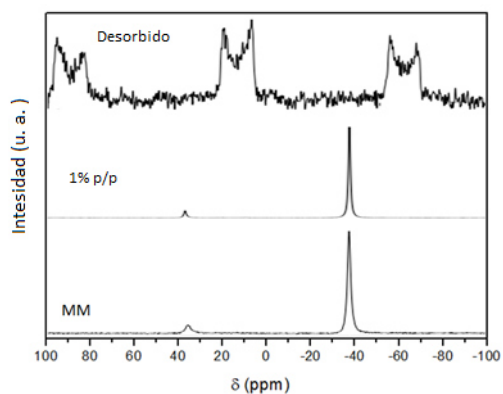


Figura 6.9: Medición de NMR de la muestra LLNi en diferentes puntos de la deshidrogenación.

El procedimiento anterior de interrupción de mediciones no isotérmicas a ciertas temperaturas, fue repetido para la muestra LNi. Las figuras 6.10 y 6.11 muestran sus mediciones de XRD y FTIR. Luego de la molienda mecánica, tal como era esperado, la muestra consistió fundamentalmente en $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$, LiNH_2 y NiO . Se identificaron las bandas de FTIR características de las vibraciones N-H asociadas a $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ (3301 y 3243 cm^{-1}) y LiNH_2 (3313 , 3258 y 1540 cm^{-1}). En este caso, las vibraciones de B-H en las regiones entre 2380 - 2160 cm^{-1} y 1400 - 1000 cm^{-1} también fueron observadas [100] [99] [104]. Al igual que para la muestra LLNi, luego de desorber 1% p/p H_2 , la muestra no cambia demasiado: $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ y LiNH_2 siguieron siendo identificables. Además el pico más intenso de NiO también fue

reconocible. A medida que la desorción continuó, adicionalmente a las fases previamente identificadas, luego de la liberación del 5% p/p de H₂, el pico de difracción a 2θ = 32,8° fue atribuido a Li₂O. Contrariamente a lo observado para la muestra LLNi, sólo se observó la estructura monoclinica de Li₃BN₂. Simultáneamente, aparecieron tres picos a 2θ = 28,0, 29,3 y 32,1° y fueron asociados a la fase intermedia de composición Li₃BN₂H₂, tal como fue previamente reportado por Pinkerton y colaboradores [94]. La banda de FTIR ubicada en 1362 cm⁻¹ también está relacionada con esta fase. Asimismo, se identificaron las bandas características de los enlaces B-N (1751 y 1695 cm⁻¹). Finalmente, para el estado completamente deshidrogenado, se observó Li₃BN₂ con estructura monoclinica y Li₂O. LiNH₂ no se descompuso totalmente y su presencia se demostró a través de la identificación de sus bandas por FTIR (3313 y 3258 cm⁻¹). Por otro lado la presencia de Li₂NH quedó descartada (ausencia de banda a 3160 cm⁻¹). Al igual que para la muestra LLNi, el NiO se redujo a Ni metálico. A fin de facilitar la comparación, las fases encontradas en distintos puntos de la deshidrogenación para las muestras LLNi y LNi se resumen en la tabla 6.3.

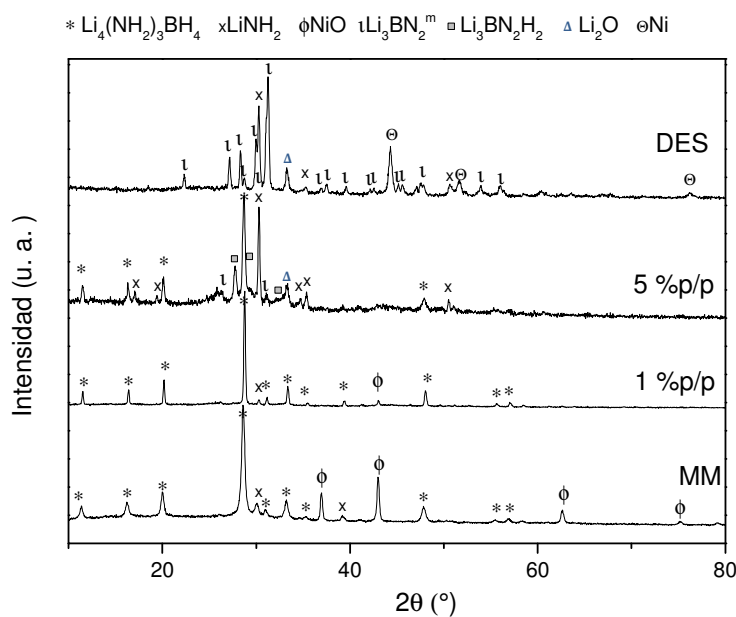


Figura 6.10: Patrones de XRD de la muestra LNi.

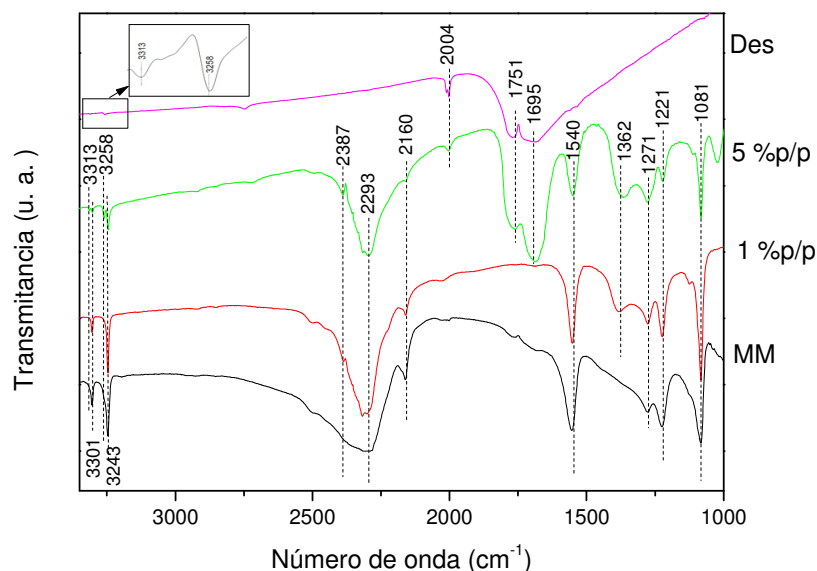


Figura 6.11: Espectros de FTIR de la muestra LNi.

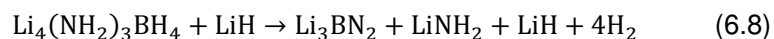
Tabla 6.3: Fases presentes en diferentes puntos de la deshidrogenación para las muestras LLNi y LNi.

	LLNi		LNi	
	XRD	FTIR	XRD	FTIR
MM	Li ₄ (NH ₂) ₃ BH ₄ LiNH ₂ LiH NiO	Li ₄ (NH ₂) ₃ BH ₄ LiNH ₂	Li ₄ (NH ₂) ₃ BH ₄ LiNH ₂ NiO	Li ₄ (NH ₂) ₃ BH ₄ LiNH ₂
1% p/p	Li ₄ (NH ₂) ₃ BH ₄ LiNH ₂ LiH NiO	Li ₄ (NH ₂) ₃ BH ₄ LiNH ₂ Li ₃ BN ₂	Li ₄ (NH ₂) ₃ BH ₄ LiNH ₂ NiO	Li ₄ (NH ₂) ₃ BH ₄ LiNH ₂ Li ₃ BN ₂ H ₂
5% p/p	Li ₄ (NH ₂) ₃ BH ₄ LiNH ₂ Li ₂ O Li ₃ BN ₂ (T)	Li ₄ (NH ₂) ₃ BH ₄ LiNH ₂ Li ₃ BN ₂	Li ₄ (NH ₂) ₃ BH ₄ LiNH ₂ Li ₃ BN ₂ (M) Li ₂ O Li ₃ BN ₂ H ₂	Li ₄ (NH ₂) ₃ BH ₄ LiNH ₂ Li ₃ BN ₂ Li ₃ BN ₂ H ₂
Estado desorbido	Li ₃ BN ₂ (T+M) Li ₂ NH Li ₂ O Ni	Li ₂ NH Li ₃ BN ₂	Li ₃ BN ₂ (M) LiNH ₂ Li ₂ O Ni	LiNH ₂ Li ₃ BN ₂

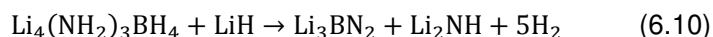
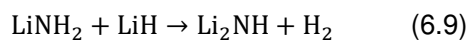
6.4 Caminos de reacción para los materiales LLNi y LNi

6.4.1 Caminos de reacción para el material LLNi

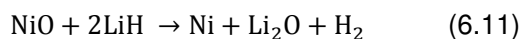
En base a los resultados obtenidos en la sección anterior, la siguiente reacción es la esperada durante la deshidrogenación:



La fase $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ fue reconocida en distintos puntos de la deshidrogenación, lo cual significa que la misma cambia gradualmente su composición a medida que avanza el proceso, haciéndose cada vez menos rica en LiNH_2 . La ocurrencia de la reacción 6.8 fue confirmada mediante la detección de Li_3BN_2 a 1% p/p H_2 como consecuencia directa de la descomposición de $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ y por el crecimiento de la cantidad de LiNH_2 luego de completarse la mitad del proceso de deshidrogenación. Considerando sólo esta ecuación y realizando los cálculos respecto a la masa total, la capacidad teórica del sistema resulta de 8,1% p/p. Este valor es menor al obtenido mediante las mediciones volumétricas y gravimétricas, sugiriendo que existe otra reacción mediante la cual se libera hidrógeno. Los análisis de rayos X confirmaron que en el estado completamente desorbido no quedaron restos de $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ ni de LiNH_2 . Por esta razón, se puede asegurar que la reacción 6.8 ocurre durante los instantes iniciales de la deshidrogenación y que luego, cuando el proceso se encuentra más avanzado, se forma el imiduro de litio a través de la reacción 6.9. Combinando ambas, se obtiene la ecuación 6.10.



Realizando los cálculos de manera análoga, se determinó que la descomposición del amiduro de litio en presencia del hidruro de litio, provee una capacidad extra de hidrógeno de 2,0% p/p. Además, se contó con evidencia de la desaparición de Ni en simultáneo con la formación de Li_2O y, entonces, la reacción entre NiO y LiH debería ser considerada (reacción 6.11 con ΔG a 200°C de -234 kJ mol^{-1}) [110].



En realidad, el Ni fue detectado como una fase cristalina al final de la deshidrogenación. Como la cantidad de aditivo fue pequeña, a través de la reacción 6.11 sólo se puede liberar 0,13 %p/p H₂. Ahora, teniendo en cuenta que LiH es consumido, la capacidad de la reacción 6.9 resulta ser 1,75 %p/p. Esto quiere decir que en total, sumando las capacidades de las reacciones 6.8, 6.9 y 6.10 se obtiene un total aproximado de 9,6 %p/p H₂. Este valor aún es menor al obtenido a través de las mediciones volumétricas o termogravimétricas (10,6 %p/p). La diferencia entre los cálculos y lo medido experimentalmente puede ser atribuido a la emisión de amoníaco, la cual por balance de masa resultaría ser de 0,06 mol%. Esta cantidad es comparable con resultados previos reportados en literatura.

Finalmente, los resultados indican que el camino de deshidrogenación del material compuesto Li₄(NH₂)BH₄-LiH ocurre *vía* la formación de LiNH₂ y Li₃BN₂. A medida que la reacción avanzó, se pudo identificar la fase Li₄(NH₂)BH₄, en vez de la fase Li₃(NH₂)₂BH₄ como fue inicialmente propuesto por Zheng y colaboradores [97]. De esta manera el material compuesto LL puede considerarse un material desestabilizado que libera hidrógeno cerca del punto de fusión de Li₄(NH₂)BH₄ con una fuerte reducción en la emisión de NH₃. Tal como fue sugerido por Zheng y colaboradores [97], la deshidrogenación del material LLNi no parece ser a través de un mecanismo mediado por amoníaco. En realidad, el mecanismo de reacción sólido-sólido entre Li₄(NH₂)BH₄ y LiH se favorece cuando la mezcla entre reactivos es eficiente. Se propone que, cerca del punto de fusión de Li₄(NH₂)BH₄, su estructura se desestabiliza y aumenta la movilidad de las especies LiNH₂ y LiBH₄, mientras LiH está cerca. Entonces la desorción de hidrógeno es posible debido a la combinación de H⁺ del grupo [NH₂]⁺ e H⁻ del grupo [BH₄]⁻ y de LiH. De hecho, después de la desorción del 1% p/p de H₂, Li₃BN₂ fue identificado, lo cual indica el colapso de la estructura de Li₄(NH₂)₃BH₄ mientras que no se detecta emisión de NH₃. El rol principal de Ni fue el de catalizar la deshidrogenación de Li₄(NH₂)BH₄ mediante la activación del enlace B-H a 200°C.

Se investigó la reversibilidad del material LLNi, exponiendo la muestra desorbida a 6000 kPa a 200°C durante 20 hs. La muestra fue parcialmente rehidrogenada: se pudo volver a desorber 1,5 %p/p H₂ en el segundo ciclo (ver figura 6.12). Mediciones de rayos X mostraron Li₃BN₂ (tanto monoclinico como tetragonal),

LiH, Li₂O, Ni y LiNH₂. La presencia de LiNH₂ indica que la reversibilidad es fundamentalmente debida a la rehidrogenación de Li₂NH y que Li₃BN₂ no pudo ser rehidrogenado en estas condiciones. El valor medido es similar al calculado (1,65 %p/p), considerando que todo el imiduro se convierte a amiduro (reacción 6.2).

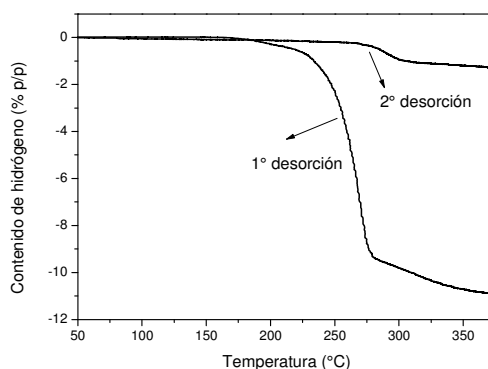


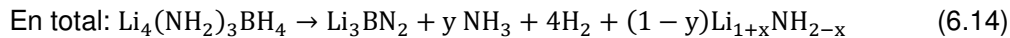
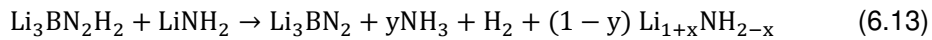
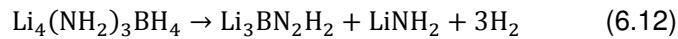
Figura 6.12: Primera y segunda curva de desorción para la muestra LLNi.

6.4.2 Caminos de reacción para el material LNi

En secciones previas se ha demostrado que existe un mecanismo común para las muestras que cuentan con LiH y que la ausencia de esta fase obliga al sistema a seguir otro camino de reacción.

Como punto de partida, puede tenerse en cuenta el trabajo presentado por Pinkerton y colaboradores [94], en el cual se estudió el comportamiento de Li₄(NH₂)BH₄ catalizado por NiCl₂. En esta investigación no se empleó LiH en las mezclas iniciales. Se trabajó en determinar si el hidrógeno y el amoníaco se generaban a través de dos reacciones independientes a la misma temperatura. Estos investigadores demostraron que estos dos gases se liberaban a través de dos procesos diferentes pero coincidentes para el caso del material sin catalizar y separables, en el caso del material catalizado. La principal diferencia entre ese trabajo y el realizado en esta tesis es que en el primero, a fin de remover el efecto de la emisión de NH₃, se realizó un tratamiento térmico inicial al material a una temperatura lo suficientemente alta (superior a 140°C) como para garantizar la eliminación completa de NH₃, minimizando la emisión de H₂. En nuestro caso, consideramos que sí era importante tener en cuenta esa emisión de amoníaco

porque se trata de una emisión que caracteriza al material y eliminarla implicaría transformarlo. El análisis de gases *in-situ* a través de FTIR, muestra la emisión de este gas a bajas temperaturas, la cual no es producto de la descomposición de LiNH_2 ya que a esas temperaturas la velocidad de descomposición es muy baja. Pinkerton propuso que el amoníaco puede aparecer como consecuencia del reacomodamiento de LiNH_2 en la fase α durante el calentamiento y ésta podría ser también la situación para la muestra LNi a 150°C [94]. Sin embargo, a temperaturas más altas, la emisión de hidrógeno junto con amoníaco continúa. Para poder dilucidar los caminos de reacción, es importante recordar que la muestra LNi presentó dos aspectos interesantes. Primero, mediante difracción de rayos X se identificó la formación de una fase de composición intermedia $\text{Li}_3\text{BN}_2\text{H}_2$ durante la deshidrogenación. Esta fase se formó durante las etapas iniciales del proceso y su cantidad, así como también la de LiNH_2 , aumentó notablemente desde 1 a 5 %p/p H_2 desorbido. Entonces, el principio de la deshidrogenación puede expresarse a través de la reacción 6.12. Segundo, en el estado completamente desorbido, sólo se detectó la estructura monoclinica de Li_3BN_2 . Para asegurar que el compuesto Li_3BN_2 cristalizó en esta estructura y no en una tetraédrica, se realizó una medición de desorción adicional, interrumpiéndola unos instantes antes de completarla, tanto en tiempo como en temperatura. En este punto, si bien Li_3BN_2 no se encontraba completamente cristalino, sí se identificaron algunos picos de su estructura monoclinica, así como también LiNH_2 , Li_2O , Ni incipiente y la fase intermedia coexistía. Esto indica que la existencia de la estructura monoclinica no fue una consecuencia de exponer la muestra a un período más largo a alta temperatura para inducir un cambio de fase. Teniendo en cuenta que se reconoció LiNH_2 en el estado desorbido, se descartó la formación de Li_2NH . En este caso, se espera una fase no estequiométrica con una cantidad de hidrógeno menor respecto al amiduro (reacción 6.13) [66].



$$\text{donde } 1 + x = \frac{1}{(1 - y)}$$

La segunda etapa se caracteriza por la emisión de NH_3 a medida que va aumentando la temperatura, junto con una cantidad adicional de H_2 . La reacción 6.13 justifica el 2,2 % p/p adicional de H_2 , mientras que la diferencia en la cantidad medida por TG puede justificarse con la emisión de NH_3 , tal como fue explicado anteriormente. El proceso completo tiene en cuenta que la cantidad total de LiNH_2 decrece gradualmente. Al no haber LiH disponible, a pesar de que en ambos casos se detectó Ni metálico, la interacción del aditivo NiO con la muestra LNi varía respecto a la muestra LLNi .

Para investigar la naturaleza de la reacción de NiO con LiNH_2 o LiBH_4 , se realizaron algunas mediciones gravimétricas adicionales teniendo en cuenta las siguientes mezclas: LiNH_2 -5%p/p NiO y LiBH_4 -5%p/p NiO . En la figura 6.13 se observa que la interacción entre NiO y LiBH_4 o LiNH_2 ocurre a baja temperatura. La muestra LiNH_2 -5%p/p NiO presenta una pérdida de masa de 3 %p/p a 220°C . Este comportamiento es muy distinto respecto al LiNH_2 solo, el cual se descompone liberando NH_3 a altas temperaturas. En cambio, la muestra LiBH_4 -5%p/p NiO , presenta una pérdida de masa baja y gradual con el aumento de temperatura. A modo de referencia, se presenta también la reducción directa de NiO a Ni en H_2 y la liberación de gas sólo es observable a altas temperaturas ($\sim 325^\circ\text{C}$), de manera que su contribución a las temperaturas de trabajo es despreciable.

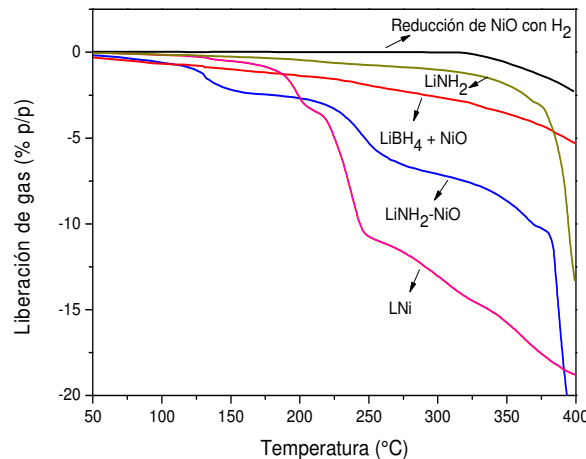


Figura 6.13: Mediciones adicionales de TG.

Teniendo en cuenta esta información, se propone que tanto LiBH_4 como LiNH_2 interactúan con NiO durante el calentamiento. Las partículas metálicas de Ni podrían actuar como catalizadores efectivos y directos sobre la descomposición de LiNH_2 en el entorno de Ni.

6.5 Conclusiones del capítulo

Debido al efecto beneficioso de $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ en los sistemas Li-N-B-H, en este capítulo se estudió la influencia del agregado de diferentes óxidos (Co_2O_3 y NiO) al material compuesto $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4\text{-LiH}$ a fin de favorecer su descomposición, reduciendo la temperatura de operación y la cantidad liberada de gases indeseados como el amoníaco y el diborano. A través de este estudio se pudieron clarificar el efecto de estos óxidos metálicos agregados y el rol de LiH en la cinética del sistema y, en consecuencia, se pudieron reconstruir los caminos de reacción.

Las muestras dopadas presentaron una temperatura de inicio de descomposición menor que el material base: 14 y 32°C menos para las muestras catalizadas con Co y Ni, respectivamente. En ambos casos, los óxidos agregados se redujeron a sus especies metálicas y el Co y Ni formados *in-situ* actuaron como catalizadores favoreciendo la ruptura de los enlaces B-H de las especies Li-B-N-H y su consecuente descomposición. Además, se demostró que existe un mecanismo común para las muestras que contenían LiH y que su ausencia forzaba al sistema a seguir otro camino de reacción.

Para la muestra LLNi, la descomposición ocurrió *vía* la formación de LiNH_2 y Li_3BN_2 . Estos compuestos fueron detectados cuando la muestra liberó el primer 1% p/p de H_2 , a través de una reacción que permite la liberación de hidrógeno cerca del punto de fusión del compuesto $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$, con una capacidad teórica de 8,1 %p/p. La formación del imiduro a partir del amiduro de litio contribuyó con un 1,7 %p/p extra de H_2 . La diferencia entre los cálculos y los valores obtenidos mediante mediciones de TG fueron atribuidos a la liberación de amoníaco. De esta manera, se calculó una liberación de 0,06 mol%, lo cual significa que se logró una drástica reducción respecto a lo reportado previamente en literatura. La muestra pudo ser parcialmente

rehidrogenada (1,5 %p/p de H₂) debido solamente a la rehidrogenación del amido de litio.

Para la muestra LNi, se detectó emisión de amoníaco a baja temperatura. Como punto resaltable, en los comienzos de la descomposición se detectó la formación de una fase intermedia de composición Li₃BN₂H₂. En el estado completamente descompuesto, se observó una pequeña cantidad de LiNH₂ junto con Li₃BN₂ de estructura monoclinica.

Finalmente, se demostró que la interacción entre NiO y LiBH₄ o LiNH₂ comienza a bajas temperaturas. Se propuso que NiO reacciona con LiNH₂ durante el calentamiento para crear un ambiente rico en NH_x y el catalizador metálico hace de mediador en la transferencia electrónica facilitando la formación de NH₃.

Capítulo 7

Proyecciones económicas

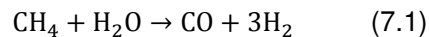
A fin de estudiar la viabilidad económica del uso del hidrógeno como vector energético, en este capítulo el foco estará puesto en analizar el costo de este gas y el de su almacenamiento para el transporte, dejando de lado los costos asociados a su uso en celdas de combustible.

A modo introductorio, se presentarán los métodos de producción de hidrógeno, tanto los utilizados industrialmente como aquellos que están siendo estudiados hoy a escala laboratorio. Posteriormente, se analizarán los costos esenciales de un proceso de recarga de hidrógeno pensando en una aplicación móvil, empleando la matriz sólida almacenadora estudiada en los capítulos 4 y 5 de esta Tesis. Para ello, se considerarán tres contribuciones fundamentales: el costo del hidrógeno y los de amortización del tanque almacenador y del material formador de hidruro considerando una vida útil de 1000 ciclos. Para ello, se recopilarán y compararán los costos de producción de hidrógeno mediante distintas alternativas y

se realizará una estimación propia. Luego, se presentarán los costos de producción de un tanque apto y eficiente para almacenar el material formador de hidruro elegido. Además se presentarán comentarios respecto al costo del material almacenador. Finalmente se hará una comparación con aquellos dispositivos móviles disponibles comercialmente que emplean hidrógeno a alta presión.

7.1 Producción de hidrógeno

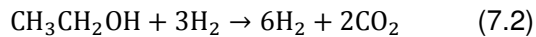
Existen diversos procesos tecnológicos para la producción de hidrógeno, tanto a partir de fuentes no renovables como de fuentes renovables ya que, mediante procesos catalíticos adecuados, este vector energético puede ser obtenido de hidrocarburos, alcoholes, agua, biomasa, o combustibles sintéticos [111]. En la actualidad, su producción industrial a gran escala es a partir de fuentes no renovables, mediante el reformado u oxidación de hidrocarburos y la gasificación del carbón. Entre ellos, el reformado de metano con vapor de agua es el proceso más utilizado para la producción industrial de H₂ y gas de síntesis (ver ecuación 7.1).



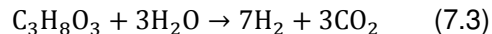
A medida que las reservas fósiles decaen y crece la eficiencia en la producción de energía a partir de fuentes renovables, comienza a ser económicamente viable el desarrollo de otras alternativas de producción. En particular, resulta interesante el desarrollo de procesos que utilicen recursos sustentables como fuente de hidrógeno, como biomasa, residuos vegetales/animales y agua.

A partir del procesamiento de la biomasa pueden obtenerse alcoholes [111] [112] [113]. El metanol y el etanol son considerados combustibles promisorios para la generación de hidrógeno *in situ* a bordo de vehículos para alimentar celdas de combustible, evitando las dificultades propias del almacenamiento gaseoso. Ambos alcoholes tienen una alta relación hidrógeno-carbono y a diferencia de los hidrocarburos, no contienen sulfuros, pudiendo evitarse la etapa de remoción en el procesado [111].

En particular, el etanol, comúnmente llamado bioetanol por provenir de la biomasa, es obtenido a partir de la fermentación de azúcares que se encuentran en los productos vegetales con alto contenido de sacarosa, como caña de azúcar, remolacha o sorgo dulce, alto contenido de almidón, como el maíz o la papa o alto contenido de celulosa. En este proceso se obtiene alcohol hidratado, con un contenido aproximado del 5% de agua. En el proceso de reformado de etanol con vapor de agua, los reactivos se combinan sobre un catalizador metálico capaz de romper los enlaces C-C del etanol y dan una mezcla de H₂ y CO₂ de acuerdo a la reacción 7.2. El mismo es endotérmico ($\Delta H = -173,3 \text{ KJmol}^{-1}$) y ocurre a temperaturas relativamente altas, entre 300 y 800 °C. El desafío actual es explorar y optimizar catalizadores activos, selectivos, estables y de costo adecuado para favorecer la reacción mencionada.



Por otro lado, entre los biocombustibles, uno de los más prometedores es el biodiesel. Su producción, a partir de lípidos naturales mediante procesos industriales de esterificación, ha crecido marcadamente en los últimos años. En plantas de biodiesel, alrededor del 10% en peso del aceite vegetal o grasa animal se convierte en glicerol, un subproducto de bajo valor comercial. El reformado de glicerol con vapor de agua es un proceso endotérmico que tiene lugar de acuerdo a la reacción principal (7.3) pero implica múltiples reacciones complejas, que conducen a diversos subproductos intermedios, afectando fuertemente la selectividad de H₂. El desafío está puesto en el desarrollo de catalizadores que permitan evitar la formación de carbón favoreciendo la reacción principal y cuyo costo no sea elevado (como el de los metales nobles) para ser utilizados a gran escala.



Por otro lado, el agua también es considerada como un recurso sustentable para la producción de H₂. Existen varios procesos de división directa de agua para generar los gases O₂ e H₂ que implican el uso de electricidad, alta temperatura (energía solar concentrada o calor residual de reactores nucleares avanzados) o energía lumínica (fotones). En particular, en la electrólisis, la descomposición se realiza por aplicación de una corriente eléctrica continua. Si para llevar a cabo este proceso se emplea una fuente de energía alternativa que no emita compuestos con carbono, el hidrógeno es producido de manera limpia. Además, como la combustión

del H₂ vuelve a dar agua, puede considerarse que el ciclo es cerrado y sustentable. En el caso de emplear agua como recurso y una energía renovable para llevar a cabo la electrólisis, a diferencia de los procesos descritos anteriormente, esta vía no conlleva formación de CO₂ considerando el proceso global. Esto implica que no es necesaria la implementación de procesos de captura, reconversión y/o almacenamiento de este gas, simplificando el proceso.

7.2 Costo del hidrógeno

7.2.1 Costos de hidrógeno reportados en literatura y proyecciones

Existen numerosos trabajos y recopilaciones de informes que agrupan costos de producción de hidrógeno a través de diversas alternativas [114] [115] [116] [117]. En la Tabla 7.1 se presentan algunos de ellos, publicados en la literatura, considerando diferentes fuentes de energía y procesos de obtención. Algunos de los datos se encuentran ajustados al 2007, otros al 2009 y se incluyen algunas proyecciones. En general, los valores se expresan por kilo de hidrógeno ya que la energía contenida en 1 kg de hidrógeno (~120 MJ) es similar a la de un galón de gasolina (~122 MJ). En comparación con los precios actuales de gasolina en el rango de precio minorista de 2,50-3,20 USD/gal en Estados Unidos (~3,9 USD/gal en Argentina en mayo de 2018), algunas estimaciones de costos que se resumen en la Tabla 7.1, resultan competitivas.

El hidrógeno producido a base de combustibles fósiles, gas natural y carbón, tiene un rango de precio de 2,33-3,17 USD/kg y 0,36-1,83 USD/kg, respectivamente. En cuanto al costo de capital, las plantas de carbón cuestan significativamente más que las plantas de gas natural. Sin embargo, las de carbón requieren de una materia prima de menor costo y más abundante. Por el contrario, las de gas natural tienen un costo de capital relativamente bajo, pero el costo de la materia prima es mayor y las reservas probadas son menores. Esto significa que en la producción de plantas de gas natural los costos del hidrógeno dependen en gran medida de los precios del gas natural (dependencia prácticamente lineal [115]), mientras que el costo del hidrógeno de una planta de carbón depende principalmente del costo de capital inicial de la instalación (la cual puede incluir un sistema de captura de gases con carbono) ya que

el carbón es relativamente barato. Al tratarse de los métodos de producción que hoy se utilizan a escala industrial, cabe destacar que los costos presentados son basados en la producción real y no se trata de proyecciones considerando diferentes futuros escenarios.

En términos generales, la producción de hidrógeno empleando energías alternativas es más cara. Como se muestra en la Tabla 7.1, se ha reportado un amplio rango de costos de producción de H_2 a partir de la utilización de biomasa mediante gasificación (2,19-9,84 USD/kg) y un poco más acotado mediante el proceso de pirólisis (1,47-2,57 USD/kg). Si bien la proyección presentada por el DOE en su reporte del año 2008 que indica un costo de 1,56-2,04 USD/kg para el año 2030 [118] es interesante, su aspecto negativo reside en los extensos territorios que deberían ser destinados para una producción de combustible a gran escala, en competencia con el espacio destinado a la producción de alimentos. Sin embargo, si la materia prima proviene de una corriente de desechos, como los residuos sólidos urbanos o rurales, la biomasa podría cumplir un papel importante como materia prima renovable para la producción de hidrógeno. Por otro lado, si bien la tecnología nuclear podría proveer grandes cantidades de H_2 , los costos más interesantes no se obtienen utilizando procesos de electrólisis convencional con reactores de generación III, sino que están asociados al futuro desarrollo de los reactores de generación IV [114]. En cuanto a la energía solar, los costos recopilados son muy variables y fuertemente dependientes del costo de los paneles fotovoltaicos (5,78-23,27 USD/kg). Los procesos asociados al uso de energía solar concentrada no se utilizan aun para producir grandes cantidades de H_2 . La tecnología eólica es una fuente de energía renovable que está en actual desarrollo comercial y llegando a economías de escala. En los últimos años, se han publicado diversos trabajos e informes relacionados con el cálculo del costo de producción de H_2 empleando energía eólica. Bockris y Veziroglu reportaron un valor de 3,50 USD/kg [119]. En 2006, el Instituto Nacional de Energías Renovables de Estados Unidos (NREL, por sus siglas en inglés) presentó un completo análisis de costos, a partir del cual, Levene y colaboradores reportaron valores en el rango de 2,27-5,55 USD/kg [120]. Entre otros factores, esta variabilidad responde a diferencias en la implementación de esta tecnología ya que el sistema puede ser totalmente independiente de la red eléctrica o bien, estar conectado para garantizar un suministro constante de electricidad. En este último caso, el hidrógeno producido no sería completamente limpio.

Tabla 7.1: Costos de producción de hidrógeno mediante diversos métodos.

Fuente de energía	Proceso de producción de H ₂	Referencias	Año	Costo (USD/kgH ₂)	
Carbón	Gasificación sin captura de CO ₂	[121] [122] [123]	2007	1,05-1,5	
	Gasificación con captura de CO ₂	[121] [122] [124]	2007	1,25-1,83	
	Gasificación avanzada con captura de CO ₂	[121]	2007	0,36	
Gas natural	Reformado de metano con vapor sin captura de CO ₂	[121] [125] [126]	2007	2,33-3,17	
	Reformado de metano con vapor con captura de CO ₂	[127]	2007	2,55	
Biomasa	Gasificación	[128] [129] [130] [131] [132] [118] [133] [134]	2007-2009	2,19-9,84	
		[118]	Proyección a 2030	1,56-2,04	
	Pirólisis	[129]	2007	1,47-2,57	
Nuclear	Electrólisis convencional	[135] [131] [136] [118]	2007-2009	4,36-7,36	
		[118]	Proyección a 2020	3	
	Proceso termo-químico <i>Sulfur-iodine</i>	[137] [138] [130] [139]	2007-2009	1,84-2,63	
Solar	Energía solar concentrada	Electrólisis fotovoltaica	[121] [140] [131] [136] [141]	2007-2009	5,78-23,27
		<i>Stirling dish</i>	[140]	2010	10,49
		<i>Power tower electrolysis</i>	[140] [142]	2007	5,10-6,46
		<i>Sulphuric acid / hybrid thermochemical</i>	[142]	2007	2,80
Eólica	Electrólisis	[119] [143] [120] [144] [145]	2007	2,27-5,55	
		[118]	Proyección a 2019	3	

Si bien, en términos generales, el hidrógeno producido a partir de energías alternativas en la última década ha sido más costoso, las proyecciones revelan un futuro prometedor si se desarrollan tecnologías más avanzadas y se tienen en cuenta

tres factores críticos: 1) aumento del costo de la materia prima para las plantas de combustibles fósiles tradicionales, 2) nuevas exigencias medioambientales relacionadas con tasas de emisión de gases contaminantes que obliguen a implementar sistemas de captura de gases carbonosos y 3) disminución de costos de energías alternativas.

Adicionalmente, es importante mencionar las estimaciones más recientes realizadas por el Departamento de Energía de Estados Unidos (DOE). Una de las líneas de trabajo de este organismo es la investigación y desarrollo de tecnologías de producción de hidrógeno eficientes basadas en fuentes renovables de costo reducido, para lo cual tiene en funcionamiento varios programas que articulan la industria, laboratorios nacionales y proyectos universitarios. El objetivo general actual es la reducción de costos de producción a valores menores a 2 USD/kg (4 USD/kg para hidrógeno transportado y distribuido). En su reporte del año 2015 [146] explican que consideran al reformado de gas natural y la electrólisis de agua a pequeña escala como los dos métodos de producción con mayor potencial para producir hidrógeno en el lugar de uso, pero que debido a las emisiones de gases de efecto invernadero, solo el estudio de la segunda opción está siendo financiado actualmente. En la tabla 7.2 se muestran los costos para el año 2011 y los que proyectaron para 2015 y 2020 en Estados Unidos, asumiendo que la electricidad es tomada de la red.

Tabla 7.2: Costos estimados por el DOE para H₂ producido por electrólisis [146].

	Unidades	2011	2015	2020
Sistema electrolizador	USD/kg H ₂	0,7	0,5	0,5
	USD/kW	430	300	300
Eficiencia de electrolizador	%	67	72	75
	kWh/kg H ₂	50	46	44
Precio de la electricidad	USD/kwh	0,063	0,07	0,037
Costo de producción de H ₂	USD/kg H ₂	4,20	3,90	2,30
Costo H ₂ distribuido	USD/kg H ₂	6,60	5,60	4,00

7.2.2 Estimación del costo del hidrógeno en Argentina

El potencial para la producción de hidrógeno en Argentina a partir de tres recursos renovables principales (energía eólica, energía solar y biomasa) ha sido analizado recientemente [147]. En la Figura 7.1 A, se ilustra dicho potencial a partir de la combinación de estas tres energías renovables, las cuales presentan amplia disponibilidad y permiten contemplar favorablemente futuros escenarios. Estas cifras indican que Argentina podría producir casi mil millones de toneladas métricas por año de hidrógeno a partir de energía solar, eólica y biomasa. Este es el mismo potencial que el estimado para los Estados Unidos, un país que tiene una superficie 3,5 veces mayor. En particular, tal como se muestra en la Figura 7.1 B, la región patagónica, algunas regiones del centro de la provincia de Buenos Aires y del sur de la provincia de Córdoba son aquellas áreas con mayor potencial, con valores superiores a 200 ton/km²/año (460 ton/ km²/año en ciertas localidades de la provincia de Chubut).

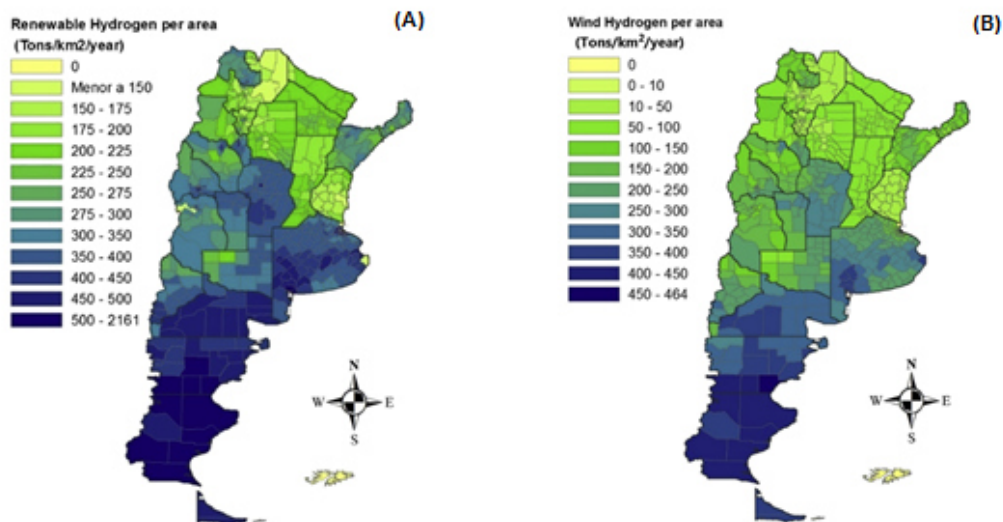


Figura 7.1: Mapa del potencial de producción anual de H₂ considerando el uso de energía eólica, solar y biomasa (A). Mapa del potencial anual de producción solo considerando energía eólica [147] .

Por lo anteriormente expuesto, para estimar el costo por kilogramo de hidrógeno en Argentina, se puede considerar que el mismo es producido mediante el proceso de electrólisis del agua y que la electricidad necesaria proviene de fuentes renovables, en particular de la energía eólica. Para ello, en primera instancia, se solicitó la cotización de electrolizadores comerciales de diversos tamaños (ver Tabla

7.3). Si bien aquellos a escala laboratorio no sirven para una aplicación a escala, se los incluye para tener una idea del orden de magnitud de las diferencias. En la Figura 7.2 A y B se representan los costos de los equipos en fábrica cotizados en el corriente año según su capacidad de producción de hidrógeno. Los valores representados en la figura 7.2 B presentan un buen ajuste lineal, permitiendo realizar interpolaciones para estimar costos de equipos de capacidades intermedias.

Tabla 7.3: Capacidades y costos de electrolizadores comerciales.

Marca y modelo	Capacidad	Consumo energético (kWh/kgH₂)	Costo (USD)
Suzhou Hengda Purification Equipment Co. HDJQ-H300 [148]	300 ml/min 0,0016 kgH ₂ /h	58	1289
Suzhou Hengda Purification Equipment Co. HDJQ-H500 [148]	500 ml/min 0,0027 kgH ₂ /h	58	1529
Biobase HGC600 [149]	600 ml/min 0,003 kgH ₂ /h	58	890
Chincan Trade QL1000 [150]	1000 ml/min 0,008 kgH ₂ /h	57	2469
Chincan Trade QL2000 [150]	2000 ml/min 0,016 kgH ₂ /h	57	4241
Chincan Trade QL3000 [150]	3000 ml/min 0,024 kgH ₂ /h	57	6488
XI'AN HEB Biotechnology Co. QL-5000 [151]	5000 ml/min 0,04 kgH ₂ /h	56	21500
Teledyne Energy Systems TITAN HMXT [152]	11,2 Nm ³ /h 1 kgH ₂ /h	50	182000
Planta electrolizadora Nel C-150 [153]	150 Nm ³ /h 13,35 kgH ₂ /h	43- 50	1684000

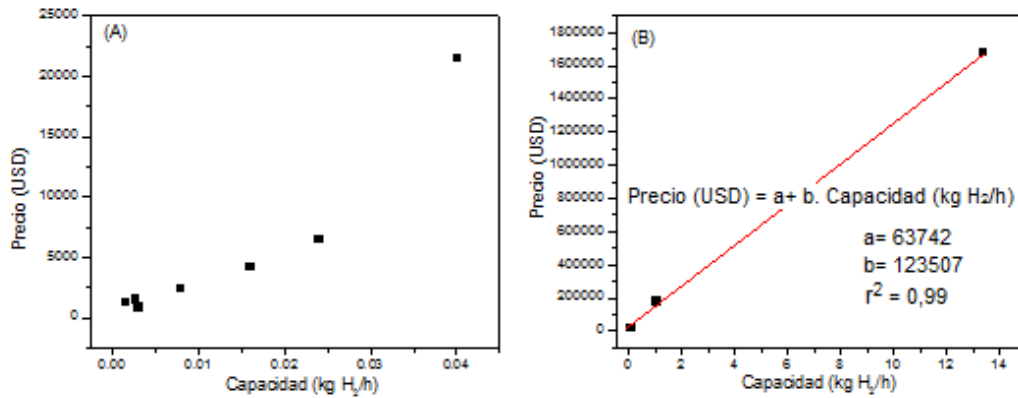


Figura 7.2: Costo (en fábrica) de electrolizadores comerciales de baja (A) y alta capacidad de producción de H₂ (B).

Para determinar la contribución del costo del electrolizador en el costo del kilo de hidrógeno es necesario considerar, por un lado, su amortización y, por otro, su consumo energético. En términos generales, la vida útil de un electrolizador se considera de aproximadamente 30 años. Sin embargo, es necesaria una revisión general cada ~15 años para reemplazar y/o reactivar los electrodos. Un estudio reciente publicado por Schmidt y colaboradores [154] presenta las opiniones de expertos sobre el costo de capital futuro, la duración y la eficiencia de tres tecnologías de electrólisis: alcalina (AEC), membrana de intercambio de protones (PEMEC) y celda de electrólisis de óxido sólido (SOEC) y concluyen que, en los próximos años, la vida útil de los sistemas electrolizadores puede converger a alrededor de 60000- 90000 horas de producción. Teniendo en cuenta una producción intermitente de hidrógeno, estos valores representan una vida de aproximadamente 20 años de uso [155] [154]. A modo de ejemplo concreto, Teledyne Energy Systems [152] informa que la vida útil de su equipo generador de hidrógeno HMXT-200 es de 25 años. Por su parte, Nel Hydrogen estima para su equipo Nel C-150 [153] una vida útil total de 30-40 años, aunque aclaran que debe realizarse un reemplazo de electrodos cada 15 años, lo cual implica un costo aproximado del 20% de la inversión de capital. Interpolando en el gráfico 7.2 B, puede estimarse que un electrolizador de capacidad 4 kgH₂/h tiene un costo de capital de ~530000 USD. Al tratarse de un equipo importado, suele considerarse un incremento del 50% en el valor en concepto de seguros, flete e impuestos, con lo cual el costo del equipo puesto en Argentina resulta de aproximadamente 795000 USD. Considerando una vida útil de 90000

horas, lo que equivale a una producción de 360000 kgH₂, el costo de amortización del equipo resulta del cociente: 2,2 USD/kgH₂.

En este punto, es conveniente señalar que estos valores pueden verse reducidos en el futuro si se incrementase fuertemente la producción de equipos electrolizadores y la automatización en su fabricación. En ese caso, sería posible aplicar el concepto de curva de aprendizaje o curva de experiencia, cuya idea básica es que el costo de una tecnología (o de realizar determinada tarea) disminuye en una fracción constante con cada duplicación de la producción [156] [157] [158]. Reportes recientemente publicados indican que los valores actuales para el sistema electrolizador se encuentran en el rango de 1,6 a 3,0 USD/kgH₂ (es importante destacar que el valor estimado de 2,2 USD/kgH₂ queda dentro de este rango) y que para el año 2030 se proyecta una reducción a 0,8-1,9 USD/kgH₂ [156] [159].

En la tabla 7.3 puede observarse que el consumo de los electrolizadores para equipos con capacidades de producción de H₂ mayores a 1 kgH₂/h, se encuentra en el rango de 43-50 kWh/kg de gas generado. Para estimar el valor de la energía que alimenta al electrolizador, debe tenerse en cuenta el precio del kWh en Argentina producido a partir de una fuente eólica. Para contextualizar este aspecto, se puede mencionar el reporte reciente publicado por el DOE llamado “2016 Wind technologies Market Report” [160], donde se explica que los costos de generación de la electricidad en parques eólicos en Estados Unidos estuvieron todos por debajo de los 0,07 USD/kWh en el año 2015 (0,05 USD/kWh de valor promedio) para proyectos en zonas con viento favorable calculados para instalaciones de 20 años de vida útil. Los precios más bajos fueron reportados en el interior del país, con un promedio de 0,044 USD/kWh y algunos tan bajos como 0,036 USD/kWh para el mismo año. Actualmente, en Estados Unidos se trata de una energía considerada barata [160] y diversos estudios coinciden en que los costos continuarán reduciéndose [161] [162] [163]. En Argentina, las proyecciones de costos de energía producida a partir de una fuente eólica, indican valores no menores a ~0,05 USD/kWh. En la Figura 7.3 se muestran costos para otras locaciones a modo comparativo [164]. Entonces, para un consumo promedio de 50 kWh por kg de H₂, considerando un valor proyectado de la energía producida por fuente eólica en Argentina en 0,05 USD/kWh, se obtiene una estimación de la contribución al valor del precio del kilogramo de hidrógeno de 2,5 USD/kgH₂.

Sumando ambas contribuciones, se obtiene un costo de **4,7 USD/kgH₂**. Considerando que se busca una capacidad de almacenamiento de al menos 4 kg de H₂, esto implica un costo de recarga de **18,8 USD/ciclo** sin contemplar transporte y distribución.

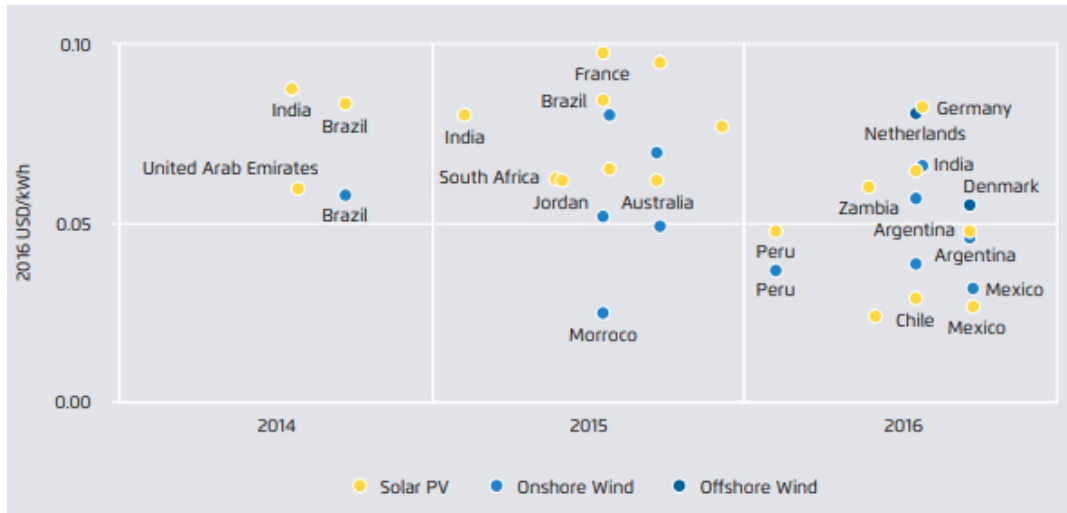


Figura 7.3: Costos estimados de energía eólica terrestre y marina y solar fotovoltaica de 2014 a 2016 en USD/kWh [164].

7.3 Tanque almacenador de hidrógeno

7.3.1 Diseño adoptado

El diseño básico de tanque almacenador se asemeja al de un intercambiador de calor. Puede ser pensado como un reactor tubular compuesto de tres partes: 1) coraza, 2) tubos que contienen el material formador de hidruro y 3) tubo metálico poroso. Durante la carga, el hidrógeno provisto por una estación de recarga fluye a través de un tubo metálico sinterizado, el cual es permeable al gas pero no al sólido, hacia la cama donde se aloja el material formador de hidruro. De esta manera, el tubo poroso distribuye el hidrógeno dentro del reactor y trabaja como un filtro que previene la salida del material fuera del tanque. En la Figura 7.4 se presenta el principio de funcionamiento de este tipo de reactor. El material absorbe el hidrógeno a través de una reacción química exotérmica. La energía liberada se transmite desde la pared del tubo a un líquido para la transferencia de calor. No se emplea agua, sino un fluido

orgánico con temperatura de ebullición mayor a la temperatura de trabajo, diseñado para enfriar y calentar de forma indirecta, favorecer la recuperación de energía, y garantizar un funcionamiento confiable en cierto rango de temperatura. Cuando el H_2 quiere ser recuperado, el reactor tubular lleno de hidruro es calentado por este fluido ya que el proceso de desorción es endotérmico. El hidrógeno liberado fluye desde el material y sale del tubo sinterizado hacia la celda de combustible.

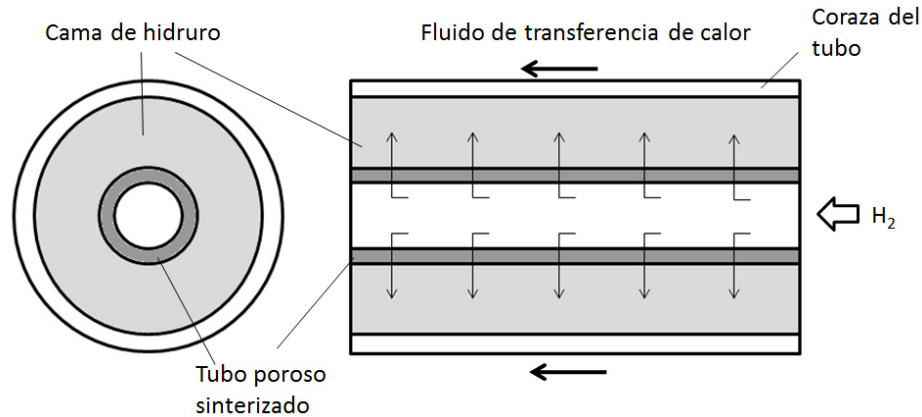


Figura 7.4: Principio de funcionamiento de un reactor tubular.

La selección de determinado diseño de tanque responde a diferentes variables: estado de desarrollo y estudio de la matriz sólida almacenadora, riesgo de fracaso en la etapa constructiva, existencia de diseños probados y técnicas de manufacturación disponibles. Existen diferentes diseños de tanques contenedores de matrices sólidas almacenadoras de hidrógeno. Por ejemplo, se han publicado estudios para tanques que podrían emplear MgH_2 , incluyendo estudios numéricos, pruebas en laboratorio y análisis de una posible integración con celdas de combustible [165] [166]. El diseño que se adopta para cotizar no es un diseño propio ya que la presente Tesis está orientada al desarrollo de las matrices sólidas almacenadoras y no a la optimización del dispositivo almacenador. Si bien en literatura existen numerosos estudios teóricos probados con programas de cálculo [167] [168] [169] [170] [171], resulta particularmente interesante cuando algún diseño traspasa la etapa meramente conceptual y se fabrica un prototipo. Este es el caso del diseño y fabricación de un tanque almacenador basado en alanato de sodio ($NaAlH_4$) en el marco del proyecto STORHY (Hydrogen Storage for Automotive Applications) en Alemania [172]. Para obtener el diseño óptimo se emplearon herramientas de

simulación y la validación fue realizada con un dispositivo construido a escala laboratorio. Para minimizar los riesgos de fracaso durante la construcción del dispositivo, se pensó en un arreglo modular. De esta manera, en caso de falla, solo debía reponerse el elemento defectuoso. La cantidad total de material activo fue distribuida en cierto número de reactores tubulares. Un prototipo a escala laboratorio validó el diseño de este tipo de reactor tubular, empleando 7 elementos tubulares con 30 g totales de material almacenador. Como el grado de expansión de este tipo de materiales en grandes cantidades aún estaba en estudio, se consideró un volumen muerto. Además, para evitar inhomogeneidades en la porosidad del hidruro debido a efecto de gravedad, el tanque almacenador se posicionó horizontalmente. Por otro lado, la presión de entrada del gas, sugirió un arreglo cilíndrico. En cuanto al intercambio de calor, este dispositivo empleó transferencia de calor externa desde las paredes del tubo hacia un fluido de transferencia. Se explicó y demostró que gracias al diseño modular elegido, el prototipo podía ser llevado a escala real, empleando 82 reactores tubulares elementales que contengan aproximadamente 100 kg de material almacenador de H_2 con una capacidad de absorción de hidrógeno de por lo menos 4 kg. Como la matriz sólida que se estudió en esta Tesis basada en amido de magnesio (material compuesto $Mg(NH_2)_2$ -LiH dopado con $LiBH_4$) también tiene una temperatura de operación media de ~ 200 °C y, además, ambos materiales tienen capacidades de almacenamiento de hidrógeno y entalpías de deshidrogenación similares, puede aplicarse el diseño presentado y probado para el material almacenador $NaAlH_4$. De todos modos, el diseño del sistema de acoplamiento es propio y la confección de los planos estuvo a cargo del Diseñador Nicolás Aversente del Departamento Físicoquímica de Materiales.

Un punto muy importante a tener en cuenta es que a través del acoplamiento de un tanque almacenador que contenga material formador de hidruro con una celda de combustible, el calor recuperado de esta última puede ser empleado para realizar el proceso de deshidrogenación a la temperatura de operación correspondiente. Esto ha sido probado por diversos estudios en los que se emplearon celdas de combustible de membrana de intercambio protónico de alta temperatura (HT-PEM) acopladas a tanques con hidruros complejos o intermetálicos [173] [174] [175] [176]. Por estos motivos es posible desprestigiar el costo del calentamiento del sistema, compuesto por el tanque y la matriz sólida, hasta la temperatura de operación.

En la figura 7.5 se puede observar la configuración del reactor de manera simplificada: (A) arreglo de tubos con una coraza exterior, (B) tubo individual que contiene el material almacenador y por el cual se inyecta el H_2 , (C) brida que reúne los tubos individuales. En este caso, para almacenar 4 kg de H_2 , se emplea un arreglo de 82 elementos tubulares que contengan, en total, casi 92 kg de material sólido.

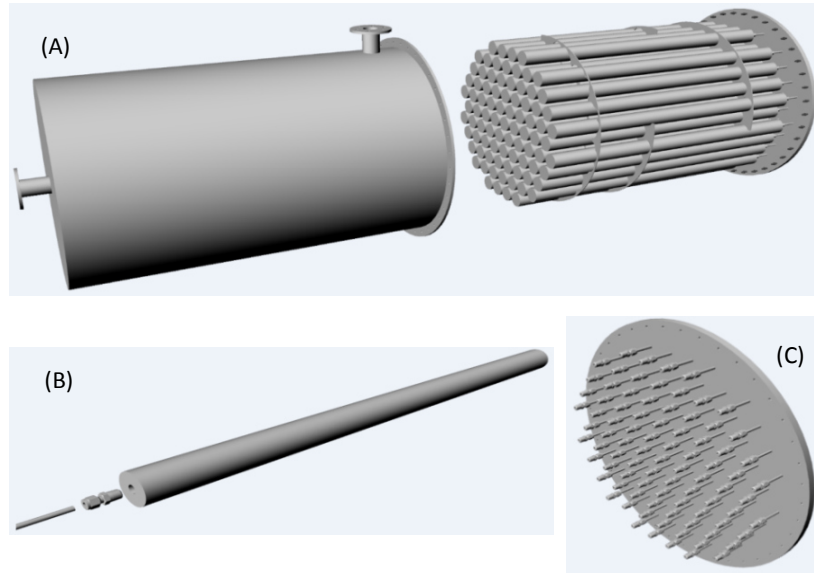


Figura 7.5: Esquema del equipo almacenador de diseño modular.

7.3.2 Costo del tanque almacenador

Los tanques almacenadores de hidruros para potenciales aplicaciones móviles no son dispositivos comerciales y resulta difícil encontrar datos acerca de su costo.

Para elaborar un análisis de costos, Jepsen y colaboradores [177] consideraron dos prototipos de tanques que empleaban $NaAlH_4$ como matriz sólida almacenadora de hidrógeno. El costo de fabricación en Alemania de un prototipo de tubo simple con capacidad para almacenar 100 g de H_2 fue reportado en 1234 USD. Adicionalmente, el costo de fabricación de un prototipo modular de 7 tubos que contenían 8 kg de material con capacidad para almacenar 0,5 kg H_2 resultó de 1750 USD. Estos valores fueron utilizados para crear una función de costo de tanque que permitió una estimación para mayores capacidades de almacenamiento. Se

consideró una reducción del costo por producción en serie de 100 unidades, tomando una tasa de aprendizaje (LR) del 20%. Entonces para un sistema almacenador de 4 kgH₂ estimaron un costo de 7400 USD.

Por otro lado, es necesario mencionar un informe de un Laboratorio Nacional estadounidense (Pacific Northwest National Laboratory, PNNL) presentado en 2016 titulado “*Development and Analysis of Material-Based Hydrogen Storage Systems for the Hydrogen Storage Engineering Center of Excellence*” [178] en el que analizaron los costos de un sistema almacenador basado también en NaAlH₄. Debido a que se buscó poder proporcionar 5,6 kg de H₂, se requirieron dos tanques de almacenamiento en lugar de uno. En dicha publicación se presentó una completa lista de materiales y componentes. Sus análisis indicaron que, para una producción anual de 10000 unidades, el costo total era de ~20200 USD, de los cuales ~11200 USD corresponden a los dos tanques y dispositivos asociados y, el resto, al hidruro. Sin embargo, según las proyecciones de PNNL, el aumento de unidades de producción significa una fuerte reducción de los costos. Considerando una producción anual de 500000 unidades, el costo total podría reducirse a ~8000 USD, de los cuales ~6200 corresponden a los tanques y dispositivos asociados.

El tanque presentado en la sección 7.3.1, adaptado a las necesidades de nuestra matriz almacenadora fue cotizado de manera preliminar y aproximada por el Área de Procesos de la empresa Mecánica14, dedicada a diseñar y construir mecanizados de alta precisión [179]. Para ello se tuvo en cuenta el costo de la materia prima, fabricación y montaje. Además, se incluyeron gastos relacionados con procesos adicionales (Ensayo de tintas y Control Dimensional). Las primeras estimaciones de costos de fabricación en Argentina de un prototipo de tanque almacenador, considerando también sus dispositivos asociados resulta de ~28000-35000 USD. Como se trata de una estimación de costos sobre la primera unidad de tanque almacenador, sobre este valor corresponde aplicar una curva de aprendizaje. El concepto de curvas de aprendizaje ilustra el beneficio de las primeras inversiones, políticas asociadas y crecimiento del mercado para tecnologías emergentes en la reducción de costos y aumento de competitividad respecto a las tecnologías existentes. En este sentido, se emplean para extrapolar reducciones de costos a niveles de producción futuros. Si bien, para este tipo de tecnologías, se han publicado valores de tasa de aprendizaje entre 15 y 20% [177] [180], el análisis es complejo y puede conllevar a una sobreestimación de dicho factor. Si se considera una tasa

conservadora del 12 % (LR=0,12), puede estimarse la reducción del costo al producir más unidades de la siguiente manera:

$$\text{Costo del tanque} = \text{Costo de la 1}^\circ \text{ unidad} \cdot \text{Unidades de producción}^b \quad (7.4)$$

$$b = \frac{\log(1-LR)}{\log 2} = -0,18 \quad (7.5)$$

Para una producción de 1000 unidades, el costo del tanque podría reducirse a ~8075-10100 USD, mientras que al considerar una producción de 10000 unidades, las proyecciones indican ~5340-6700 USD.

7.4 Material almacenador

Tal como se presentó en el Capítulo 4, el material compuesto $0,7\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 \cdot 1,4\text{LiH} \cdot 0,2\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ se formó a partir de la siguiente mezcla reactiva: $2\text{LiNH}_2 \cdot \text{MgH}_2 \cdot 0,2\text{LiBH}_4$. Este material tiene una capacidad reversible de almacenamiento de ~4,2 % p/p H_2 . Esto quiere decir que para poder almacenar 4 kg de hidrógeno se requiere en total una masa de matriz sólida de 91,6 kg. Considerando la ruta de síntesis presentada en el Capítulo 4, los balances de masa indican que las cantidades totales a utilizar en el tanque almacenador son las siguientes: 57 kg de LiNH_2 , 32,4 kg de MgH_2 y 5,7 kg de LiBH_4 . El costo total de la matriz hidrura es amortizado en 1000 ciclos de carga y descarga.

En el trabajo de laboratorio se emplean reactivos de alta pureza comercializados por grandes empresas. Sigma-Aldrich cotiza su presentación de 10 g de LiNH_2 en 194 USD y la presentación de 100 g de MgH_2 en 198,4 USD. Adicionalmente, hay que destacar que el $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ no se encuentra disponible comercialmente y aquellas investigaciones que lo emplean como reactivo, requieren su síntesis propia en laboratorio. No es posible encontrar precios de este tipo de compuestos a granel debido a que no existen aplicaciones que los usen a gran escala. Esto demuestra que el costo de los materiales formadores de hidruros es crítico y, por supuesto, los valores de venta en pequeñas cantidades no pueden ser considerados en este tipo de cálculos. El hecho de que el material hidruro sea más caro que el tanque almacenador ya había sido señalado por informes técnicos del DOE [180] y PNNL [178]. En el primer caso, se planteó el uso de AlH_3 y se obtuvo,

considerando una producción anual de 10000 unidades, una relación entre el costo de material y el costo de tanque de ~4,5:1. Al proyectar una producción de 500000 unidades, indicaron que la proporción se reduce a ~2:1. En el segundo caso, empleando NaAlH_4 , dicha relación resultó tendiente a 1:1, aunque se debe tener en cuenta que PNNL estudió una configuración con dos tanques almacenadores.

En la práctica, cuando los ensayos de laboratorio determinan que una matriz sólida tiene potencial para ser utilizada como almacenadora de hidrógeno, resulta evidente la necesidad de explorar alternativas para la síntesis del sistema complejo que resulten viables económicamente. Si bien no fueron contempladas en esta Tesis, existen otras rutas interesantes de síntesis que pueden resultar más económicas y aplicables a escala industrial, empleando magnesio y litio metálicos. Esto es particularmente interesante, considerando que Argentina, junto con Bolivia y Chile, conforman el denominado “Triángulo del litio”. El área abarca el Salar del Hombre Muerto (Argentina), el Salar de Uyuni (Bolivia) y el Salar de Atacama (Chile), sumados a otros más pequeños y concentra más del 85% de las reservas conocidas en el planeta.

El mercado internacional del litio se encuentra en un ciclo ascendente, cuyo ritmo se ha acelerado en los últimos años. La demanda global de litio metálico en 2016 fue de 37.800 toneladas, un 13,5% mayor a la de 2015 [181]. Además de las aplicaciones de almacenamiento de hidrógeno presentadas en esta Tesis, el litio es principalmente empleado en la fabricación de baterías para vehículos eléctricos y dispositivos portátiles de tecnologías de la información (computadoras portátiles y teléfonos móviles). Asimismo, tiene otras aplicaciones no tan conocidas pero de importancia, como agregado en vidrios y cerámicas para hacerlos más resistentes a los cambios de temperatura. Se emplea en grasas y aceites que resisten calor, en aleaciones junto a aluminio y cobre para alivianar componentes estructurales de la industria aeronáutica, en la elaboración de polímeros y filtros de aire y en psicofármacos como estabilizante del ánimo. El uso del litio en baterías, con un 39% del mercado, desplazó del histórico primer lugar al de cerámica y vidrio, y se espera que para el 2025 represente más de dos tercios de la demanda. En este aspecto, se vislumbra atractivo el potencial de los salares sudamericanos, que poseen costos competitivos y gran disponibilidad de recursos. Actualmente existen dos zonas de extracción en el país: el Salar del Hombre Muerto/Mina Fénix en Catamarca y el Salar de Olaroz en Jujuy. En 2016, Olaroz representó el 6% de la producción mundial.

Cuatro empresas producen más del 80% del litio mundial: Albemarle, Sociedad Química y Minera de Chile (conocida como SQM), FMC Corporation y Tianqi. A su vez, unas 10 empresas (Panasonic, Samsung SDI, LG Chem, entre otras) concentran el 90% del mercado de baterías. En varios casos, estas últimas participan directamente como parte accionaria en las empresas productoras para asegurar la disponibilidad del insumo.

Se trata de un recurso estratégico para nuestro país. Por eso, es importante poder desarrollar e implementar procesos que permitan darle valor agregado al mineral extraído. Por ejemplo, a partir de Li metálico, pueden sintetizarse dos compuestos de interés: LiH y LiNH₂.

A continuación, se presentan dos rutas alternativas de preparación de la matriz almacenadora estudiada en el Capítulo 4 de esta Tesis que emplean Li y Mg metálicos (ver Figura 7.6).

Ruta 1: Síntesis de Mg(NH₂)₂ e LiH

En principio, Mg(NH₂)₂ puede obtenerse a partir de Mg metálico y NH₃ líquido con temperatura en una atmósfera controlada [182] [183]. Alternativamente y evitando las dificultades relacionadas con la manipulación del NH₃ líquido, Mg(NH₂)₂ puede sintetizarse mecanoquímicamente a partir de MgH₂ y NH₃ gaseoso (0,6 MPa) por molienda mecánica en un molino planetario de bolas a temperatura ambiente durante ~10 horas [184]. Esta molienda reactiva resulta eficiente debido a que acelera la reacción entre el hidruro metálico y el gas. El proceso de molienda crea de manera constante nuevas superficies reactivas entre las fases [185]. El LiH necesario para formar el material compuesto puede obtenerse hidrogenando Li metálico. Para que estos procesos resulten viables, deben optimizarse las condiciones de presión y temperatura para lograr cinéticas de formación adecuadas, las cuales dependen del tamaño y/o forma de los materiales de partida.

Ruta 2: Síntesis de LiNH₂ e MgH₂

Por otro lado, por reacción exotérmica de Li metálico con NH₃ líquido o gaseoso, puede sintetizarse LiNH₂ [28]. Por hidrogenación de Mg metálico, MgH₂ [186] [187]. Aquí, para la formación del hidruro metálico por reacción del metal con hidrógeno, son válidas las mismas consideraciones que para la ruta de síntesis 1.

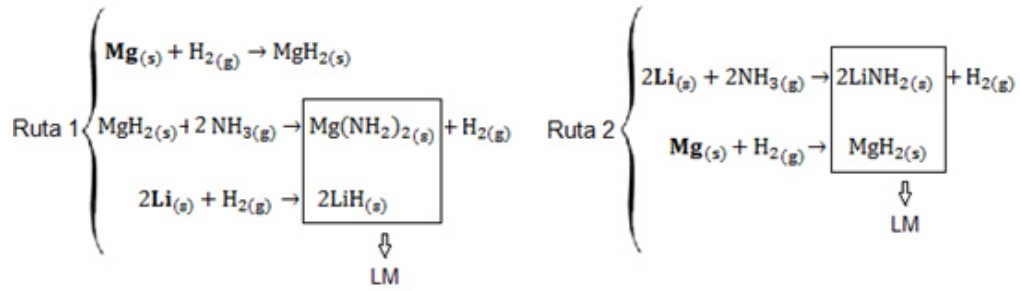


Figura 7.6: Posibles rutas de síntesis de la matriz sólida (LM) almacenadora de H₂.

Para estimar de manera gruesa los costos de la matriz almacenadora por estas vías, se buscaron precios de Mg y Li metálicos. El magnesio es un metal de precio relativamente bajo que puede conseguirse a valores de entre 2,3 y 3,5 USD/kg con pureza del 99,9% en lingotes [188] [189]. Si se lo requiere con alguna granulometría en particular su valor asciende como se observa en la tabla 7.4.

A diferencia de lo que ocurre con otros metales y *commodities*, el del litio es un mercado joven en el que participan pocos actores, por lo que aún no cuenta con una cotización en el mercado bursátil. Los precios se basan en los contratos de compra/venta y los que surgen de la exportación e importación y, en general, se refieren al de la tonelada de carbonato de litio equivalente (LCE), por tratarse de la forma más comercializada. Estos precios han escalado en los últimos años, promediando en 2016 los 7475 USD por tonelada de LCE y superando en la segunda parte del año los 9000 USD según datos del Ministerio de Ciencia y Técnica [181]. Una fuente de consulta interesante es Shanghai Metals Market (SMM) [190], una reconocida empresa china de investigación del mercado de metales, la cual, desde hace más de 10 años, publica una evaluación diaria del precio para más de 100 metales, aleaciones y tierras raras. Los valores presentados son el resultado de encuestas de precios en compañías mineras, fundiciones y comerciantes aguas abajo de los procesos productivos. Además, los precios son confirmados tanto por compradores como por vendedores ya que se trata de transacciones concretadas y son verificados por un tercero neutral de credibilidad. De esta manera, SMM proporciona precios de guía basados en el mercado. En su plataforma, se puede visualizar el rango de precio negociado del litio metálico de pureza $\geq 99\%$ en China en los últimos meses, fundamentalmente por las empresas chinas Ganfeng y Xinjiang.

En promedio, el valor de litio metálico ronda los 125 USD/kg [191]. Algunos valores de Mg y Li metálico se presentan en la Tabla 7.4.

Tabla 7.4: Precios Mg y Li metálicos.

Reactivo	Presentación	Precio (USD/kg)	Pureza (%)	Firma comercial
Mg metálico	Lingotes	2,3-3,5	99,9	Jinan LongHe Import & Export Co. [145]
	Lingotes	2,3	99	Datos de SMM [190]
	Polvo 2000 kg (-325 mesh)	107,7	99,8	Noah Technologies Co. [192]
	Polvo 10 kg (-50 mesh)	171	99,8	Noah Technologies Co. [192]
	Gránulos 50 kg (-10 mesh)	86,7	99,8	Noah Technologies Co. [192]
	Gránulos 1000 kg (-10 mesh)	70	99,8	Noah Technologies Co. [192]
	Chips 250 g (-35 mesh)	823	99,98	Sigma-Aldrich [193]
	Chips 1000 g (-35 mesh)	518	99,98	Sigma-Aldrich [193]
Li metálico	No se especifica	125	99	Datos de SMM [190]
	Gránulos	153-185	99,9	Shanghai Oujin Lithium Industrial Ltd. [194]
	Chips	249-349	99,9	Shanghai Oujin Lithium Industrial Ltd. [194]
	Hojas	400-500	99,9	Linyi Gelon LIB Co., Ltd. [195]

Considerando un valor aproximado para Mg metálico en gránulos de 70 USD/kg y para Li metálico, también en gránulos, de 160 USD/kg, se puede estimar el costo total de materia prima para formar la matriz sólida almacenadora de interés, a través de la ruta de síntesis 2, en ~4900 USD. Para ello, es posible despreciar el costo del H₂ gaseoso y NH₃ líquido a emplear, ya que los cálculos prácticamente no se ven modificados. Si bien esta estimación es muy gruesa, permite resaltar cómo se pueden obtener costos razonables trabajando con materias primas con menos valor agregado. Si se tomase el valor de mercado para Mg en lingotes (2,3 USD/kg) y el valor reportado por SMM para el Li (125 USD/kg), el costo de la matriz se reduce a ~2200 USD, valor que constituye un límite inferior.

En la actualidad, por parte de Nación o de la provincia de Jujuy no hay iniciativas o proyectos relacionados con la producción de Li metálico. El CIDMEJu es un centro interinstitucional, integrado por la Universidad Nacional de Jujuy, el CONICET y el Gobierno provincial a través de la Secretaria de Ciencia y Tecnología del Ministerio de Educación, dedicado a la investigación, desarrollo tecnológico y transferencia de conocimientos en electroquímica aplicada a materiales evaporíticos. Una de sus principales funciones es el desarrollo de líneas para la extracción e industrialización del litio en la provincia. Según comunicaciones privadas [196], investigadores pertenecientes a dicha institución se encuentran en la búsqueda de financiamiento para instalar una planta de producción de Li^0 a nivel piloto en Palpalá, para una capacidad no mayor a 200 g/día (8 h/día) empleando la tecnología convencional de electrólisis de una mezcla fundida de KCl-LiCl . Sus cálculos preliminares, teniendo en cuenta el costo directo de materia prima y energía para obtener 1 kg de Li^0 mediante este proceso, indican un costo muy cercano al precio del mercado, el cual es altamente sensible al precio de LiCl . Esto significa que la clave debería estar puesta en lograr acuerdos para poder acceder a LiCl más barato o subsidiado. De todos modos, poder obtener Li^0 a un precio similar al del mercado internacional resulta atractivo por diferentes razones. Primero, porque no es necesario contemplar gastos de transporte e importación y segundo, aunque aún más importante, porque contar con la tecnología propia para industrializar el litio es determinante para avanzar en un proceso de independencia energética de cara al mediano y largo plazo.

7.5 Tanques almacenadores de H_2 a alta presión

Existen análisis de costos realizados por el DOE, en conjunto con Argonne National Laboratory (ANL), National Renewable Energy Laboratory (NREL), Pacific Northwest National Laboratory (PNNL), H_2 Storage Engineering Center of Excellence (HSECoE), Ford Motor Company y otras colaboraciones, respecto a las tecnologías que emplean hidrógeno almacenado en tanques a presiones de 350 bar (35 MPa) y 700 bar (70 MPa) [197]. Los tanques denominados “Tipo IV” están contruidos con materiales compuestos y cuentan con un revestimiento de polímero (generalmente de alta densidad de polietileno) con fibra de carbono o un material compuesto híbrido de

fibra de carbono y vidrio. Los análisis de factibilidad económica indican que el factor de costo más significativo es el correspondiente a la capa de fibra de carbono, el cual representa casi un 43% del costo total del sistema. Si bien su introducción al mercado es relativamente reciente, este tipo de tanques es comercialmente accesible y, por ello, las estimaciones de costos tienen en cuenta la producción en serie. En el año 2011, teniendo en cuenta una producción anual de 10000 tanques por año, el DOE informó el costo de un tanque tipo IV con capacidad para 5,6 kg H₂, almacenados a 70 MPa, en ~6690 USD. Hoy, el foco está puesto en desarrollar tecnologías para reducir el costo de los sistemas de 70 MPa de presión de hidrógeno. Diversos proyectos para el estudio de materiales y procesos de fabricación alternativos se encuentran en curso. En tal sentido, se estudia el uso de otras fibras: 1) Fibra de poliacrilonitrilo (PAN), precursores de fibras de carbono (FC), formuladas con copolímeros y aditivos que permitan un procesamiento de menor costo que los procesos convencionales de hilado en disolución, y / o que reduzcan el costo de conversión de la fibra PAN a FC; 2) Fibras basadas en poliolefinas capaces de convertirse de forma rentable en FC de alta resistencia; 3) Nuevas fibras precursoras de materiales que pueden conducir a una producción de FC de alta resistencia y bajo costo. En el último reporte del DOE (año 2017), para un tanque tipo IV con capacidad para 5,6 kg H₂, almacenados a 70 MPa se reportó un costo del sistema de ~4300 USD para una producción anual de 10000 unidades. Esto implica una reducción de costos de ~35% entre las estimaciones del año 2011 y 2017. Por supuesto, las simulaciones considerando altos volúmenes de producción mostraron que los costos pueden reducirse notablemente: para una producción anual de 500000 unidades podría lograrse un costo de ~2800 USD [180].

Esta fuerte reducción en los costos de tecnologías de compresión de H₂ y almacenamiento en tanques se vio reflejada en la industria automotriz. Las empresas Honda, Hyundai y Toyota son aquellas que se encuentran a la vanguardia del uso de tecnologías de hidrógeno. En los últimos años comenzaron a comercializarse vehículos (venta y alquiler) con celda de combustible de cero emisiones. En la tabla 7.5 se presentan sus últimos modelos de vehículos: Honda Clarity Fuel Cell [198], Hyundai Nexa [199], Toyota Mirai [200]. Los tanques que emplean estos tres modelos tienen una capacidad de 5,6 kgH₂. Su disponibilidad se limita a las áreas con un número adecuado de estaciones de reabastecimiento de hidrógeno.

Tabla 7.5: Autos comerciales con tanques de H₂ de alta presión [198] [199] [200].

	Honda Clarity (2016)	Hyundai Nexu (2018)	Toyota Mirai (2015)
Rendimiento del H ₂ (km/kg H ₂)	107	127	105
Autonomía (km)	585	800	500
Tipo de vehículo	Mediano	SUV	Sub-compacto
Motor	Motor eléctrico síncrono de imán permanente de CA (130 kW)	Motor eléctrico síncrono de imán permanente de CA (120 kW)	Motor eléctrico síncrono de imán permanente de CA (114 kW)
Celda de combustible	Membrana de intercambio protónico (PEM)	Membrana de intercambio protónico (PEM)	Membrana de intercambio protónico (PEM)
Batería	Litio-ión	Litio-ión	NiMH

Un punto importante a tener en cuenta para esta tecnología es el costo asociado a la compresión del hidrógeno. Para una compresión a 70 MPa el costo energético se estima en $\sim 5 \text{ kWh kgH}_2^{-1}$, mientras que para la compresión a 6 MPa se estima en menos de la mitad ($\sim 2,4 \text{ kWh kgH}_2^{-1}$) [201] [202]. Considerando un costo energético de $0,05 \text{ USD kWh}^{-1}$, se traduce en un costo extra por cada kgH_2 almacenado, de 0,25 y 0,125 USD, para 70 y 6 MPa, respectivamente.

7.6 Comparación entre costos de almacenamiento de H₂ en matrices sólidas y a alta presión

En la tabla 7.6 se resumen las contribuciones de costos analizadas para ambas alternativas de almacenamiento. Asimismo, en la figura 7.7 se representan dichos datos normalizados por kg de H₂ y por ciclo. Se eligió esta base debido a que los dispositivos comerciales presentados en la sección 7.5 almacenan $5,6 \text{ kgH}_2$ y el diseño adoptado con materiales formadores de hidruros, 4 kgH_2 . No se incluye el costo del H₂ por ser igual para ambas alternativas.

Tabla 7.6: Comparación de costos entre tecnologías de almacenamiento de H₂.

	Unidades	Almacenamiento con material formador de hidruro	Almacenamiento a alta presión
Vida útil	ciclos	1000	1000
Capacidad	kgH ₂ ciclo ⁻¹	4	5,6
Tanque	USD	5340 - 6700	4300
Compresión de H ₂	Presión	6 MPa	70 MPa
	USD kgH ₂ ⁻¹	0,125	0,25
	USD ciclo ⁻¹	0,5	1,4
	USD	500	1400
Material formador de hidruro	USD	2200 - 4900	-
Total	USD	8040 - 12100	5700
Total normalizado	USD kgH₂⁻¹ ciclo⁻¹	2 - 3	1

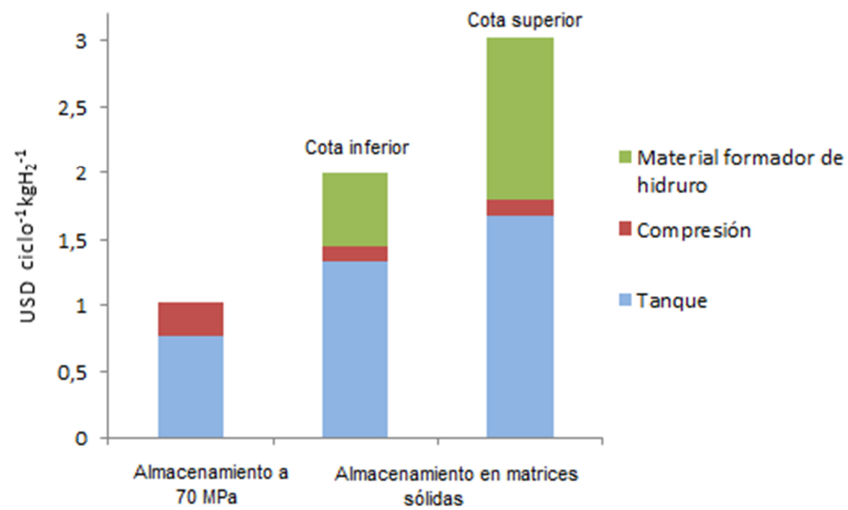


Figura 7.7: Comparación de costos entre tecnologías de almacenamiento de H₂ normalizados por kgH₂ y por ciclo.

7.7 Conclusiones del capítulo

En este capítulo se estudió la viabilidad económica del uso del hidrógeno como vector energético mediante el análisis de los costos esenciales de un proceso de recarga en una aplicación móvil, considerando el costo del hidrógeno, el del tanque almacenador y el del material formador de hidruro estudiado en el Capítulo 4 de esta Tesis.

Si bien en la actualidad la producción industrial de hidrógeno se realiza empleando fuentes no renovables, principalmente mediante el reformado u oxidación de hidrocarburos y la gasificación del carbón por su competitividad económica, la producción a partir de fuentes renovables tiene un futuro promisorio basado en tres ejes: el aumento del costo de la materia prima para las plantas de combustibles fósiles tradicionales, la implementación de nuevas exigencias medioambientales que restrinjan las tasas de emisión de gases contaminantes y la masificación y disminución de costos de las energías alternativas. En este contexto, Argentina tiene la potencialidad para la producir hidrógeno de manera limpia, fundamentalmente a partir de tres recursos renovables principales (energía eólica, energía solar y biomasa), siendo la eólica aquella que se destaca por ser la que permitiría una maximización de su producción ($>200 \text{ ton/km}^2/\text{año}$).

A través de una estimación propia, considerando la producción de H_2 por electrólisis empleando energía eólica en nuestro país, se obtuvo un costo de 4,7 USD/kg H_2 (18,8 USD por cada recarga de 4 kg H_2), valor que podría reducirse en el futuro si los equipos electrolizadores alcanzaran una economía de escala. Para almacenar la matriz sólida se consideró el uso de un tanque de configuración modular con capacidad para almacenar 4 kg de H_2 . La fabricación de un primer prototipo fue cotizada por la empresa Mecánica14 en ~28000-35000 USD. La aplicación de curvas de aprendizaje conservadoras permiten estimar que para un aumento de volumen de producción a 10000 unidades, este costo podría reducirse a ~5340-6700 USD. Por otro lado, el costo de los materiales formadores de hidruros es crítico y como no existen aplicaciones que empleen los reactivos necesarios a gran escala (fundamentalmente LiNH_2 e MgH_2), no es posible encontrar precios a granel. Considerar una ruta de síntesis diferente, partiendo de Mg y Li metálicos, es una alternativa que permite obtener costos de materia prima del material formador de

hidruro competitivos, en el rango de ~2200-4900 USD. Esto resulta interesante ya que la región noroeste de Argentina forma parte del denominado “Triángulo del litio”, el cual concentra más del 85% de las reservas conocidas en el planeta. El mercado internacional del litio se encuentra en un ciclo ascendente y, por ello, se trata de un recurso estratégico para nuestro país. La producción de Li° en la provincia de Jujuy permitiría darle valor agregado al mineral extraído a un precio competitivo en el mercado internacional, avanzando en un proceso nacional de soberanía energética.

Finalmente es propicio comparar las dos tecnologías que emplean hidrógeno gaseoso en aplicaciones móviles. Por un lado, la presentada en esta Tesis, a través del uso de matrices sólidas que reaccionan reversiblemente con el H_2 y, por otro, aquella que emplea H_2 comprimido en tanques a alta presión. Naturalmente, para ambas, es crucial el costo de producción del gas y el de su cadena de distribución. Entonces, la comparación debe realizarse entre los tanques almacenadores de hidruros y los tanques almacenadores de H_2 a 70 MPa (denominados “Tipo IV”). En cuanto a la primera opción, los análisis reportados en esta Tesis indican un costo mínimo de 7500 USD, sumando el tanque y el material hidruro. En cuanto a la segunda opción, para una producción anual de 10000 unidades, se ha reportado una reducción de costos de ~6690 a 4300 USD en los últimos 6 años (~35%). Teniendo en cuenta que más del 40% del costo total corresponde al de la capa de fibra de carbono que compone la pared del tubo, la inversión, impulsada por empresas como Honda, Hyundai y Toyota, se centró en la investigación y desarrollo de procesos de fabricación y viabilidad de uso de otras fibras alternativas. Los resultados indican que entre ambas opciones hay una relación de costos de al menos 2:1 o incluso 3:1 para proyecciones menos optimistas. Si bien no modifica sustancialmente los costos globales, hay que tener en cuenta que el costo de comprimir H_2 a 70 MPa resulta del doble que hacerlo a 6 MPa. De todos modos, es importante destacar que se comparan tecnologías de distinta madurez, con lo cual, en el caso del almacenamiento empleando materiales formadores de hidruro, hay lugar para futuras optimizaciones.

En Estados Unidos y la Unión Europea, hoy se comercializan varios modelos de vehículos con celda de combustible a H_2 (por ejemplo, Honda Clarity Fuel Cell, Hyundai Nexa o Toyota Mirai), aunque con grandes limitaciones relacionadas con la disponibilidad de estaciones de reabastecimiento de hidrógeno. Independientemente de cuál sea la tecnología más eficiente, segura y económicamente competitiva a

utilizar en aplicaciones móviles, no hay dudas de que el hidrógeno será un pilar clave en la transición energética de las próximas décadas.

Capítulo 8

Conclusiones generales y perspectivas

El grupo Físicoquímica de materiales cuenta con una larga trayectoria en temáticas de almacenamiento de hidrógeno, fundamentalmente en sistemas base Mg. A partir de la Tesis Doctoral de L. Fernández Albanesi (presentada en junio de 2017) se comenzó a trabajar con materiales basados en amido de Li. Esta Tesis se centró en el estudio de materiales compuestos almacenadores de hidrógeno que contienen amidos, tanto de Li como de Mg, a través de la exploración de los sistemas Li-N-H, Li-Mg-N-H y Li-B-N-H.

Como parte de resultados previos del grupo de trabajo, se había analizado el efecto de la temperatura sobre la cinética de absorción y desorción de hidrógeno y la estabilidad luego del ciclado del material compuesto $\text{LiNH}_2\text{-LiH}$. Si bien se habían obtenido buenas cinéticas de absorción y desorción a 300 °C, con capacidades de hidrógeno almacenado en torno al 4 %p/p, el material no era estable al exponerlo a ciclos de absorción y desorción de H_2 debido a la producción de NH_3 gaseoso. Esto

se veía reflejado en la reducción de la velocidad de deshidrogenación y en la capacidad de almacenamiento con el aumento del número de ciclos. Entonces, en esta Tesis, en primera instancia se buscó optimizar la preparación del denominado material base $\text{LiNH}_2\text{-LiH}$, abordando variables relacionadas con el tiempo de molienda y contacto entre reactivos. Se prepararon muestras con distinto tiempo de molienda y se consideró como tiempo óptimo aquel para el que se registró la menor temperatura de inicio del proceso de deshidrogenación mediante DSC (5 h). Se utilizó LiH en exceso (proporción 1:1,6) y se realizaron mezclas manuales intermedias dentro de la caja de guantes para despegar material de la base de la cámara y evitar zonas muertas a fin de reducir la emisión de NH_3 y desestabilizar el LiNH_2 efectivamente con LiH. Además, se aumentó la velocidad de rotación del molino de 400 a 500 rpm. Como resultado, se obtuvo un material base $\text{LiNH}_2\text{-1,6LiH}$ optimizado, que presenta mayores velocidades de absorción y desorción de H_2 y buena estabilidad tras realizar 13 ciclos a 300 y 250 °C, mostrando capacidades de almacenamiento en el rango de ~4,2-4,5 %p/p H_2 .

Luego se estudió sistemáticamente el material compuesto $\text{LiNH}_2\text{-1,6LiH}$ optimizado con el agregado de diferentes hidruros: MgH_2 , CaH_2 y TiH_2 . Los resultados demostraron que, en las condiciones experimentales estudiadas, el agregado de TiH_2 no tiene un efecto beneficioso detectable, mientras que el material sí se ve favorablemente modificado con la incorporación de CaH_2 e MgH_2 . Para el sistema Li-Ca-N-H, la velocidad de deshidrogenación resultó tres veces mayor a la del sistema base con una capacidad reversible de almacenamiento de H_2 de 3,8 %p/p. En este caso, el mecanismo de reacción implicó la presencia de una solución sólida de $2\text{CaNH-Ca}(\text{NH}_2)_2$ en el estado absorbido y la mezcla $\text{LiNH}_2\text{-CaNH}$ en el desorbido. En el caso del sistema Li-Mg-N-H, durante el calentamiento en H_2 , el MgH_2 reacciona con el LiNH_2 para formar $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ con liberación de hidrógeno de forma irreversible ya que esta fase no puede ser rehidrogenada en las condiciones experimentales empleadas (0,7 MPa H_2) para formar $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ y, por eso, la capacidad de almacenamiento medida es menor al 3 %p/p. Las isothermas de presión-composición de deshidrogenación y rehidrogenación a 300 °C no presentaron un plateau claro. La pendiente observada se debe a que la conversión de LiNH_2 en Li_2NH involucra la formación de especies no estequiométricas. La presión de equilibrio aumentó respecto a la del material base solo para el sistema Li-Mg-N-H, mostrando desestabilización termodinámica. Además, a partir del análisis de la forma

de las curvas de deshidrogenación, se determinó que, en todos los casos el mecanismo cinético es de primer orden, con un control de tipo difusivo, asociado a la movilidad del Li^+ en el imiduro de litio.

Luego de presentar la potencialidad del sistema Li-N-H como almacenador de hidrógeno, determinando que su principal limitación es su alta temperatura de operación ($\sim 300^\circ\text{C}$) y considerando que la incorporación de Mg modifica favorablemente la termodinámica del material base, se procedió al estudio del sistema cuaternario Li-Mg-N-H. El material compuesto $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\cdot 2\text{LiH}$ (LM) fue sintetizado mediante molienda mecánica de la mezcla $2\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$, con un posterior tratamiento térmico a 200°C bajo 6 MPa de presión de H_2 . Se verificó que, al aumentar el tiempo de dicho tratamiento, la reacción de formación de $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ se desplaza hacia productos y aumenta su relación molar respecto a LiNH_2 . Empleando el mismo procedimiento de síntesis, la adición de 0,2 moles de LiBH_4 dio lugar a la formación del material compuesto $0,7\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\cdot 1,4\text{LiH}\cdot 0,2\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ (LMB). Esta nueva fase, formada durante la molienda mecánica, es considerada un conductor rápido de litio. Además de lograr mayor estabilidad de la capacidad con el ciclado, su efecto sobre la cinética resultó evidente. La velocidad de deshidrogenación de la muestra LMB resultó ser el doble respecto a la de LM y, la de hidrogenación, veinte veces mayor. La reducción de la energía de activación en un 9% permite atribuirle un rol catalítico a la fase $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$. No fue posible asociar la modificación del material a su desestabilización termodinámica debido a la dificultad de medir en condiciones próximas al equilibrio. Sin embargo, las sucesivas isothermas de presión-composición obtenidas aportaron información que permitió reconstruir las rutas de deshidrogenación de los materiales LM y LMB. Se demostró que solo durante el primer ciclo la fase $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ reacciona con MgH_2 , liberando una pequeña cantidad de H_2 de manera irreversible y que, durante los ciclos posteriores, interacciona con $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{NH})_3$, liberando hidrógeno y regenerando LiBH_4 . De esta manera, se produce un mecanismo cíclico de formación y consumo de la fase $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$. Luego, no solo tiene un efecto catalítico, sino que también participa activamente en el proceso de deshidrogenación y a 200°C provee de un medio líquido favoreciendo la migración de cationes pequeños.

A partir del análisis de las curvas de deshidrogenación del material compuesto LMB en un rango amplio de presiones de hidrógeno, se obtuvo una expresión para la velocidad de reacción como función del grado de avance y de la contra presión de

trabajo. La misma tiene en cuenta la combinación de dos modelos cinéticos. A bajas conversiones, los valores experimentales se ajustan a un mecanismo de nucleación y crecimiento de segundo grado (Avrami), siendo, la formación de los productos, la etapa limitante de la velocidad de reacción. Una vez formada una fina capa de producto sobre la superficie, el mecanismo controlante cambia. A mayores conversiones, los valores experimentales responden a un modelo difusivo tridimensional ya que el nuevo proceso limitante es la difusión del gas a través de dicha capa. Además se observó que la transición entre ambos modelos depende de la contra presión de H_2 . Al tratarse de un material que posee buena capacidad de almacenamiento reversible de hidrógeno con una entalpía de reacción adecuada que permite operar a temperaturas de operación medias (~ 200 °C), es interesante considerarlo en aplicaciones reales de almacenamiento de hidrógeno. Por ello, contar con las ecuaciones que permiten predecir el comportamiento cinético es fundamental para el diseño de un tanque almacenador de hidrógeno.

Debido al efecto positivo del conductor iónico $Li_4(NH_2)_3BH_4$ en el sistema Li-Mg-N-H, se estudió dicha fase individualmente y también formando materiales compuestos con LiH y/u óxidos metálicos (Co_2O_3 y NiO). Se demostró el efecto desestabilizador de las especies metálicas Co y Ni, formadas por la reducción de sus óxidos correspondientes, las cuales actuaron como catalizadores rompiendo enlaces B-H y promoviendo la deshidrogenación. Además se verificó que la presencia de LiH permite minimizar la liberación de amoníaco. La rehidrogenación de estas muestras es sólo parcial (1,5 %p/p de H_2). Se clarificó el mecanismo de descomposición de $Li_4(NH_2)_3BH_4$, haciendo un aporte al entendimiento de los procesos de liberación de hidrógeno en estos conductores iónicos.

Finalmente se presentaron las proyecciones económicas relacionadas con el uso del hidrógeno como vector energético. Para ello se analizaron los costos esenciales de un proceso de recarga en una aplicación móvil, considerando el costo del hidrógeno, y los de amortización del tanque almacenador y del material compuesto LM estudiado en el Capítulo 4 de esta Tesis. Se estimó un costo de producción de H_2 de 4,7 USD/kg H_2 (18,8 USD por cada recarga de 4 kg H_2) en nuestro país, empleando electrólisis y energía eólica. Para almacenar la matriz sólida se consideró el uso de un tanque de configuración modular con capacidad para almacenar 4 kg H_2 , cotizado por la empresa Mecánica¹⁴. Las proyecciones indican para una producción de 10000 unidades, dicho costo podría estimarse en ~ 5340 -

6700 UDS. La imposibilidad de contar con precios de materiales formadores de hidruros a gran escala que resulten competitivos refleja que es necesario poner el énfasis en la reducción de costos de la matriz hidruro almacenadora. El uso de rutas alternativas de síntesis, partiendo de Mg y Li metálicos, permite reducir el costo de la matriz almacenadora a valores entre 2200 y 4900 USD. Considerando que Argentina tiene grandes reservas de litio, el desarrollo de procesos de industrialización de este metal, es fundamental desde el punto de vista estratégico. La comparación de costos entre las tecnologías que utilizan matrices sólidas que reaccionan reversiblemente con el H_2 y aquellas que emplean H_2 comprimido en tanques a alta presión refleja que, actualmente, la primera es de 2 a 3 veces más cara. La fuerte reducción en los últimos años de costos de fabricación de tanques Tipo IV que almacenan H_2 a 70 MPa, ha impulsado el desarrollo de vehículos con celda de combustible a H_2 , aunque con grandes limitaciones vinculadas a la infraestructura de reabastecimiento de hidrógeno.

La implantación de la economía del hidrógeno no es inmediata y requiere aún dar respuesta a importantes retos tecnológicos y económicos. Desde el punto de vista de su producción, es necesario masificar y reducir los costos de procesos basados en energías renovables. Para utilizarlo en aplicaciones móviles, se requieren fuertes inversiones para adaptar un sistema eficiente y seguro de distribución. El costo y fiabilidad de las celdas de combustible a H_2 supone otra barrera a la aplicación masiva de esta tecnología. En cuanto a su almacenamiento, se continúa en la búsqueda de una tecnología más eficiente, segura y económicamente competitiva, investigando el desarrollo de tanques de alta presión, adsorbentes porosos, hidruros metálicos y materiales compuestos más complejos, que permitan almacenar cantidades suficientes en espacios reducidos. En los últimos años grandes empresas ya han apostado estratégicamente por un futuro energético basado en las tecnologías de hidrógeno, lanzando al mercado automóviles que lo emplean de manera comprimida. Esto es evidencia de que indudablemente el hidrógeno será un pilar clave en la transición energética de las próximas décadas.

Bibliografía

- [1] Barros V., Camilloni I. La Argentina y el cambio climático. Buenos Aires. Eudeba, 2016.
- [2] IEA World Energy Outlook 2010. [Último acceso: 15/01/2018]. Disponible en: <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/weo2010.pdf>
- [3] IEA, World Energy Outlook 2017. [Último acceso: 15/01/2018]. Disponible en: https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/WEO_2017_ExecutiveSummary_Spanish_version.pdf
- [4] IEA, World Energy Outlook 2015. [Último acceso: 15/01/2018]. Disponible en: <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/WEO2015.pdf>
- [5] IEA, World Energy Outlook 2016. [Último acceso: 15/01/2018]. Disponible en: <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/WorldEnergyOutlook2016ExecutiveSummaryEnglish.pdf>
- [6] IPCC. Cambio climático. Informe de síntesis. Ginebra, Suiza, 2007. [Último acceso: 15/01/2018]. Disponible en: https://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/syr/ar4_syr_sp.pdf
- [7] Walker G., Solid-state hydrogen storage, Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2008.
- [8] Zuttel A., Remhof A., Borgschulte A., Friedrichs O. Hydrogen: the future energy carrier. *Phil. Trans. R. Soc. A*, **368**, 3329-3342, 2010.
- [9] Schlapbach L., Zuttel A. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature*, **414**, 353-358, 2001.
- [10] US Department of Energy (DOE). Office of Energy Efficiency and Renewable Energy. [Último acceso: 15/01/2018]. Disponible en: <https://www.energy.gov/>
- [11] Zuttel A., Borgschulte A., Schlapbach L. Hydrogen as a future energy carrier. Weinheim. Wiley-VHC, 2008.
- [12] Rang D. A. J. y Dell R. M., Hydrogen Energy – Challenges and Prospects. Cambridge, The Royal Society of Chemistry, 2008.
- [13] Chorkendorff, I. Chorkendorff y J. W. Niemanstverdriet, Concepts of modern catalysis and kinetics. Weinheim. Wiley-HVC, 2003.
- [14] DOE, Office of energy efficiency and renewable energy. [Último acceso: 15/01/2018]. Disponible en: <https://energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-onboard-hydrogen-storage-light-duty-vehicles>.
- [15] Zuttel A. Materials for hydrogen storage. *Materials Today*, **6**, 24-33, 2003.

- [16] Reilly J. J. Wiswall R. H. Reaction of hydrogen with alloys of magnesium and nickel and the formation of Mg_2NiH_4 . *Inorganic chemistry*, **7**, 2254-2256, 1968.
- [17] Chen P., Xiong Z., Luo J., Lin J. y Lee Tan K. Interaction of hydrogen with metal nitrides and imides. *Nature*, **420**, 302-304, 2002.
- [18] Chen P., Xiong Z., Luo J., Lin J. y Lee Tan K. Interaction between Lithium Amide and Lithium Hydride. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 10967-10970, 2003.
- [19] Pinkerton F. E., Meisner G. P., Meyer M. S., Balogh M. P., Kundrat M. D. J. Hydrogen Desorption Exceeding Ten Weight Percent from the New Quaternary Hydride $Li_3BN_2H_8$. *Phys. Chem B*, **109**, 6-8, 2005.
- [20] Puzkiel J. Preparación, estudio y optimización de hidruros complejos para almacenamiento de hidrógeno. Tesis Carrera de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería. Instituto Balseiro, 2012.
- [21] Kissinger H. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. *Anal. Chem*, **29**, 1702-1706, 1957.
- [22] Rietveld H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Cryst.*, **2**, 65-71, 1969.
- [23] Rodríguez-Carabajal J. Fullprof program. *Phys. B*, **192**, 55-69, 1993.
- [24] Lutteroti L. Total pattern fitting for the combined size-strain-stress-texture determination in thin film diffraction. *Nucl. Inst. Methods Physc. Res. B*, **268**, 334-340, 2010.
- [25] Fernandez Albanesi L. Hidruros complejos del sistema Li-N-H para almacenamiento y producción de hidrógeno: preparación, caracterización y factibilidad. Tesis Carrera de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería. Instituto Balseiro, 2017.
- [26] Cova F., Arneodo Larrochette P., Gennari F. C. Numerical modeling of hydrogen absorption measurements in Ni-catalysed Mg. *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, 5010-5018, 2014.
- [27] Cova F., Arneodo Larrochette P., Gennari F. C. Hydrogen absorption in Ni-catalyzed Mg: a model for measurements in the low temperature range. *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, 11501-11508, 2014.
- [28] Titherley A. W. Sodium, potassium, and lithium amides. *J. Chem. Soc.*, **65**, 504, 1894.
- [29] Leng H., Ichikawa T., Isobe S., Hino S., Hanada N., Fujii H. Lithium nitride for reversible hydrogen storage. *J. Alloys Comp.*, **404-406**, 443-447, 2005.
- [30] Juza R., Opp K. Metallamide und Metallnitride. *Anorg. Allg. Chem.*, **266**, 325-330, 1951.
- [31] Jacobs H., Juza, R. Neubestimmung der Kristallstruktur des Lithiumamids. *Anorg. Allg. Chem*, **391**, 271-279, 1972.
- [32] Sorby M. H., Nakamura Y., Brinks H. W., Ichikawa T., Hino S., Fujii H., Hauback B. C., J. The crystal structure of $LiND_2$ and $Mg(ND_2)_2$. *Alloys Comp.*, **428**, 297-301, 2007.

- [33] Ohoyama K., Nakamori Y., Orimo S., Yamada K. Revised Crystal Structure Model of Li_2NH by Neutron Powder Diffraction. *J. Phys. Soc. Jap.*, **74**, 483-487, 2005.
- [34] Noritake T., Nozaki H., Aoki M., Towata S., Kitahara G., Nakamori Y., Orimo S. Crystal structure and charge density analysis of Li_2NH by synchrotron X-ray diffraction. *J. Alloys Comp.*, **393**, 264-268, 2005.
- [35] Balogh M. P., Jones C. Y., Herbst J. F., Hector L. G., Kundrat M. Crystal structures and phase transformation of deuterated lithium imide Li_2ND . *J. Alloys Comp.*, **420**, 326-336, 2006.
- [36] Magyar-Köpe B., Ozoliņš V., Wolverton C. Theoretical prediction of low-energy crystal structures and hydrogen storage energetics in Li_2NH . *Phys. Rev B*, **73**, 220101-220101, 2006.
- [37] Herbst J. F., Hector L. G. Energetics of the Li amide/Li imide hydrogen storage reaction. *Phys. Rev. B*, **72**, 125120-125128, 2005.
- [38] Mueller T., Ceder G. Effective interactions between the N–H bond orientations in lithium imide and a proposed ground-state structure. *Phys. Rev. B*, **74**, 134104-134107, 2006.
- [39] David W. I. F., Jones M. O., Gregory D. H., Jewell C. M., Johnson S. R., Walton A. A Mechanism for non-stoichiometry in the lithium amide/lithium imide hydrogen storage reaction. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 1594-1601, 2007.
- [40] Ichikawa T., Hanada N., Isobe S., Leng H., Fujii H. Mechanism of novel reaction from LiNH_2 and LiH to Li_2NH and H_2 as a promising hydrogen storage system. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 7887-7892, 2004.
- [41] Shaw L. L., Ren R., Markmaitree T., Osborn W. Effects of mechanical activation on dehydrogenation of the lithium amide and lithium hydride system. *J. Alloys Compd.*, **448**, 263-271, 2006.
- [42] Ichikawa T., Isobe S., Hanada N., Fujii H. Lithium nitride for reversible hydrogen storage. *J. Alloys Compd.*, **365**, 271-276, 2004.
- [43] Hu Y. H., Ruckenstein E. Ultrafast Reaction between LiH and NH_3 during H_2 Storage in Li_3N . *J. Phys. Chem. A*, **107**, 9737-9739, 2003.
- [44] Shaw L. L., Osborn W., Markmaitree T., Wan X. The reaction pathway and rate-limiting step of dehydrogenation of the LiNH_2+LiH mixture. *J. Power Sources*, **177**, 500-505, 2008.
- [45] Kojima Y., Kawai Y. IR characterizations of lithium imide and amide. *J. Alloys Compd.*, **395**, 236-239, 2005.
- [46] Isobe S., Ichikawa T., Tokoyoda K., Hanada N. Evaluation of enthalpy change due to hydrogen desorption for lithium amide/imide system by differential scanning calorimetry. *Thermochimica Acta*, **468**, 35-38, 2008.
- [47] Luo W. $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$: A viable hydrogen storage system. *J. Alloys Compd.*, **381**, 284-287, 2004.
- [48] Ichikawa T., Hanada N., Isobe S., Leng H., Fujii H. Hydrogen storage properties in Ti catalyzed Li–N–H system. *J. Alloys Compd.*, **404–406**, 435–438, 2005.

- [49] Yao J. H., Shang C., Aguey-Zinsou K. F. Guo Z. X. Desorption characteristics of mechanically and chemically modified LiNH_2 and $(\text{LiNH}_2 + \text{LiH})$. *J. Alloys Comp.*, **432**, 277-282, 2007.
- [50] Isobe S., Ichikawa T., Hanada N., Leng H., Fichtner M., Fuhr O., Fujii H. Effect of Ti catalyst with different chemical form on Li–N–H hydrogen storage properties. *J. Alloys Compd.*, 404–406, 439–442, 2005.
- [51] Luo W., Sickafoose S. Thermodynamic and structural characterization of the Mg–Li–N–H system. *J. Alloys Compd.*, **407**, 274-281, 2006.
- [52] Janot R., Eymery J., Tarascon J. Investigation of the processes for reversible hydrogen storage in the Li–Mg–N–H system. *J. Power Sources*, **164**, 496-502, 2007.
- [53] Rijssenbeek J., Gao Y., Huang Q., Jones C., Toby B. Crystal structure determination and reaction pathway of amide–hydride mixtures. *J. Alloys Compd.*, **454**, 233-244, 2008.
- [54] Kojima Y., Matsumoto M., Kawai Y., Haga T., Ohba N. Hydrogen absorption and desorption by the Li–Al–N–H system, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 9632-9636, 2006.
- [55] Xiong Z., Wu G., Hu J., Liu Y., Chen P., Luo W. y Wang J. Reversible hydrogen storage by a Li–Al–N–H complex. *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 1137-1142, 2007.
- [56] Albanesi L. F., Arneodo Lorochette P., Gennari L. F. Destabilization of the LiNH_2 – LiH hydrogen storage system by aluminum incorporation. *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**, 12325-12334, 2013.
- [57] Hino S., Ichikawa T., Leng H., Fujii H. Hydrogen desorption properties of the Ca–N–H system. *J. Alloys Compd.*, **396**, 62-66, 2005.
- [58] Tokoyoda K., Hino S., Ichikawa T., Okamoto K., Fujii H. Hydrogen desorption/absorption properties of Li–Ca–N–H system. *J. Alloys Compd.*, **439**, 337-341, 2007.
- [59] Wu H. 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**, 6515-6522, 2008.
- [60] Chu H., Xiong Z., Wu G., He T., Wu C., Chen P. Hydrogen storage properties of Li–Ca–N–H system with different molar ratios of $\text{LiNH}_2/\text{CaH}_2$. *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, 8317-8321, 2010.
- [61] Xiong Z., Wu G., Hu J., Chen P. Ternary imides for hydrogen storage. *Adv. Mater.*, **16**, 1522-1525, 2004.
- [62] Alapati S. V., Jonson J. K., Sholl D. S. Using first principles calculations to identify new destabilized metal hydride reactions for reversible hydrogen storage. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 1438-1452, 2007.
- [63] Fernández Albanesi L., Garroni S., Arneodo Lorochette P., Gennari F. C. Destabilization of the LiNH_2 – LiH hydrogen storage system by aluminum incorporation. *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**, 12325-12334, 2013.
- [64] Xiong Z., Wu G., Hu J., Chen P. Ca–Na–N–H system for reversible hydrogen storage. *J. Alloys Compd.*, **441**, 152-156, 2007.
- [65] Liang C., Gao M. X., Pan H. G., Lui Y. F. Structural transitions of ternary imide $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH}_2)$ for hydrogen storage. *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 083909, 2014.

- [66] Makepeace J. W., David W. I. F. Structural Insights into the Lithium Amide-Imide Solid Solution. *J. Phys. Chem. C*, **121**, 12010-12017, 2017.
- [67] Xiong Z., Hu J., Wu G., Chen P., Luo W., Gross K., Wang J. Thermodynamic and kinetic investigations of the hydrogen storage in the Li-Mg-N-H system. *J. Alloys Compd.*, **398**, 235-239, 2005.
- [68] Nakamori Y., Kitahara G., Orimo S. Synthesis and dehydriding studies of Mg-N-H systems. *J. Power Sources*, **138**, 309-312, 2004.
- [69] Luo W., Ronnebro E. Towards a viable hydrogen storage system for transport applications. *J. Alloys Compd.*, **404-406**, 392-395, 2005.
- [70] Luo W., Wang J., Stewart K., Clift M., Gross K. Li-Mg-N-H: Recent investigations and developments. *J. Alloys Compd.*, **446**, 336-341, 2007.
- [71] Hu J., Liu G., Wu G., Xiong Z., Chen P. Structural and Compositional Changes during Hydrogenation/Dehydrogenation of the Li-Mg-N-H System. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 18439-18443, 2007.
- [72] Liu Y., Zhong K., Luo K., Gao M., Pan H. G., Wang Q. Size-Dependent Kinetic Enhancement in Hydrogen Absorption and Desorption of the Li-Mg-N-H System. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 1862-1870, 2009.
- [73] Markmaitree T., Shaw L. L. Synthesis and hydriding properties of $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$. *J. Power Sources*, **195**, 1984-1991, 2010.
- [74] Yang J., Sudik A., Siegel D. J., Halliday D., Drews A., Carter R. O., Wolverton C., Lewis G. J., Sachtler J. W., Low J. W. A Self-Catalyzing Hydrogen-Storage Material. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 882-887, 2008.
- [75] Hu J. J., Liu Y. F., Wu G. T., Xiong Z. T., Chua Y. S., Chen P. Improvement of Hydrogen Storage Properties of the Li-Mg-N-H System by Addition of LiBH_4 . *Chem. Mater.*, **20**, 4398-4402, 2008.
- [76] Zhang Y., Xiong Z., Cao H., Wu G., Chen P. The enhanced hydrogen storage performance of (Mg-B-N-H)-doped $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ system. *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, 1710-1718, 2014.
- [77] Pan H. G., Shi S. B., Liu Y. F., Li B., Yang Y. J., Gao M. X. Improved hydrogen storage kinetics of the Li-Mg-N-H system by addition of $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$. *Dalton Trans.*, **42**, 3802-3811, 2013.
- [78] Li B., Liu Y. F., Gu J., Gao M. X., Pan H. G. Mechanistic investigations on significantly improved hydrogen storage performance of the $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ -added $2\text{LiNH}_2/\text{MgH}_2$ system. *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**, 5030-5038, 2013.
- [79] Cao H. J., Wu G. T., Zhang Y., Xiong Z. T., Qiu J. S., Chen P. Effective thermodynamic alteration to $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-LiH}$ system: achieving near ambient-temperature hydrogen storage. *J. Mater. Chem. A*, **2**, 15816-15822, 2014.
- [80] Anderson P. A., Chater P. A., Hewett D. R., Slater P. R. Hydrogen storage and ionic mobility in amide-halide systems. *Faraday Discuss.*, **151**, 271-284, 2011.
- [81] Li B., Liu Y., Li C., Gao X., Pan H. In situ formation of lithium fast-ion conductors and improved hydrogen desorption properties of the $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ system with the addition of lithium halides. *J. Mat. Chem. A*, **2**, 3155-3162, 2014.

- [82] Gamba N. S., Arneodo Larochette P., Gennari F. C. Effect of LiCl presence on the hydrogen storage performance of the $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ composite. *RSC Adv.*, **5**, 68542-68550, 2015.
- [83] Gamba N. S., Arneodo Larochette P., F. C. Gennari. $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{Cl}$ amide-chloride: A new synthesis route, and hydrogen storage kinetic and thermodynamic properties *RSC Adv.*, **6**, 15622-15629, 2016.
- [84] Fernández Albanesi L., Garroni S., Arneodo Larochette P., Nolis P., Mulas G., Enzo S., Baró M. D., Gennari F. C. Role of aluminum chloride on the reversible hydrogen storage properties of the Li-N-H system. *Int. J. Hydrogen Energy*, **40**, 13506-13517, 2015.
- [85] Fernández Albanesi L., Garroni S., Enzo S., Gennari F. C. New amide-chloride phases in the Li-Al-N-H-Cl system: Formation and hydrogen storage behaviour. *Dalton Trans.*, **45**, 5808-5814, 2016.
- [86] Liang C., Gao M. X., Pan H. G., Liu Y. F. Structural transitions of ternary imide $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ for hydrogen storage. *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 083909, 2014.
- [87] Hu J., Eveline W., Hoelzel M., Fichtner M. Functions of LiBH_4 in the hydrogen sorption reactions of the $2\text{LiH-Mg}(\text{NH}_2)_2$ system. *Dalton Trans.*, **39**, 9100-9107, 2010.
- [88] Makepeace J. W., Jones M. O., Callear S. K., Edwards P. P. P., David W. D. I. F. In situ X-ray powder diffraction studies of hydrogen storage and release in the Li-N-H system. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 4061-4070, 2014.
- [89] Chen P., Xiong Z. T., Yang L. F., Wu G. T., Luo W. F. J. Mechanistic Investigations on the Heterogeneous Solid-State Reaction of Magnesium Amides and Lithium Hydrides. *Phys. Chem. B*, **110**, 14221-14225, 2006.
- [90] Liang C., Gao M., Pan H., Liu Y., M. Yan. Effect of gas back pressure on hydrogen storage properties and crystal structures of $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$. *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, 17754-17764, 2014.
- [91] Chou K. C., Xu K. D. A new model for hydriding and dehydriding reactions in intermetallics. *Intermetallics*, **15**, 767-777, 2007.
- [92] Khawman A., Flanagan D. R. Role of isoconversional methods in varying activation energies of solid-state kinetics. Nonisothermal kinetic studies. *Thermochimica Acta*, **436**, 101-112, 2005.
- [93] Pinkerton F. E., Meisner G. P., Meyer M. S., Balogh M. P., Kundrat M. D. Hydrogen desorption exceeding ten weight percent from the new quaternary hydride $\text{Li}_3\text{BN}_2\text{H}_8$. *J. Phys. Chem. C*, **109**, 6-8, 2005.
- [94] Pinkerton F. E., Meyer M. S. Hydrogen Desorption Behavior of Nickel-Chloride-Catalyzed Stoichiometric $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$. *J. Phys. Chem. C*, **113**, 11172-11176, 2009.
- [95] Singer J. P., Meyer M. S., Speer R. M., Fischer J. E., Pinkerton F. E. Determination of the Phase Behavior of $(\text{LiNH}_2)_c(\text{LiBH}_4)_{1-c}$ Quaternary Hydrides through in Situ X-ray Diffraction. *J. Phys. Chem. C*, **113**, 18927-18934, 2009.
- [96] Meisner G., Scullin M. L., Balogh M. P., Pinkerton F. E., Meyer M. S. Hydrogen Release from Mixtures of Lithium Borohydride and Lithium Amide: A Phase Diagram Study. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 4186-4192, 2006.

- [97] Zheng X., Xiong Z., Lim Y., Wu G., Chen P., Chen H. Improving Effects of LiH and Co-Catalyst on the Dehydrogenation of $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$. *J. Phys. Chem C*, **115**, 8840-8844, 2011.
- [98] Zhang Y., Liu Y., Zhang X., Li Y., Gao M., Pan H. Mechanistic understanding of CoO-catalyzed hydrogen desorption from a $\text{LiBH}_4\cdot\text{NH}_3\text{-3LiH}$ system. *Dalton Trans.*, **44**, 14514-14522, 2015.
- [99] Zhang Y., Liu Y., Liu T., Gao M., Pan H. Remarkable decrease in dehydrogenation temperature of Li-B-N-H hydrogen storage system with CoO additive. *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**, 13318-13327, 2013.
- [100] Y. Zhang, Y. Liu, Y. Pang, M. Gao y H. Pan. Role of Co_3O_4 in improving the hydrogen storage properties of a $\text{LiBH}_4\text{-2LiNH}_2$ composite. *J. Mater. Chem. A*, **2**, 11155-11161, 2014.
- [101] Li H., Yan Y., Akiba E., Orimo S. Improved Dehydrogenation and Rehydrogenation Properties of LiBH_4 by Nanosized Ni Addition. *Mater. Trans.*, **55**, 1134-1137, 2014.
- [102] Hattrick-Simpers J. R., Maslar J. E., Niemann M. U., Chiu C., Srinivasan S. S., Stefanakos E. K., Bendersky L. A. Raman spectroscopic observation of dehydrogenation in ball-milled $\text{LiNH}_2\text{-LiBH}_4\text{-MgH}_2$ nanoparticles. *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, 6323-6331, 2010.
- [103] Zhang J., Li P., Wan Q., Zhai F., Volinsky A. A., Qu X. Superior destabilization effects of LiBH_4 with the addition of nano-sized nickel ferrite NiFe_2O_4 . *RSC Adv.*, **5**, 81212-91219, 2015.
- [104] Liu B., Li Z. P., Suda S. Nickel and cobalt-based catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of borohydride. *J. Alloys Compd.*, **415**, 288-293, 2006.
- [105] He T., Xiong Z., Wu G., Chu H., Wu C., Zhang T., Chen P. Nanosized Co- and Ni-Catalyzed Ammonia Borane for Hydrogen Storage. *Chem. Mater.*, **21**, 2315-2318, 2009.
- [106] Chater P. A. Mixed Anion Complex Hydrides for Hydrogen Storage. Tesis doctoral, University of Birmingham – School, 2009.
- [107] Wolczyk A., Pinatel A. E., Chierotti M. R., Nervi C., Gobetto R., Baricco M. Solid-state NMR and thermodynamic investigations on $\text{LiBH}_4\text{-LiNH}_2$ system. *Int. J. Hydrogen Energy*, **41**, 14475-14483, 2016.
- [108] Worle M., Zu Altenschildesche H. M., Nesper R. Synthesis, properties and crystal structures of $\alpha\text{-Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ and $\text{Ca}_{9+x}(\text{BN}_2, \text{CBN})_6$ —two compounds with BN_2^{3-} and CBN_4^- anions. *J. Alloys Compd.*, **264**, 107-114, 1998.
- [109] Tang W. S., Wu G., Wee A. T. S., Yong C. K., Xiong Z., Hora A. T. S., Chen P. Cobalt-catalyzed hydrogen desorption from the $\text{LiNH}_2\text{-LiBH}_4$ system. *Dalton Trans.*, **18**, 2395-2399, 2008.
- [110] Software HSC Termo. Diponible en: www.hsc-chemistry.com.
- [111] Liu K., Song C., Subramani V. Hydrogen and syngas production and purification technologies, New Jersey. John Wiley & Sons, 2010.

- [112] Ramos A. C. Producción sustentable de hidrógeno empleando metales nobles soportados sobre materiales nanoestructurados basados en CeO₂. Tesis Carrera de Docotrado en Ciencias de la Ingeniería, Intituto Blaseiro, 2014.
- [113] Laborde M. A., Abello M. C., Aguirre P., Amadeo N., Bussi J., Corti H., González Suárez E., Gutierrez Ortiz M. A., Kafarov V., Rodríguez A. Producción y purificación de hidrógeno a partir de bioetanol y su aplicación en pilas de combustible. CYTED, 2006.
- [114] Bartels J. R., Pate M. B., Olson N. K. An economic survey of hydrogen production from conventional and alternative energy sources. *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, 8371-8384, 2010.
- [115] Guerrero Lemus R., Martínez Duart J. M. Updated hydrogen production costs and parities for conventional and renewable technologies. *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, 3929-3936, 2010.
- [116] Gorenssek M. B., Forsberg C. W. Relative economic incentives for hydrogen from nuclear, renewable and fossil energy sources. *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**, 4237-4242, 2009.
- [117] Mueller-Langer F., Tzimas E., Kaltschmitt M., Peteves S. Techno-economic assessment of hydrogen production processes for the hydrogen economy for the short and medium term. *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**, 3797-3810, 2007.
- [118] DOE hydrogen program: FY 2008 annual progress report. Mayo de 2018. Disponible en:
www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress08/ii_0_hydrogen_production_overview.pdf.
- [119] Bockris J., Veziroglu T. N. Estimates of the price of hydrogen as a medium for wind and solar sources. *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**, 1605-1610, 2007.
- [120] Levene J., Kroposki B., Sverdrup G. Wind energy and production of hydrogen and electricity- Opportunities for Renewable Hydrogen. NREL/CP-560-39534, 2006. [Último acceso: 5/05/2018]. Disponible en:
<https://www.nrel.gov/docs/fy06osti/39534.pdf>
- [121] Gray D. y Tomilson G. Hydrogen from coal. Mitretek Technical Paper: MTR 2002-31, 2002.
- [122] Kreutz T., Williams R., Consonni S., Chiesa P. Co-production of hydrogen, electricity and CO₂ from coal with commercially ready technology. Part B: Economic analysis. *Int. J. Hydrogen Energy*, **30**, 769-784, 2005.
- [123] Rutkowski M. DOE Program Production Case Study: Current (2005) hydrogen from coal without CO₂ capture and sequestration. Disponible en:
http://www.hydrogen.energy.gov/h2a_prod_studies.html. [Último acceso: 30/05/2018].
- [124] Rutkowski M. DOE Program Production Case Studies: Current (2005) hydrogen from coal with CO₂ capture and sequestration. [Último acceso: 30/05/2018]. Disponible en: http://www.hydrogen.energy.gov/h2a_prod_studies.html.
- [125] Penner S. Steps toward the hydrogen economy. *Energy*, **31**, 33-43, 2006.
- [126] Rutkowski M. DOE Program Production Case studies: Current (2005) hydrogen from natural gas without CO₂ capture and sequestration. [Último acceso: 30/05/2018]. Disponible en: http://www.hydrogen.energy.gov/h2a_prod_studies.html.

- [127] Rutkowski M. «DOE program Production Study Cases: Current (2005) hydrogen from SMR natural gas with CO₂ capture and sequestration. [Último acceso: 30/05/2018]. Disponible en: http://www.hydrogen.energy.gov/h2a_prod_studies.html.
- [128] Mann M. DOE Program Production Study Cases: Current (2005) hydrogen from biomass via gasification and catalytic steam reforming. [Último acceso: 30/05/2018]. Disponible en: http://www.hydrogen.energy.gov/h2a_prod_studies.html.
- [129] Padro C. y Putsche V.. Survey of the economics of hydrogen technologies. Technical report: NREL/TP-570-27079, 1999.
- [130] Ewan B. , Allen R. A figure of merit assessment of the routes to hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energy*, **30**, 809-819, 2008.
- [131] Mueller-Langer F., Tzimas E., Kaltschmitta M., Peteves S. Techno-economic assessment of hydrogen production processes for the hydrogen economy for the short and medium term. *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**, 3797-3810, 2007.
- [132] Ball M., Wietschel M., Rentz O. Integration of a hydrogen economy into the German energy system: an optimising modelling approach. *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**, 1355-1368, 2007.
- [133] Gasafi E., Reinecke M. Y., Kruse A., Schebek L. Economic analysis of sewage sludge gasification in supercritical water for hydrogen production. *Biomass and bioenergy*, **32**, 1085-1096, 2008.
- [134] Hamelinck C. N., Faaij A. P. C. Future prospects for production of methanol and hydrogen from biomass. *J. Power Sources*, **111**, 1-22, 2002.
- [135] Petri M., Bilge Y., Klickman A. US work on technical and economic aspects of electrolytic, thermochemical, and hybrid processes for hydrogen production at temperatures below 550°C. *Int. J. Nucl. Hydrogen Prod. Appl.*, **1**, 79-91, 2006.
- [136] Mason J. E. World energy analysis: H₂ now or later? *Energy Policy*, **2**, 1315-1329, 2007.
- [137] Schultz K., *World Nuclear Assosiation Annual Symposium*, 1-11, 2003.
- [138] Richards M., Shenoy A., Schultz Z., Brown K. H₂-MHR conceptual designs based on the sulphur-iodine process and high-temperature electrolysis. *Int. J. Nucl. Hydrogen Prod. Appl.*, **1**, 36-50, 2006.
- [139] Elder R., Allen R. Nuclear heat for hydrogen production: Coupling a very high/high temperature reactor to a hydrogen production plant. *Progress in Nuclear Energy*, **51**, 500-525, 2009.
- [140] Glatzmaier G., Blake D., Showalter S. Assessment of methods for hydrogen production using concentrated solar energy. Technical report: NREL/TP-570-23629, 1998.
- [141] Mason J. E., Zweibel K. Baseline model of a centralized PV electrolytic hydrogen system. *Int. J. Hydrogen Energy*, **14**, 2743-2763, 2007.
- [142] Kolb G. J., Diver R. B. y Siegel N. Central-station solar hydrogen power plant. *J. Solar Energy*, **129**, 179-183, 2007.
- [143] Levene J. Current hydrogen generation from wind with electricity co-production. [Último acceso: 30/05/2018]. Disponible en: http://www.hydrogen.energy.gov/h2a_prod_studies.html.

- [144] Levene J. I. Current (2005) hydrogen generation with wind. [Último acceso: 30/05/2018]. Disponible en: http://www.hydrogen.energy.gov/h2a_prod_studies.html.
- [145] Greiner C. J., Korpas M., Holen A. A Norwegian case study on the production of hydrogen from wind power. *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**, 1500-1507, 2007.
- [146] DOE Hydrogen & Fuel Cells Program. [Último acceso: 1/07/2018]. Disponible en: https://www.hydrogen.energy.gov/annual_progress15.html.
- [147] Sigal A., Leiva E. P. M., Rodríguez C. R. Assessment of the potential for hydrogen production from renewable resources in Argentina. *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, 8204-8214, 2014.
- [148] Suzhou Hengda [Último acceso: 10/03/2018]. Disponible en: <http://www.hengdape.com/aboutus.html>.
- [149] Biobase [Último acceso: 10/03/2018]. Disponible en: <http://www.biobase.cc>.
- [150] Chincan instruments. [Último acceso: 10/03/2018]. Disponible en: www.chincantrade.com
- [151] XI'AN HEB Biotechnology Co [Último acceso: 10/03/2018]. Disponible en: <http://www.heblab.com>
- [152] Teledyne Energy Systems. [Último acceso: 10/03/2018]. Disponible en: www.teledyneees.com.
- [153] Nel Hydrogen Solutions. [Último acceso: 10/03/2018]. Disponible en: <http://nelhydrogen.com>.
- [154] Schmidt O., Gambhir A., Staffell I., Hawkes A., Nelsona J. Future cost and performance of water electrolysis: An expert elicitation study. *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, 30470-30492, 2017.
- [155] Bhandari R., Trudewind C. A., Zapp P. Life Cycle Assessment of Hydrogen Production via Electrolysis – a review. *Journal of Cleaner Production*, **85**, 151-163, 2014.
- [156] Saba S. M., Muller M., Robinius M., Stolen D. The investment costs of electrolysis. A comparison of cost studies from the past 30 years. *Int. J. Hydrogen Energy*, **43**, 1209-1223, 2018.
- [157] University of California San Diego. Deep decarbonization initiative. School of Global Policy & Strategy [Último acceso: 10/03/2018]. Disponible en: <http://deepdecarbon.ucsd.edu>
- [158] Rubin E. S., Inês M. L., Azevedo P. A review of learning rates for electricity supply technologies. *Energy Policy*, **86**, 198-218, 2015.
- [159] Buttler A., Spliethoffa H. Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, in press, 2018.
- [160] 2016 Wind technologies Market Report. [Último acceso: 16/04/2018]. Disponible en: https://www.energy.gov/sites/prod/files/2017/08/f35/2016_Wind_Technologies_Market_ReRepo_0.pdf.

- [161] NREL. 2015 Cost of Wind Energy Review [Último acceso: 16/04/2018]. Disponible en: «<https://www.nrel.gov/docs/fy17osti/66861.pdf>».
- [162] DOE. Office of energy & renewable energy [Último acceso: 16/04/2018]. Disponible en: <https://www.energy.gov/eere/articles/new-lab-report-how-cut-cost-wind-energy-half>.
- [163] IRENA. Wind energy data. [Último acceso: 18/04/2018]. Disponible en: <http://www.irena.org/wind>.
- [164] Agora Energiewende. Future Costs of Onshore Wind. [Último acceso: 18/04/2018]. Disponible en: <https://www.agora-energiewende.de>.
- [165] Chaise A., de Rango P., Marty P., Fruchart D. Experimental and numerical study of a magnesium hydride tank *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, 6311-6322, 2010.
- [166] de Rango P., Marty P., Fruchart D. Hydrogen storage systems based on magnesium hydride : from laboratory tests to fuel cell integration. *Appl. Phys. A*, **122-126**, 1-20, 2016.
- [167] Kikkinides E. S., Georgiadis M. C., Athanassios K. S. On the optimization of hydrogen storage in metal hydride beds. *Int. J. Hydrogen Energy*, **31**, 737-751, 2006.
- [168] Mellouli S., Askri F., Dhaou H., Jemni A., Nasrallah S. B. A novel design of a heat exchanger for a metal-hydrogen reactor. *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**, 3501-3507, 2007.
- [169] Devarakonda M., Brooks K., Ronnebro E., Rassat S. Systems modeling, simulation and material operating requirements for chemical hydride based hydrogen storage. *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, 2779-2793, 2012.
- [170] Sekhar B. S., Lototskyy M., Kolesnikov A., Moropeng M. L., Tarasov B. P., Pollet B. G. Performance analysis of cylindrical metal hydride beds with various heat exchange options. *J. Alloys Compd.*, **645**, S89-S95, 2015.
- [171] Ley M. B., Meggouh M., Moury R., Peinecke K., Felderhoff M. Development of Hydrogen Storage Tank Systems Based on Complex Metal Hydrides. *Materials*, **8**, 5891-5921, 2015.
- [172] Ranong C., Hohne M., Franzen J., Hapke J., Fieg G., Dornheim M., Eigen N., Bellosta von Colbe J. M., Metz O. Concept, design and manufacture of a prototype hydrogen storage tank based on sodium alanate. *Chem. Eng. Technol.*, **32**, 1154-1163, 2009.
- [173] Ungethum J., Burguer I., Schmidt N., Linder M., Kallo J. Experimental investigation of a liquid cooled high temperature proton exchange membrane (HT-PEM) fuel cell coupled to a sodium alante tank. *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, 5931-5941, 2014.
- [174] Urbanczyk R., Peil S., Bathen D., Hebke C., Burfeind J., Hauschild K. HT-PEM fuel cell system with integrated complet metal hydride tank for stacionary applications. *Fuel cells*, **11**, 911-920, 2011.
- [175] Rizzi P., Pinatel E. R., Luetto C., Florian P., Graizzaro A., Gagliano S. Integration of a PEM fuel cell with a metal hydride tank for stationary applications. *J. Alloy Comp.*, **645**, 338-342, 2015.

- [176] Lototsky M. V., Tolj I., Pickering L., Sita C., Barbir F. The use of metal hydrides in fuel cell applications. *Progress in Natural Science: Materials International*, **27**, 3-20, 2017.
- [177] Jepsen J., Bellosta von Colbe J. M., Klassen T., Dornheim M. Economic potential of complex hydrides compared to conventional hydrogen storage systems. *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, 4204-4214, 2011.
- [178] PNNL. Development and Analysis of Material-Based Hydrogen Storage Systems for the Hydrogen Storage Engineering Center of Excellence. Technical report: PNNL-25234, 2016. [Último acceso: 18/06/2018]. Disponible en: https://www.pnnl.gov/main/publications/external/technical_reports/PNNL-25234.pdf
- [178] Comunicación privada con el Ing. Darío Mainini. Área de Procesos de Mecánica14. Junio de 2018.
- [180] James B. D., Houchins C., Huya-Kouadio J. M., DeSantis D. A. Final Report: Hydrogen Storage System Cost Analysis,» US DOE- Office of Science- Office of Energy Efficiency and Renewable Energy (EERE), Fuel Cell Technologies Office (EE-3F), 2016.
- [181] Ministerio de Energía y Minería - Dirección de Economía Minera – Presidencia de la Nación. Informe especial: Mercado de Litio - Situación actual y perspectivas. Marzo de 2017.
- [182] Dennis L., Browne A. W. Hydronitric acid and the inorganic trinitrides. *J. Am. Chem. Soc.*, **26**, 577-612, 1904.
- [183] Bergstrom F. W., Fernelius W. C. The Chemistry of the Alkali Amides. *Chem. Rev.*, **12**, 43-167, 1933.
- [184] Tokoyoda K., Ichikawa T., Miyaoka H. Evaluation of the enthalpy change due to hydrogen desorption for M-N-H (M = Li, Mg, Ca) systems by differential scanning calorimetry. *Int. J. Hydrogen Energy*, **40**, 1516–1522, 2015.
- [185] Leng H. Y., Ichikawa T., Hino S., Hanada N., Isobe S., Fujii H. Synthesis and decomposition reactions of metal amides in metal-N-H hydrogen storage system. *J. Power Sources*, **156**, 166-170, 2006.
- [186] Gennari F. C., Castro F. J., Urretavizcaya G., Meyer G. Catalytic effect of Ge on hydrogen desorption from MgH₂. *J. Alloys Comp.*, **334**, 277-284, 2002.
- [187] Gennari F. C., Castro F. J., Urretavizcaya G. Hydrogen desorption behavior from magnesium hydrides synthesized by reactive mechanical alloying. *J. Alloys Comp.*, **321**, 46-53, 2001.
- [188] Costo de magnesio. [Último acceso: 15/05/2018]. Disponible en: https://www.alibaba.com/product-detail/Magnesium-ingot-purity-99-9-magnesium_60614981046.html.
- [189] Costo de magnesio. [Último acceso: 15/05/2018]. Disponible en: <http://www.infomine.com/investment/metal-prices/magnesium>.
- [190] Shangai Metal Markets. [Último acceso: 28/05/2018]. Disponible en: <https://www.metal.com>.
- [191] Shangai Metal Markets. [Último acceso: 28/05/2018]. Disponible en:

- <http://original.metal.com/metals/productinfo/201102250219>.
- [192] Noah Technologies. [Último acceso: 15/05/2018]. Disponible en: <https://noahtech.com>.
- [193] Sigma - Aldrich. [Último acceso: 15/05/2018]. Disponible en: <https://www.sigmaaldrich.com/argentina.html>.
- [194] Shangai Oujin Lithium Industrial Co. [Último acceso: 15/05/2018]. Disponible en: <http://www.sh-oujin.com/en/about.asp>.
- [195] Shandong Gelon Co. [Último acceso: 15/05/2018]. Disponible en: <http://www.gelonlib.net>.
- [196] Comunicación privada con el Ing. José Luis Zacur, Profesor de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Jujuy, quien actualmente dirige un proyecto de investigación orientado a la obtención, por procesos alternativos, de productos de litio a partir de salmueras contenidas en salares evaporíticos. Mayo de 2018.
- [197] DOE Annual Merit Review 2011: Cost Analyses of Hydrogen. [Último acceso: 16/05/2018]. Disponible en: https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review11/st002_law_2011_o.pdf.
- [198] Honda Clarity Fuel Cell. [Último acceso: 15/05/2018]. Disponible en: <https://es.automobiles.honda.com/clarity-fuel-cell#>.
- [199] Hyundai Nexo. [Último acceso: 15/05/2018]. Disponible en: <https://www.hyundai.news/eu/press-kits/all-new-hyundai-nexo-technical-specifications/>.
- [200] Toyota Mirai. [Último acceso: 15/05/2018]. Disponible en: <https://www.toyota.es/world-of-toyota/medioambiente/mejor-aire/toyota-mirai-vehiculos-hidrogeno.json>.
- [201] Brown T., Stephens-Romero S., Samuelsen G. S. Quantitative analysis of a successful public hydrogen station. *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, 12731-12740, 2012.
- [202] Agostini A., Belmonte N., Masala A., Hu J., Rizzi P., Fichtner M., Moretto P., Luetto C., Sgori M., Baricco M. Role of hydrogen tanks in the life cycle assessment of fuel cell-based. *Applied Energy*, **215**, 1-12, 2018.

Listado de los trabajos publicados en revistas con arbitraje relevantes a la presente Tesis:

G. Amica, P. Arneodo Larrochette, F. C. Gennari, "Hydrogen storage properties of $\text{LiNH}_2\text{-LiH}$ system with MgH_2 and TiH_2 added", Int. J. Hydrogen Energy (2015), **40** 9335-9346.

G. Amica, F. Cova, P. Arneodo Larrochette, F. C. Gennari, "Effective participation of $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ in the dehydrogenation pathway of the $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-LiH}$ composite", Phys. Chem. Chem. Phys. (2016) **18** 17997-18005.

G. Amica, F. Cova, P. Arneodo Larrochette, F. C. Gennari, "Two controlling mechanisms model for hydrogen desorption in the $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ doped $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-LiH}$ composite", Int. J. Hydrogen Energy (2016) **9** 6127-6136.

G. Amica, E. C. E. Ronnebro, P. Arneodo Larrochette, F. C. Gennari, "Clarifying the dehydrogenation pathway of catalysed $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4\text{-LiH}$ composites", Phys. Chem. Chem. Phys. (2017) **19** 32047-32056.

Otros trabajos publicados en revistas con arbitraje relacionados con la presente Tesis:

N. S. Gamba, G. Amica, P. Arneodo Larrochette, FC Gennari, "Interaction between $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ and CO: Effect on the hydrogen storage behavior of the $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ doped $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ composite", Int. J. Hydrogen Energy (2017) **42** 6024-6032.

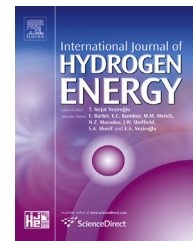
G. Amica, S. Enzo, P. Arneodo Larrochette, F. C. Gennari, "Improvements in the hydrogen storage properties of the $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-LiH}$ composite by KOH addition", Phys. Chem. Chem. Phys. (2018) **20** 15358-15367.



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/he

Hydrogen storage properties of LiNH₂–LiH system with MgH₂, CaH₂ and TiH₂ added

G. Amica, P. Arneodo Larochette, F.C. Gennari*

Centro Atómico Bariloche (CNEA) – Instituto Balseiro (Universidad Nacional de Cuyo), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Av. Bustillo 9500, R8402AGP S.C. de Bariloche, Río Negro, Argentina

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 March 2015

Received in revised form

8 May 2015

Accepted 15 May 2015

Available online 10 June 2015

Keywords:

Lithium amide

Ball milling

Calcium hydride

Magnesium hydride

Kinetics

ABSTRACT

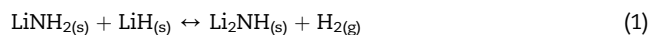
The addition of different metal hydrides to Li–N–H system offers a possible way to modify its thermodynamic properties and/or the dehydrogenation/hydrogenation kinetics. In this paper we report the hydrogen storage properties of LiNH₂–LiH system with MH₂ added (M = Mg, Ca, Ti) and clarify the chemical interactions occurring during hydrogen cycling. Detailed structural investigations reveal that during heating under hydrogen, MH₂ (M = Mg, Ca) reacts with LiNH₂ to form Li₂Mg(NH)₂ and 2CaNH–Ca(NH)₂ solid solution, with simultaneous hydrogen release. Formation of the Li₂NH–CaNH mixture after dehydrogenation of the LiNH₂–LiH with CaH₂ added is proved by XRPD and FTIR, providing a new reversible pathway for hydrogen storage in the Li–Ca–N–H system. Notable improvement in the dehydrogenation temperature and kinetics was observed for LiNH₂–LiH system with CaH₂ and MgH₂ added, without clear effects in the case of TiH₂. The kinetic analysis reveals that dehydrogenation process is diffusion-controlled and the beneficial effect of MgH₂ and CaH₂ is due to the enhancement of Li⁺ mobility.

Copyright © 2015, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Introduction

Hydrogen storage remains one of the most challenging technological barriers to the advancement of hydrogen fuel cell technologies for mobile applications. Although there are a variety of ways to store hydrogen, solid-state hydrogen storage provides improved volumetric energy densities in comparison with compressed gas or liquid hydrogen, with a combination of safe and efficient conditions at moderate pressure and temperatures. Recently, much attention has been focused on complex metal hydrides storage systems,

such as borohydrides and amides [1–11]. In particular, the lithium amide (LiNH₂)-lithium hydride (LiH) system has been proposed as a possible candidate [7], because it offers relatively high gravimetric storage capacity (6.5 wt.% of theoretical value) and reversibility in the hydrogen storage:



However, the temperatures required for the dehydrogenation/rehydrogenation of reaction (1) are still too high for the application of Li–N–H system as commercial hydrogen

* Corresponding author. Instituto Balseiro (UNCuyo), Centro Atómico Bariloche (CNEA) and Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Av. Bustillo 9500, R8402AGP S. C. de Bariloche, Argentina. Tel.: +54 294 4445118; fax: +54 294 4445190.

E-mail address: gennari@cab.cnea.gov.ar (F.C. Gennari).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.05.091>

0360-3199/Copyright © 2015, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.



Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2016, 18, 17997

Effective participation of $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ in the dehydrogenation pathway of the $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-}2\text{LiH}$ composite†

G. Amica,^{*ab} F. Cova,^{ab} P. Arneodo Larochette^{ab} and F. C. Gennari^{ab}

Lithium fast-ion conductors have shown positive effects on the hydrogen storage properties of the Li–Mg–N–H system. In the present work, $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ doped $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-}2\text{LiH}$ was formed by milling the $2\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2\text{-}0.2\text{LiBH}_4$ composite and posterior annealing under hydrogen pressure to reduce the kinetic barrier of the Li–Mg–N–H system. The effect of repetitive dehydrogenation/rehydrogenation cycles on the kinetic and thermodynamic performance was evaluated. The dehydrogenation rate in the doped composite was twice that in the un-doped sample at 200 °C, while hydrogenation was 20 times faster. The activation energy decreases by 9% due to the presence of $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ compared to the un-doped composite, evidencing its catalytic role. The presence of $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ in the composite stabilized the hydrogen storage capacity after successive sorption cycles. Thermodynamic studies revealed a variation in the pressure composition isotherm curves between the first dehydrogenation cycle and the subsequent. The $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ doped composite showed a sloped plateau region at higher equilibrium pressure in regard to the flat plateau of the un-doped composite. Detailed structural investigations revealed the effective influence of $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ in different reactions: the irreversible dehydrogenation in the presence of MgH_2 and the reversible hydrogen release when it reacts with $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{NH})_3$. The role of $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ in improving the dehydrogenation kinetics is associated with the weakening of the N–H bond and the mobile small ion mass transfer enhancement.

Received 28th April 2016,
Accepted 7th June 2016

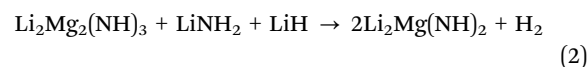
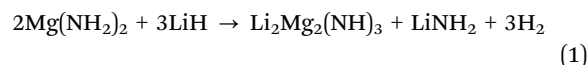
DOI: 10.1039/c6cp02854c

www.rsc.org/pccp

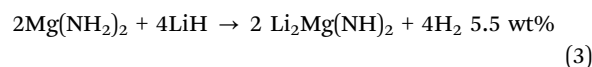
1. Introduction

Hydrogen storage remains one of the most challenging technological barriers to the advance of hydrogen economy.¹ Although there are several hydrogen storing methods, the solid-state provides improved volumetric energy densities in comparison with compressed gas or liquid hydrogen, combined with safe and efficient conditions at moderate pressure and temperature. As none of the known hydrides meet simultaneously the required properties for hydrogen storage applications due to several limitations (such as unfavourable thermodynamics, poor kinetics, inability to rehydrogenate or low reversible hydrogen storage capacity), intensive investigations have been carried out to search for new materials.^{2–20} Recently, complex metal hydride storage systems, such as borohydrides,^{3–5} alanates^{6–8} and amide-hydrides,^{9–20} began to be considered as promising materials for safe and efficient hydrogen storage. Among the studied systems,

the $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-LiH}$ composite has been proved to be a propitious candidate for onboard applications due to its good reversibility, moderate operating temperatures, relatively high hydrogen storage capacity (5.5 wt% H) and suitable ΔH ($\sim 44.1 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$), determining a desorption temperature lower than 100 °C at atmospheric pressure.^{11,13,17–20} Hu *et al.*¹⁸ revealed that the hydrogenation/dehydrogenation pathway of this composite was a two-step reaction which involves the formation and consumption of a ternary imide $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{NH})_3$, according to the following pathway:



In all:



However, due to kinetic constraints, temperatures over 200 °C are required to achieve reasonable desorption rates. Kinetic studies revealed that the rate-limiting step for the dehydrogenation

^a Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) and Centro Atómico Bariloche (CNEA), Av. Bustillo 9500, R8402AGP, S. C. de Bariloche, Río Negro, Argentina. E-mail: guillerminaamica@gmail.com; Fax: +54 294 4445190; Tel: +54 294 4445712

^b Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo, Argentina

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c6cp02854c



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/hydro

Two-controlling mechanisms model for hydrogen desorption in the $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ doped $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2-2\text{LiH}$ system

G. Amica ^{a,b,c}, F. Cova ^{a,b,d,*}, P. Arneodo Larochette ^{a,b,c}, F.C. Gennari ^{a,b,c}

^a Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Av. Bustillo 9500, R8402AGP, S. C. de Bariloche, Río Negro, Argentina

^b Centro Atómico Bariloche (CNEA), Av. Bustillo 9500, R8402AGP, S. C. de Bariloche, Río Negro, Argentina

^c Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo, Argentina

^d Institut Néel, Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), 25 Avenue des Martyrs, 38042, Grenoble, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 September 2016

Received in revised form

10 November 2016

Accepted 10 November 2016

Available online 1 December 2016

Keywords:

Hydrogen storage

Amides

Kinetics

Controlling mechanism

ABSTRACT

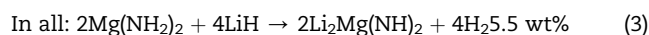
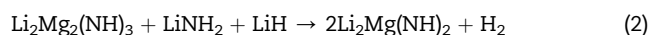
The limiting step of the dehydrogenation process and the desorption kinetic model of the composite $0.7\text{Mg}(\text{NH}_2)_2-1.4\text{LiH}-0.2\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ under different hydrogen back pressures at low temperature (200 °C) were studied in this work. It was determined that a single mechanism model was not able to explain the behavior of the reaction at low and high reacted fractions simultaneously. A combination of two controlling mechanisms, which reproduce accurately the behavior of the system, was proposed. The rate equation deduced involves the contribution of a second grade Avrami model and a 3D diffusion model as a function of pressure and conversion. At low conversions, the limiting step of the reaction is the formation of the products. Once a thin layer of product is formed on the surface, the diffusion through it becomes the new limiting step. With pressure increase, the mechanism change occurs later during desorption due to the higher difficulty in creating nucleation points on a surface exposed to a higher concentration of hydrogen.

© 2016 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Introduction

Solid-state hydrogen storage for mobile applications is a safe and efficient method which provides improved volumetric energy densities at moderate pressures and temperatures. Among the complex metal hydrides storage systems intensively explored in the past years, the $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2-\text{LiH}$ composite has attractive features for onboard utilization owing to its good reversibility, moderate operating temperatures, 5.5 wt% hydrogen content, and suitable ΔH ($\sim 44.1 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$), determining a desorption temperature lower than 100 °C at

atmospheric pressure [1–6]. The hydrogen sorption reaction was presented by Hu et al. [4], according to the following pathway:



* Corresponding author. Institut Néel, Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), 25 Avenue des Martyrs, 38042, Grenoble, France.

E-mail address: federico.cova@neel.cnrs.fr (F. Cova).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.079>

0360-3199/© 2016 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.



Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2017, **19**, 32047

Clarifying the dehydrogenation pathway of catalysed $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4\text{-LiH}$ composites†

G. Amica,^a E. C. E. Rönnebro,^b P. Arneodo Larochette^a and F. C. Gennari^a

The effect of different metal oxides (Co_3O_4 and NiO) on the dehydrogenation reaction pathways of the $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4\text{-LiH}$ composite was investigated. The additives were reduced to metallic species *i.e.* Co and Ni which act as catalysts by breaking the B–H bonds in the Li–B–N–H compounds. The onset decomposition temperature was lowered by 32 °C for the Ni-catalysed sample, which released 8.8 wt% hydrogen below 275 °C. It was demonstrated that the decomposition of the doped composite followed a mechanism *via* LiNH_2 and Li_3BN_2 formation as the end product with a strong reduction of NH_3 emission. The sample could be partially re-hydrogenated (~1.5 wt%) due to lithium imide/amide transformation. To understand the role of LiH, $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4\text{-LiH-NiO}$ and $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4\text{-NiO}$ composites were compared. The absence of LiH as a reactant forced the system to follow another path, which involved the formation of an intermediate phase of composition $\text{Li}_3\text{BN}_2\text{H}_2$ at the early stages of dehydrogenation and the end products LiNH_2 and monoclinic Li_3BN_2 . We provided evidence for the interaction between NiO and LiNH_2 during heating and proposed that the presence of Li facilitates a NH_x -rich environment and the Ni catalyst mediates the electron transfer to promote NH_x coupling.

Received 18th July 2017,
Accepted 15th November 2017

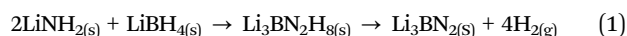
DOI: 10.1039/c7cp04848c

rsc.li/pccp

1. Introduction

Reversible and safe hydrogen storage systems with a high hydrogen capacity of >10 wt% and propitious sorption kinetics and thermodynamics remain a challenge for the development of onboard vehicle applications.^{1,2} Due to the high hydrogen content, much attention has been focused on different combinations of amides and borohydrides.^{3–12} On one hand, LiBH_4 is a complex hydride known as one of the highest energy density compounds as it contains 18 wt% hydrogen. However, high dehydrogenation temperatures (~500 °C), as well as the evolution of toxic diborane during decomposition, inhibits its utilization as a storage medium.¹³ On the other hand, although LiNH_2 combined with LiH forms an interesting system which reversibly can store 6.5 wt% hydrogen, the temperatures required for dehydrogenation and rehydrogenation are high for on-board applications.¹²

The synthesis of a new quaternary hydride by mixing LiNH_2 and LiBH_4 in a 2 : 1 molar ratio, as presented in reaction (1), was first reported in 2005 by Pinkerton *et al.*¹⁴

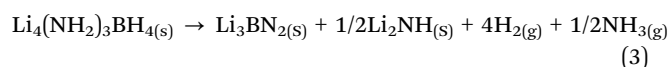
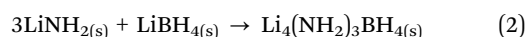


^a Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, CONICET – Instituto Balseiro (UNCuyo and CNEA), Centro Atómico Bariloche (CNEA), R8402AGP,

S. C. de Bariloche, Río Negro, Argentina. E-mail: guillerminaamica@gmail.com
^b Pacific Northwest National Laboratory, 902 Battelle Boulevard, Richland, WA 99352, USA

† Electronic supplementary information (ESI) available: Fig. S1–S7. See DOI: 10.1039/c7cp04848c

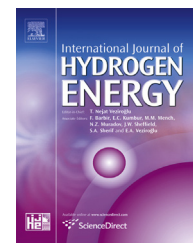
This reaction was performed by either ball milling or by heating the mixed powders above 95 °C. They revealed that $\text{Li}_3\text{BN}_2\text{H}_8$ melted at ~190 °C and released 10 wt% hydrogen above ~250 °C with a small amount of ammonia (2–3 mol% of the generated gas), which was distinctly superior to the individual constituents alone under the same conditions. This new compound with the approximate composition of $\text{Li}_3\text{BN}_2\text{H}_8$ could be considered as an appropriate candidate for hydrogen storage applications. Later, *in situ* X-ray diffraction revealed that the single phase $\text{Li}_3\text{BN}_2\text{H}_8$ was in the non-equilibrium state thus decomposing into a LiNH_2 enriched α phase with a composition close to $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ and also a β -phase Li_2BNH_6 .^{15,16} The main reason for this is that the samples of 2 : 1 ratios that were considered to have good hydrogen sorption properties were actually no longer $\text{Li}_3\text{BN}_2\text{H}_8$ single phase materials. Its true equilibrium state has a body-centered cubic structure $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ and this is the phase that is worth studying. This compound was synthesized from a 3 : 1 molar ratio as shown in reaction (2) and 8 wt% hydrogen was released by reaction (3):¹⁷



Unfortunately, in this case NH_3 emission was higher (12 mol%) and, as reactions (1) and (3) are exothermic, they are not easily reversible. These materials are also known to be used as lithium fast-ion conductors and have a positive effect on hydrogen uptake

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ijhydene

Interaction between $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ and CO: Effect on the hydrogen storage behavior of the $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ doped $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ composite

N.S. Gamba ^{a,*}, G. Amica ^{a,b}, P. Arneodo Larochette ^{a,b}, F.C. Gennari ^{a,b}

^a Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) and Centro Atómico Bariloche (CNEA), Av. Bustillo 9500, R8402AGP, S.C. de Bariloche, Río Negro, Argentina

^b Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo, Argentina

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 September 2016

Received in revised form

16 November 2016

Accepted 18 November 2016

Available online 9 December 2016

Keywords:

Hydrogen purification

Hydrides

Amides

Carbon monoxide

Cyanamide

ABSTRACT

Metal hydrides have been studied as a promising solution for the hydrogen recovery from gas mixtures of industrial processes. However, scarce information is available about the behavior of amides as hydrogen purification material. In this work, the tolerance against CO, hydrogen sorption kinetics and the thermodynamics of the $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ doped $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ composite after repetitive dehydrogenation and rehydrogenation cycles with 0.1 mol% of CO-H_2 mixture were investigated. A progressive degradation of the hydrogen storage capacity of the material and an improvement in the dehydrogenation rate (50%) was observed for the composite after 20 cycles of the CO containing gas mixture. The formation of Li_2CN_2 and MgO , which are the main responsible for the deterioration of the hydrogen storage properties, was confirmed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray powder diffraction (XRPD). For the first time, the reaction between pure CO and the dehydrogenated product $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ was demonstrated. This reaction is fast and produces mainly Li_2CN_2 and MgO as solid products. When a high CO pressure was diluted with H_2 (mol ratio 1:8), the reactivity of $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ with CO was notably reduced and mainly MgO formation was detected. No clear reaction of CO with $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ was detected by FTIR, XRPD and volumetric measurements. Evaluation of the reactivity of CO with $\text{LiNH}_2\text{-LiH}$, $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ and LiBH_4 systems provides the following decreasing ranking of reactivity: $[\text{NH}]^{2-} > [\text{NH}_2]^- > [\text{BH}_4]^-$.

© 2016 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Introduction

Different processes are used to produce hydrogen, such as steam reforming from hydrocarbons, partial oxidation of methane and coal gasification among others. Unfortunately,

the hydrogen obtained is usually accompanied by other gases, such as O_2 , H_2O , H_2S , CO_2 and CO. Thus, an intermediate step is generally required for its separation and purification in order to obtain high purity hydrogen, both for its storage as well as for its usage in different applications. Within the available options, metal hydrides can be used for hydrogen

* Corresponding author. Fax: +54 294 4445190.

E-mail address: gamba.nadia@gmail.com (N.S. Gamba).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.136>

0360-3199/© 2016 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Improvements in the hydrogen storage properties of the Mg(NH₂)₂-LiH composite by KOH addition

Received 00th January 20xx,
Accepted 00th January 20xx

G. Amica^{*a,b}, S. Enzo^c, P. Arneodo Larochette^{a,b}, F. C. Gennari^{a,b}

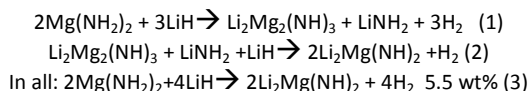
DOI: 10.1039/x0xx00000x

www.rsc.org/

Potassium-containing compounds, such as KH, KOH, KNH₂ and different potassium halides, have shown positive effects on the dehydrogenation properties of the Li-Mg-N-H system. However, it is still discussed whether the K-compounds modify the thermodynamics of the system or if they have only a catalytic effect. In this work the impact of the addition of two K-containing compounds (0.08 mol% of KCl and KOH) in the hydrogen storage performance of the Mg(NH₂)₂-LiH composite was studied. The KOH incorporation reduced the dehydrogenation temperature from 197 °C to 154 °C, beginning the process at low temperature (~70 °C). The doped sample was able to reversibly absorb and desorb 4.6 wt% of hydrogen with improved kinetics: dehydrogenation rates were increased four times, whereas absorptions required 20% less time to be completed in comparison to the pristine material. The thermodynamic destabilization of the Mg(NH₂)₂-2LiH composite by the addition of a small amount of KOH was demonstrated by an increment of 30% in the dehydrogenation equilibrium pressure. According to detailed structural investigations, the KH formed by the KOH decomposition through milling and thermal treatment, can replace LiH and react with Mg(NH₂)₂ to produce a mixed potassium-lithium amide (Li₃K(NH₂)₄). The KH role is not limited to catalysis, but rather it is responsible for the thermodynamic destabilization of the Mg(NH₂)₂-LiH composite and it is actively involved in the dehydrogenation process.

1. Introduction

The hydrogen storage in light solid state medium is one of the most important challenges for the development of onboard applications. Since Chen et al. reported that Li₃N could reversibly store 11.4 wt% of hydrogen,¹ solid-state metal-N-H systems have been widely investigated and they have been considered as promising materials for safe and efficient hydrogen storage.²⁻¹⁴ Among them, the Mg(NH₂)₂-LiH composite became one of the most attractive ones as approximately 5.5 wt% can be stored reversibly and its suitable thermodynamic parameters determine a desorption temperature lower than 100 °C at atmospheric pressure.^{3,5} The hydrogen sorption pathway of this composite was proved to be a two-step reaction.¹⁵



However, due to its significant kinetic barrier, reasonable desorption rates are only achieved at temperatures over 200 °C.

The system kinetics could not be improved by the introduction of conventional catalysts, such as Ti, Fe, Co, Ni, Pd, Pt, and/or their chlorides. This is due to their lack of effectiveness in getting involved in the interfacial reactions and/or mass transport owing to poor solubility in amide, imide, or hydride.¹⁶ Several factors such as atomic or ionic size, crystal structure, electronegativity and valence are important to determine the participation of the additive. Through partial replacement of LiH by KH, the set-off temperature for the potassium-modified system was remarkably reduced and ammonia emission was hardly detectable up to 200 °C.¹⁶ Then, introducing an alkali metal dopant like potassium could be a strategy to enhance the dehydrogenation of the Mg(NH₂)₂-LiH composite. As potassium can diffuse into the amide phase and combine with nitrogen, it was expected that the Li-N-H bonds in the amide and imide respectively were weakened. Moreover, there was evidence that potassium could form different ternary amides with magnesium or lithium.¹⁷⁻²³

Since that moment, many investigations have been focused on the use of potassium-containing compounds to modify the Mg(NH₂)₂-LiH composite. The incorporation of KH, KOH, KNH₂ and different potassium halides allowed to reduce the desorption temperature and to improve the reactions rates without deterioration of the storage capacity. However, as there are large differences in the proposed reaction mechanisms, the discussion about the role of these additives is still open. Moreover, there are some strong differences regarding whether the K-compounds modify the thermodynamics of the system or if its effect is only catalytic. In general, the participation of K-containing mixed amides or imides such as Li₃K(NH₂)₄, K₂Mg(NH₂)₄ or KMg(NH)(NH₂) in the reaction pathway was associated with the thermodynamic modification of

^a Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) and Centro Atómico Bariloche (CNEA), Av. Bustillo 9500, R8402AGP, S. C. de Bariloche, Rio Negro, Argentina. E-mail: guillerminaamica@gmail.com; Fax: +54294 4445190; Tel: +54294 4445712.

^b Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo, Argentina.

^c Department of Chemistry and Pharmacy, University of Sassari, INSTM, Via Vienna 2, Sassari, Italy.

Electronic Supplementary Information (ESI) available: See DOI: 10.1039/x0xx00000x