

# ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO EN MATERIALES BASE Mg CON LA ADICIÓN DE PEQUEÑAS CANTIDADES DE LiBH<sub>4</sub> Y HALUROS DE Fe (FeF<sub>3</sub> Y FeCl<sub>3</sub>)

## HYDROGEN STORAGE IN Mg BASED MATERIALS DOPPED WITH TINY AMOUNTS OF LiBH<sub>4</sub> AND Fe HALIDES (FeF<sub>3</sub> Y FeCl<sub>3</sub>)

J.A. Puzskiel <sup>a,\*</sup>, P. Arneodo Larochette <sup>a</sup> y F. C. Gennari <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y Centro Atómico Bariloche - Av. Bustillo 9500, R8402AGP, S. C. de Bariloche - Río Negro – Argentina

\*jpuzskiel@cab.cnea.gov

Recibido: 19/12/12 - Aprobado: 09/08/13

La elevada estabilidad termodinámica del MgH<sub>2</sub> ( $\Delta H = 74$  kJ/mol H<sub>2</sub>) resulta en una temperatura de liberación de hidrógeno de  $\sim 300$  °C a 1 atm. Las restricciones cinéticas que se dan durante el proceso de deshidruración del MgH<sub>2</sub> causan que la temperatura de desorción sea aún más elevada y que los tiempos requeridos para la desorción sean largos. En el presente trabajo se estudian materiales en base Mg con el agregado de LiBH<sub>4</sub>, FeF<sub>3</sub> y FeCl<sub>3</sub>. La adición de pequeñas cantidades de LiBH<sub>4</sub> al Mg durante el proceso de molienda mecánica (MM) posibilita reducir notablemente los tamaños de aglomerados de Mg y también genera pequeños orificios que mejoran la difusión del hidrógeno durante el proceso de hidruración. Esto permite alcanzar mayores capacidades de almacenamiento de hidrógeno sin modificar las propiedades termodinámicas del sistema Mg-H. Sin embargo, la liberación de hidrógeno a temperaturas relativamente bajas ( $\leq 300$  °C) es lenta. Es por ello que se intenta mejorar las características cinéticas de un material compuesto por Mg y pequeñas cantidades de LiBH<sub>4</sub> mediante la adición de FeF<sub>3</sub> y FeCl<sub>3</sub> durante el proceso de molienda y durante la absorción – desorción de hidrógeno formando FeB. Adicionalmente, a partir de los resultados experimentales se infiere que la formación “in-situ” del MgH<sub>2</sub> durante la MM, permite la reducción adicional de los tamaños de aglomerados de Mg a valores entre 5 – 50  $\mu$ m en el caso de un material compuesto por 85mol%Mg–10mol%LiBH<sub>4</sub>–5mol%FeCl<sub>3</sub>. Esta reducción de tamaños adicional junto con la dispersión de FeB, el cual podría tener propiedades catalíticas, reduce la energía de activación para la liberación de hidrógeno en  $\sim 20$  kJ/mol H<sub>2</sub> respecto del 90mol%Mg–10mol%LiBH<sub>4</sub>. Esto resulta en cinéticas de desorción más veloces con capacidades de almacenamiento de hidrógeno reversibles de  $\sim 5$  % p/p a 275 °C. Los dos haluros de Fe reaccionan con el LiBH<sub>4</sub>.

*Palabras Claves:* Almacenamiento, hidrógeno, molienda, magnesio, boruro.

The high thermodynamic stability of MgH<sub>2</sub> results in a hydrogen release temperature of 300 °C at 1 atm. Due to kinetic constraints the dehydriding temperatures of MgH<sub>2</sub> in dynamic conditions are even higher. Moreover, long dehydriding times are required. In this work, materials composed of Mg plus tiny amounts of LiBH<sub>4</sub> doped with FeF<sub>3</sub> and FeCl<sub>3</sub> are studied. The addition of tiny amounts of LiBH<sub>4</sub> to Mg during the milling process noticeably modifies size and morphology of the Mg agglomerates. On one hand, the sizes of Mg agglomerates are markedly reduced. On the other hand, pits and cracks, which enhance hydrogen diffusion during hydriding, are generated upon the Mg agglomerates. These structural changes give rise to larger hydrogen capacities without modifying the thermodynamic behavior of the Mg-H system. However, the hydrogen release at low temperatures ( $\leq 300$  °C) is still slow. Thus, it is proposed the FeF<sub>3</sub> and FeCl<sub>3</sub> doping in order to improve the kinetic behavior of the Mg + tiny amounts of LiBH<sub>4</sub> material. Throughout the milling and hydrogen sorption processes Fe halides react with LiBH<sub>4</sub> to form FeB species. Experimental results suggest that the in-situ formation of MgH<sub>2</sub> during milling allows the further Mg agglomerate size reduction between 5 and 50  $\mu$ m for the 85mol%Mg–10mol%LiBH<sub>4</sub>–5mol%FeCl<sub>3</sub> material. The additional Mg agglomerate reduction along with the FeB dispersion, which might have catalytic properties, reduce the activation energy for hydrogen release about 20 kJ/mol H<sub>2</sub> in comparison with 90mol%Mg–10mol%LiBH<sub>4</sub>. This leads to faster hydrogen desorption rate and reversible hydrogen capacities of about 5 wt. % at 275 °C.

*Key Words:* Storage, hydrogen, milling, magnesium, boride.

### I. INTRODUCCIÓN

Varias investigaciones mostraron que las capacidades de almacenamiento de hidrógeno y las propiedades cinéticas del Mg pueden ser mejoradas a través de diferentes estrategias [1–18]. En una primera instancia se utilizó la preparación de hidruros

nanocristalinos mediante la molienda mecánica de alta energía y/o el agregado de catalizadores tales como haluros de metales de transición [1–3, 9–18]. Luego, se idearon nuevos sistemas hidruros basados en mezclas de MgH<sub>2</sub> y distintos hidruros complejos de elementos livianos, principalmente LiBH<sub>4</sub> [4–10]. El LiBH<sub>4</sub> posee un elevado contenido de hidrógeno de 18,3 % p/p; sin

embargo libera completamente su contenido de hidrógeno a temperaturas superiores a 630 °C [19].

Johnson y colaboradores [6] mostraron que las propiedades cinéticas de absorción de hidrógeno del Mg a 300 °C pueden ser optimizadas por medio de su combinación con pequeñas cantidades de LiBH<sub>4</sub>. A su vez, Mao y colaboradores [7] obtuvieron mejores propiedades para el almacenamiento de hidrógeno (elevadas capacidades de 6,7 % p/p a 250 °C en 60 minutos y 5,78 % p/p a 200 °C en 100 minutos) que para el MgH<sub>2</sub> puro, con una mezcla estequiométrica de 4Mg–LiBH<sub>4</sub> preparada por molienda mecánica reactiva (MMR) con una atmósfera de hidrógeno de 3 MPa. El análisis microestructural, morfológico y térmico de un material compuesto por Mg+10%molLiBH<sub>4</sub> sometido a la molienda mecánica (MM) en atmósfera de argón evidenció que se obtiene una mezcla física de sus componentes. El LiBH<sub>4</sub> facilita la MM causando un apreciable refinamiento microestructural (distribución de tamaños de aglomerados de Mg de 10 a 170 μm y tamaños de grano de Mg de 20 nm) y un considerable cambio en la morfología de los aglomerados de Mg: superficies no uniformes con grietas y hoyos. A su vez, el agregado de pequeñas cantidades de LiBH<sub>4</sub> al Mg no modifica el comportamiento termodinámico del sistema hidruro Mg–H [9, 10]. A partir del estudio de las propiedades cinéticas, se mostró que la adición de LiBH<sub>4</sub> al Mg por MM no tiene un efecto catalítico en la liberación de hidrógeno del MgH<sub>2</sub> [10].

Por otro lado, se observó que los haluros de metales de transición reducen la temperatura de desorción del MgH<sub>2</sub> y aceleran su velocidad de liberación de hidrógeno [11–19]. Deledda y colaboradores [12] mostraron para un material compuesto por MgH<sub>2</sub>+5mol%FeF<sub>3</sub> que la temperatura de descomposición del MgH<sub>2</sub> fue reducida a 230 °C y que los tiempos para la liberación de hidrógeno fueron de tan sólo 500 segundos a 300 °C. A su vez, Yavari y colaboradores [13], trabajaron con MgH<sub>2</sub>+3mol%FeF<sub>3</sub> y también lograron temperaturas de liberación de hidrógeno reducidas de 250 °C y rápidas cinéticas de desorción (liberación completa de hidrógeno en 200 segundos a 300 °C). Estos efectos fueron atribuidos a las propiedades catalíticas de una superficie altamente reactiva al hidrógeno compuesta por MgF<sub>2</sub> y a las nanopartículas de Fe formadas por la interacción entre el MgH<sub>2</sub> y el FeF<sub>3</sub> [13, 14]. En otros trabajos [15–18], se evaluaron los efectos catalíticos de varios haluros de metales de transición, como por ejemplo FeF<sub>2</sub>, NiF<sub>2</sub>, TiF<sub>3</sub>, NbF<sub>5</sub>, VF<sub>4</sub>, ZrF<sub>4</sub> y CrF<sub>2</sub>, sobre las propiedades cinéticas del MgH<sub>2</sub>. Se encontró que los haluros de Ti, V y Nb son catalizadores más efectivos que los haluros de Fe, Zr y Cr. Adicionalmente, Ma y colaboradores [19] investigaron las diferencias entre los efectos catalíticos del TiF<sub>3</sub> y el TiCl<sub>3</sub> sobre el MgH<sub>2</sub> y notaron que el fluoruro es más efectivo que el cloruro. En base a los resultados experimentales, infirieron que el fluoruro y el cloruro interaccionan con el Mg de modo muy distinto. El cloruro reacciona con el Mg formando compuestos estables como el MgCl<sub>2</sub>. En cambio, la

interacción con fluoruro resulta en especies catalíticamente activas constituidas por Mg–F y Ti–F–Mg. La presencia de estas especies que contienen al anión fluoruro sería la responsable de las mejoradas propiedades cinéticas observadas [19].

Los haluros de metales de transición también provocan efectos desestabilizadores sobre el LiBH<sub>4</sub> [21–24]. Mediante el agregado de haluros como por ejemplo TiCl<sub>3</sub>, TiF<sub>3</sub> y MnCl<sub>2</sub> al LiBH<sub>4</sub> es posible reducir su temperatura de descomposición de manera considerable, hasta los 150 °C [21–24].

Teniendo en cuenta que la adición de haluros causa considerables reducciones en las temperaturas de descomposición del MgH<sub>2</sub> y del LiBH<sub>4</sub> [11–24], en el presente trabajo se pretende mejorar las propiedades para la liberación de hidrógeno del material Mg+LiBH<sub>4</sub> por medio del agregado de FeF<sub>3</sub> y FeCl<sub>3</sub>. Para tal fin, se prepararon materiales compuestos por distintas relaciones estequiométricas de Mg–LiBH<sub>4</sub> y Fe, FeF<sub>3</sub> y FeCl<sub>3</sub> como aditivos. Se investigó la influencia de los haluros sobre la microestructura, morfología, capacidades de almacenamiento de hidrógeno y propiedades cinéticas del sistema hidruro Mg–H. Para ello, se utilizaron diversas técnicas de caracterización de materiales. Además, se realizaron cálculos en condiciones de equilibrio para estudiar las posibles interacciones que ocurren en los sistemas formadores de hidruros durante el proceso de preparación mediante la MM, procesos de hidruración y deshidruración.

## II. MÉTODOS

Se prepararon materiales constituidos por mezclas con las siguientes proporciones estequiométricas (expresadas en % mol): 90Mg–10LiBH<sub>4</sub>, 60Mg–40LiBH<sub>4</sub>, 85Mg–10LiBH<sub>4</sub>–5Fe, 50Mg–40LiBH<sub>4</sub>–10Fe, 85Mg–10LiBH<sub>4</sub>–5FeF<sub>3</sub>, 50Mg–40LiBH<sub>4</sub>–10FeF<sub>3</sub>, 85Mg–10LiBH<sub>4</sub>–5FeCl<sub>3</sub> y 40Mg–40LiBH<sub>4</sub>–20FeCl<sub>3</sub> por medio de la MM en atmósfera de argón en un molino Fritsch Pulverisette P6 de energía intermedia. Se emplearon los siguientes materiales de partida: Mg (Riedel – de Haën, 99,9 %, tamizado – distribución de tamaños de aglomerados de 130 – 260 μm), LiBH<sub>4</sub> (Sigma Aldrich, ≥ 90 %, polvo), Fe (Sigma Aldrich, 99,9 %, tamizado – distribución de tamaños de aglomerados de 40 – 130 μm), FeF<sub>3</sub> (Sigma Aldrich, > 98 %, polvo) y FeCl<sub>3</sub> (Merck, > 98 %, polvo). Las condiciones de preparación fueron: 2,3 – 2,6 g de masa de material, cámara de molienda de acero inoxidable de 80 cm<sup>3</sup> con boca de carga/descarga de gases, relación masa bola a polvo de 40:1, velocidad del disco del molino de 400 rpm y tiempo de MM de 10 horas.

Los materiales luego del proceso de MM, hidruración y deshidruración fueron caracterizados mediante las siguientes técnicas: difracción de rayos X (XRD – equipo Phillips PW 1710/01 Instruments con radiación de Cu K $\alpha$ ,  $\lambda$ : 1,54 Å, monocromador de grafito, 30 mA y 40 kV), microscopía electrónica de barrido (SEM – equipo Philips Electronic Instruments 515 y DSM 962 Zeiss), calorimetría diferencial de barrido (DSC – equipo TA Instruments 2910

Calorimeter), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR – equipo Bruker – Equinox 55 con detectores DTGS), distribución de tamaños de partículas/aglomerados (PSD – equipo Mastersizer Micro MAF 5000) y la técnica volumétrica (equipo tipo Sieverts modificado [25]).

A partir de los difractogramas obtenidos de los análisis de los materiales por XRD, se calcularon los tamaños de granos del Mg y  $MgH_2$  por medio del método de Scherrer [26]. Por otro lado, a partir de las curvas de DSC realizadas a 1, 2, 5, 15 y 25 °C/min con flujo de argón de 122  $cm^3/min$  se obtuvieron las energías de activación de desorción de los materiales por medio del método de Kissinger [27]. En el equipo tipo Sieverts modificado se evaluaron las velocidades de absorción y desorción de hidrógeno a 275 °C y 2,5 MPa y 0,02 MPa, respectivamente. Se empleó en todos los casos una masa de 100 mg para minimizar los efectos fluidodinámicos y de transferencia de energía sobre el comportamiento cinético. Todas las mediciones fueron realizadas luego de estabilizar las muestras mediante sucesivos ciclos de absorción – desorción a 350 °C, de modo tal de obtener cinéticas reproducibles.

Para poder estudiar las interacciones que ocurren durante la MM, la desorción de hidrógeno y la subsecuente absorción, se llevaron a cabo cálculos para determinar las composiciones en el equilibrio mediante la utilización del programa HSC Chemistry 6.0 [28]. Estos cálculos permiten determinar las fases finales en el equilibrio en ciertas condiciones de presión y temperatura.

Los materiales de partida, los obtenidos de los procedimientos de preparación y luego de la interacción con hidrógeno fueron manipulados en caja de guantes MBraun Unilab con concentración de oxígeno y humedad < 1 ppm.

## II. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### II.1 Estudio del material 85Mg–10LiBH<sub>4</sub>–5FeF<sub>3</sub>

En esta sección se investiga el efecto del  $FeF_3$  sobre el material Mg–LiBH<sub>4</sub> en distintos estadios: durante y luego de la MM, primera deshidruración, rehidruración y ciclado. Para poder examinar el efecto del fluoruro, se consideraron como referencias los materiales constituidos por 90Mg–10LiBH<sub>4</sub> y 85Mg–10LiBH<sub>4</sub>–5Fe.

En la Fig. 1 se muestran los resultados de las mediciones de XRD (Fig.1 A) y DSC (Fig.1 B) realizados a los materiales 90Mg–10LiBH<sub>4</sub>, 85Mg–10LiBH<sub>4</sub>–5Fe y 85Mg–10LiBH<sub>4</sub>–5FeF<sub>3</sub>. Al observar el difractograma del material 85Mg–10LiBH<sub>4</sub>–5FeF<sub>3</sub> luego de la MM (Fig. 1 A – difractograma (c)), no se detectan reflexiones correspondientes al LiBH<sub>4</sub> y se nota la presencia de un pico muy tenue correspondiente a la presencia de  $MgH_2$  (verificado por medio de resultados obtenidos de XRD de sincrotrón [10]). El tamaño de grano del Mg para el material 85Mg–10LiBH<sub>4</sub>–5FeF<sub>3</sub> es de 20 nm, al igual que para el 90Mg–10LiBH<sub>4</sub> y 85Mg–10LiBH<sub>4</sub>–5Fe.

El análisis térmico del material 85Mg–10LiBH<sub>4</sub>–5FeF<sub>3</sub> (Fig. 1 B – Curva (d)), exhibe un comportamiento muy distinto a las curvas de los otros materiales (Fig. 1 B – Curvas (a), (b) y (c)). En estas últimas sólo se detectan los eventos endotérmicos correspondientes a la transición de fase del LiBH<sub>4</sub> de ortorrómbico a hexagonal (105 – 120 °C) y su fusión (270 – 280 °C) [29, 30]. En cambio, la curva de DSC del 85Mg–10LiBH<sub>4</sub>–5FeF<sub>3</sub> muestra un evento exotérmico entre los 90 y 150 °C y otro evento endotérmico entre 250 y 340 °C, el cual comprende un rango de temperaturas más amplio que el correspondiente a la fusión del LiBH<sub>4</sub>. Además, se evidencia que este último pico presenta una temperatura máxima de 280 °C y luego exhibe una irregularidad a los 310 °C. Esto sugiere que dos procesos térmicos se encuentran superpuestos dentro del mismo pico.

Los resultados obtenidos por XRD (Fig.1 A) indican que durante la MM la energía impartida por el medio de molienda es suficiente como para que existan interacciones de modo tal de formar compuestos, como el  $MgH_2$ . El comportamiento observado en el posterior calentamiento (Fig.1 B - DSC) pone en evidencia que algunas de las interacciones se dan entre el LiBH<sub>4</sub> y el  $FeF_3$ , pues tanto la transición de fase como la fusión del LiBH<sub>4</sub> se ven alteradas.

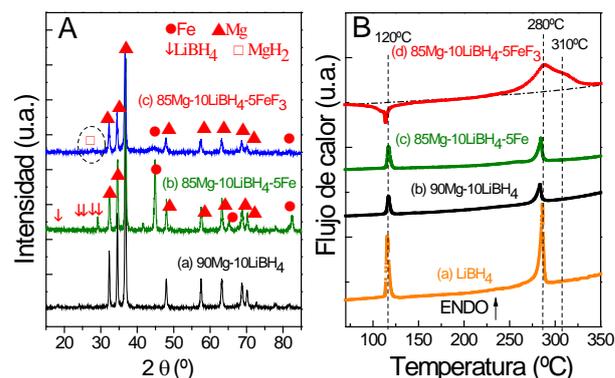


Figura 1. Caracterización por XRD y DSC de los materiales luego de la MM. A – XRD de los materiales (a) 90Mg–10LiBH<sub>4</sub>, (b) 85Mg–10LiBH<sub>4</sub>–5Fe y (c) 85Mg–10LiBH<sub>4</sub>–5FeF<sub>3</sub>. B – Curvas de DSC de (a) LiBH<sub>4</sub> de partida, (b) 90Mg–10LiBH<sub>4</sub>, (c) 85Mg–10LiBH<sub>4</sub>–5Fe y (d) Mg–10LiBH<sub>4</sub>–5FeF<sub>3</sub> (rampa de 5 °C/min y con un flujo de 122  $cm^3/min$  de Ar).

Luego de someter al material 85Mg–10LiBH<sub>4</sub>–5FeF<sub>3</sub> a sucesivos ciclos de absorción–desorción, se realizaron análisis por XRD. En la Fig.2 se muestran los XRD luego de deshidrurar la muestra a 350 °C y 20 kPa (Fig.2 – difractograma (a)), luego de la absorción de hidrógeno a 350 °C y 2,5 MPa (Fig.2 – difractograma (b)) y a modo comparativo luego de la MM (Fig.2 – difractograma (c)). En el difractograma luego de la desorción (Fig.2 – difractograma (a)), se observa la presencia de fases de carácter irreversible como el LiF y  $MgF_2$ . Las reflexiones de LiF aparecen en el material hidrurado (Fig.2 – difractograma (b)), pero no las correspondientes al  $MgF_2$ . Este hecho se puede atribuir

a que los picos tenues de  $MgF_2$  se encuentran cercanos a los del  $MgH_2$  que son más intensos. El tamaño de grano del  $MgH_2$  se encuentra en los 30 nm.

En base a los resultados obtenidos por XRD y DSC, es posible interpretar cuáles son las interacciones que se dan entre los componentes del material  $85Mg-10LiBH_4-5FeF_3$  durante el proceso de MM y posterior calentamiento.

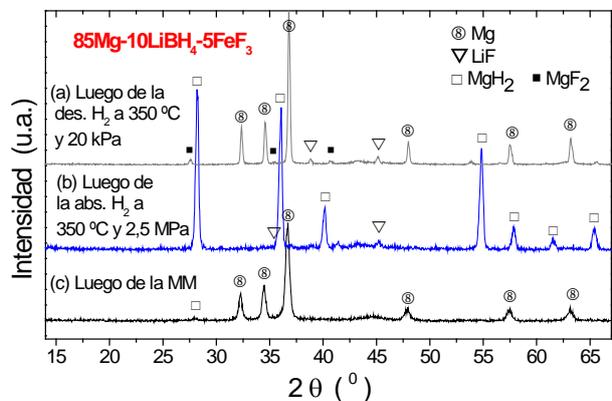
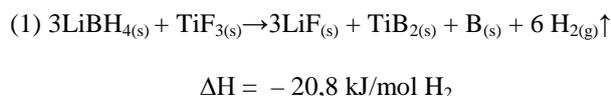


Figura 2. Caracterización por XRD del material  $85Mg-10LiBH_4-5FeF_3$ : (a) – deshidurado a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  y  $0,02\text{ MPa}$ , (b) – hidrudado a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  y  $2,5\text{ MPa}$  y (c) – luego de la MM.

En el caso de la MM, se infiere que el  $LiBH_4$  y el  $Mg$  se reaccionan parcialmente con el  $FeF_3$  formando  $LiF$  y  $MgF_2$ . La pequeña cantidad de hidrógeno liberado reacciona con el  $Mg$  libre para dar  $MgH_2$ , detectado por XRD (Fig.1 A – difractograma (c)). El hecho de no haber encontrado reflexiones pertenecientes al  $LiBH_4$  (Fig.1 – difractograma (c)), podría deberse a su escasa cantidad remanente después de haber reaccionado, a su carácter amorfo o a la formación de la fase  $LiBH_{4-y}F_y$  de carácter amorfo [24, 31–33]. Reflexiones pertenecientes al  $LiF$ , el cual se podría haber formado durante la MM, no son observadas (Fig.1 – difractograma (c)).

El comportamiento térmico del material  $85Mg-10LiBH_4-5FeF_3$  luego de la MM (Fig.1 B – Curva (d)), es posible correlacionarlo con los resultados obtenidos por XRD. El primer pico exotérmico se puede atribuir a la descomposición de una proporción de  $LiBH_4$ . En el rango de temperaturas donde el  $LiBH_4$  transiciona de fase, éste reacciona a su vez con el  $FeF_3$  para formar  $LiF$ . Este primer pico exotérmico se encuentra en el rango de temperaturas entre  $90$  y  $150\text{ }^\circ\text{C}$  (Fig.1 B – Curva (d)). Por lo tanto, dicho evento exotérmico podría estar asociado a la formación conjunta de  $LiF$  y  $MgF_2$ . Zhang y colaboradores [34] observaron un evento exotérmico similar para un material compuesto por  $LiBH_4-20\text{ } \%$  p/p  $SiO_2-30\text{ } \%$  p/p  $TiF_3$  y lo asociaron con la siguiente reacción exotérmica:



La reacción (1) no sólo muestra la formación de  $LiF$ , sino también la especie  $TiB_2$ . Es por ello que no se

descarta que se forme boruro de  $Fe$  durante las mencionadas interacciones.

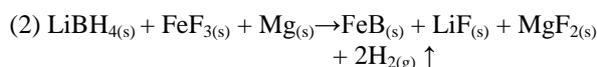
En la composición  $85Mg-10LiBH_4-5FeF_3$ , la cantidad de  $LiBH_4$  es mayor a la de  $FeF_3$  y por ello luego del primer evento térmico aún se tiene  $LiBH_4$  remanente. Por lo tanto, el segundo evento térmico observado (Fig.1 B – Curva (d)) está asociado a la fusión del  $LiBH_4$  y dada la forma del pico, se infiere que existe otro proceso superpuesto. La temperatura correspondiente al del máximo evento térmico de  $280\text{ }^\circ\text{C}$  (Fig.1 B – Curva (d)) se corresponde con la de la fusión del  $LiBH_4$ . Es importante notar que la temperatura de comienzo de este segundo evento térmico es más baja que la correspondiente a las fusiones del  $LiBH_4$  contenido en los otros materiales (Fig.1 B – Curvas (a), (b) y (c)). Au y colaboradores [35] observaron que la temperatura de fusión del  $LiBH_4$  es modificada por la presencia de haluros. El ión  $F^-$  es capaz de sustituir hidrógenos en la estructura del  $LiBH_4$  formando la fase  $LiBH_{4-y}F_y$ , la cual podría ser la responsable de la temperatura de la reducida temperatura de fusión observada (Fig.1 B – Curva (d)) [32]. Sin embargo, para el caso aquí analizado, el efecto observado podría venir dado por la presencia de  $LiF$  y  $MgF_2$ .

El segundo pico, correspondiente a la curva de DSC del  $85Mg-10LiBH_4-5FeF_3$  después de la MM (Fig.1 B – Curva (d)), exhibe una irregularidad a  $310\text{ }^\circ\text{C}$ , luego del máximo asociado a la fusión del  $LiBH_4$ . Este evento endotérmico (Fig.1 B – Curva (d)) comprendido entre  $250$  y  $350\text{ }^\circ\text{C}$  se encuentra asociado con la fusión del  $LiBH_4$  modificada por la presencia de  $LiF$  y  $MgF_2$  y con la descomposición del  $MgH_2$  formado durante el proceso de MM. Mediciones por XRD in-situ (no mostradas) verifican el análisis aquí expuesto. En esta medición de XRD in-situ se pueden observar claramente reflexiones correspondientes a las fases  $LiF$  y  $MgF_2$  [10].

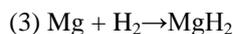
La información obtenida por medio de los experimentos realizados permitió inferir los tipos de interacciones entre el  $Mg$ ,  $LiBH_4$  y  $FeF_3$ , que ocurren en los procesos de MM, calentamiento e interacción con hidrógeno. Sin embargo, para poder dilucidar las reacciones que suceden durante los mencionados procesos es necesario disponer de más información acerca de todas las especies que se forman. Por ejemplo, se observó que el  $Fe$  proveniente del  $FeF_3$  no se detectó por XRD y por lo tanto no está claro el mecanismo de interacción. Es por ello que se llevaron a cabo cálculos para condiciones de equilibrio mediante la utilización del programa HSC Chemistry 6.0 [28]. Para efectuar los cálculos se trabajó con dos composiciones del material:  $85Mg-10LiBH_4-5FeF_3$  y  $50Mg-40LiBH_4-10FeF_3$ . A su vez, se utilizaron las características de la fase sólida del  $LiBH_4$ , pues no se disponían de datos de la fase líquida. También, se tuvo en cuenta la posibilidad de la formación de diborano,  $B_2H_{6(g)}$ , el cual podría provenir de la descomposición del  $LiBH_4$  en presencia de aditivos como los haluros [36]. Para el caso de las condiciones de MM, se realizaron cálculos a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  y

0,1 MPa de Ar. Luego, teniendo en cuenta las composiciones obtenidas del cálculo anterior (MM), se llevó a cabo un cálculo simulando una rampa de temperatura desde 25 a 350 °C y 0,1 MPa de Ar (desorción). Por último y partiendo de las composiciones obtenidas luego del cálculo de desorción, se realizó otro cálculo a 350 °C y 5,0 MPa de hidrógeno. La secuencia descrita se llevó a cabo de dicho modo para poder recrear las condiciones en las cuales se trabajó con el material. Es decir, primero el proceso de MM, luego la rampa de desorción hasta 350 °C y por último la absorción y subsecuente ciclado.

Teniendo en cuenta las fases finales en el equilibrio obtenidas de los cálculos [28], la evidencia experimental y la bibliografía, se propone que durante la MM y subsecuente calentamiento ocurren las siguientes reacciones:



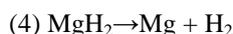
$$(\Delta H = -632,8 \text{ kJ/mol}, 25^\circ\text{C})$$



$$(\Delta H = -75,7 \text{ kJ/mol}, 25^\circ\text{C})$$

Dados los resultados obtenidos, se infiere que la MM provee la energía necesaria para que la reacción (2) ocurra de modo parcial. El hidrógeno liberado en la reacción (2) interacciona con el Mg libre para formar MgH<sub>2</sub>, reacción (3). Si bien los cálculos en el equilibrio muestran que no se obtendría FeF<sub>3</sub> ni LiBH<sub>4</sub> remanente luego de la MM, la curva de DSC de la Fig.1 B – Curva (d), correspondiente al 85Mg–10LiBH<sub>4</sub>–5FeF<sub>3</sub> luego del proceso de MM, muestra el evento exotérmico anteriormente mencionado, el cual se ha asociado a la formación del LiF. Los cálculos realizados y la evidencia experimental (XRD y DSC) sugieren que la reacción (2) transcurre durante la MM y posterior calentamiento dando como resultado el correspondiente pico exotérmico (Fig.1 B – Curva (d)). La reacción (2) está en acuerdo con la propuesta por Zhang y colaboradores [34], mostrada anteriormente.

A partir del segundo evento térmico en la curva de DSC del material 85Mg–10LiBH<sub>4</sub>–5FeF<sub>3</sub> luego de la MM (Fig.1 B – curva (d)), se infirió que corresponde a la fusión del LiBH<sub>4</sub> modificada por la presencia del fluoruro y con la descomposición del MgH<sub>2</sub>. Los cálculos termodinámicos [28] luego de la desorción dan como resultado la descomposición del MgH<sub>2</sub>, la cual viene dada por la siguiente reacción:



$$(\Delta H = 75,7 \text{ kJ/mol}, 25^\circ\text{C})$$

Luego del primer calentamiento, el material 85Mg–10LiBH<sub>4</sub>–5FeF<sub>3</sub> se encuentra compuesto por Mg, LiF, Mg<sub>2</sub>F y FeB. Durante la absorción de hidrógeno sólo el

Mg reacciona para formar MgH<sub>2</sub>, mientras que las otras fases permanecen en el material una vez formadas.

## II.2 Estudio del material 85Mg–10LiBH<sub>4</sub>–5FeCl<sub>3</sub>

En esta sección se investiga el efecto del FeCl<sub>3</sub> sobre el material Mg–LiBH<sub>4</sub> en distintos estadios durante y luego de la MM, luego de la primera deshidruración y subsecuente rehidruración y ciclado. Para poder examinar el efecto del cloruro, se consideraron como referencias los respectivos materiales de partida en base Mg y los constituidos por Mg–LiBH<sub>4</sub> y Mg–LiBH<sub>4</sub>–Fe.

En la Fig.3 se muestra la caracterización por XRD (Fig.3 A y C) y DSC (Fig.3 B) de los materiales 90Mg–10LiBH<sub>4</sub>, 85Mg–10LiBH<sub>4</sub>–5Fe y 85Mg–10LiBH<sub>4</sub>–5FeCl<sub>3</sub>. Al observar el difractograma del material 85Mg–10LiBH<sub>4</sub>–5FeCl<sub>3</sub> luego de la MM (Fig.3 A – difractograma (c)), no se detectan reflexiones correspondientes al LiBH<sub>4</sub> y se observa la presencia de LiCl y de un pico muy tenue que se atribuye a la presencia de MgH<sub>2</sub> (verificado por medio de resultados obtenidos de XRD de sincrotrón [10]). El tamaño de grano del Mg para el material 85Mg–10LiBH<sub>4</sub>–5FeCl<sub>3</sub> es de 20 nm, al igual que para el 90Mg–10LiBH<sub>4</sub> y 85Mg–10LiBH<sub>4</sub>–5Fe.

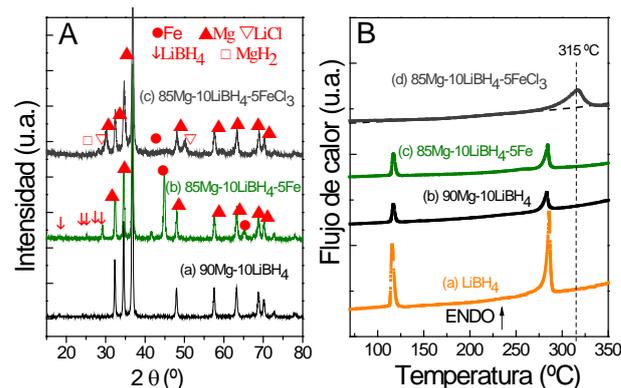


Figura 3. Caracterización por XRD y DSC de los materiales luego de la MM. A – XRD de los materiales (a) 90Mg–10LiBH<sub>4</sub>, (b) 85Mg–10LiBH<sub>4</sub>–5Fe y (c) 85Mg–10LiBH<sub>4</sub>–5FeCl<sub>3</sub>. B – curvas de DSC de (a) LiBH<sub>4</sub> de partida, (b) 90Mg–10LiBH<sub>4</sub>, (c) 85Mg–10LiBH<sub>4</sub>–5Fe y (d) 85Mg–10LiBH<sub>4</sub>–5FeCl<sub>3</sub> (rampa de 5 °C/min y con un flujo de 122 cm<sup>3</sup>/min de Ar).

El análisis térmico del material 85Mg–10LiBH<sub>4</sub>–5FeCl<sub>3</sub> (Fig.3 B – Curva (d)), exhibe un comportamiento muy distinto al de las curvas de los otros materiales (Fig.3 B – Curvas (a), (b) y (c)) y al observado para el material 85Mg–10LiBH<sub>4</sub>–5FeF<sub>3</sub> (Fig.1 B – Curva (d)). En la curva de DSC del material 85Mg–10LiBH<sub>4</sub>–5FeCl<sub>3</sub> (Fig.3 B – Curva (d)), la transición de fase de ortorrómbico a hexagonal (105 – 120 °C) y la fusión del LiBH<sub>4</sub> no se encuentran presentes (270 – 280 °C) [29, 30]. Se observa sólo un pico endotérmico entre los 275 y 325 °C.

En base a los resultados obtenidos por XRD y DSC (Fig.3), se infiere que todo el LiBH<sub>4</sub> reaccionó durante la MM con el FeCl<sub>3</sub> formando LiCl y que al

descomponerse el hidrógeno liberado reaccionó con el Mg para formar  $MgH_2$ . Por ello y dado que no se observa el evento endotérmico correspondiente a la transición de fase del  $LiBH_4$ , se sugiere que el único evento endotérmico observado corresponde a la descomposición del  $MgH_2$ .

Luego de someter al material  $85Mg-10LiBH_4-5FeCl_3$  a sucesivos ciclos de absorción-desorción, se caracterizó por XRD. En la Fig.4 se muestran los XRD luego de deshidrurar la muestra a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  y  $0,02\text{ MPa}$  (Fig.4 – difractograma (a)), luego de la absorción de hidrógeno a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  y  $2,5\text{ MPa}$  (Fig.4 – difractograma (b)) y a modo comparativo luego de la MM (Fig.4 – difractograma (c)). En los difractogramas luego de la deshidruración e hidruración (Fig.4 – difractograma (a) y (b)), se confirma la presencia de la fase irreversible  $LiCl$ . Mediciones realizadas con radiación X de sincrotrón de modo in-situ (no mostradas) y con un material compuesto por  $40Mg-40LiBH_4-20FeCl_3$ , evidenciaron la presencia de la fase irreversible  $MgCl_2$  [10]. Este hecho puede deberse a las distintas cantidades relativas empleadas para el XRD in –situ y el XRD de laboratorio. El tamaño de grano del  $MgH_2$  se encuentra en los  $60\text{ nm}$ .

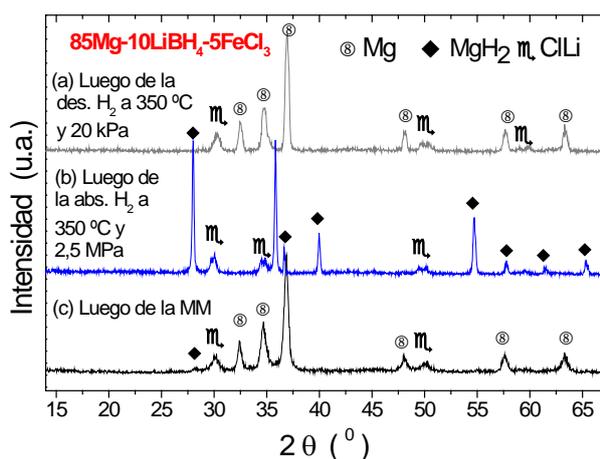


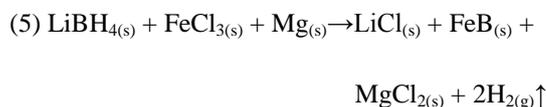
Figura 4. Caracterización por XRD del material  $85Mg-10LiBH_4-5FeCl_3$ : (a) – deshidrurado a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  y  $0,02\text{ MPa}$ , (b) – hidrurado a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  y  $2,5\text{ MPa}$  y (c) – luego de la MM.

En la sección II.1 se obtuvieron las reacciones involucradas en los distintos procesos (MM, calentamiento e interacción con hidrógeno) para el material  $85Mg-10LiBH_4-5FeF_3$ . Los resultados mostraron que de las interacciones se obtienen fases irreversibles como el  $LiF$  y  $MgF_2$  que pudieron ser detectadas por XRD. A su vez, los cálculos de la cantidad de fase en el equilibrio indicaron la presencia de  $FeB$ , el cual no fue detectado por XRD. La formación del  $FeB$  es posible dado que no se detectó  $Fe$  libre luego de la MM, calentamiento y ciclado en hidrógeno (Fig.1 A – difractograma (c), Fig.2 y Fig.3). Además, los boruros de  $Fe$  son de naturaleza amorfa [37].

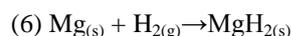
Para clarificar las interacciones entre el  $Mg$ ,  $LiBH_4$  y  $FeCl_3$ , al igual que para el material  $85Mg-10LiBH_4-5FeF_3$ , se realizaron cálculos de las composiciones en el

equilibrio empleando el programa HSC Chemistry 6.0 [28] para dos composiciones:  $85Mg-10LiBH_4-5FeCl_3$  y  $40Mg-40LiBH_4-20FeCl_3$  y empleando la misma secuencia y parámetros anteriormente descriptos.

Teniendo en cuenta las fases finales en el equilibrio obtenidas de los cálculos [28], la evidencia experimental y la bibliografía, se puede inferir que durante el proceso de MM los componentes del material  $85Mg-10LiBH_4-5FeCl_3$  podrían interactuar de la siguiente manera:



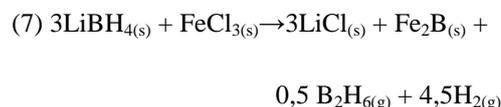
$$(\Delta H = -538,6\text{ kJ/mol}, 25^\circ\text{C})$$



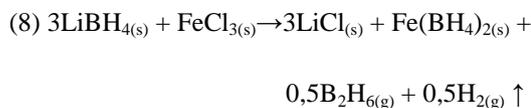
$$(\Delta H = -75,7\text{ kJ/mol}, 25^\circ\text{C})$$

El hidrógeno liberado en la reacción (5) se combina con el  $Mg$  para la formación del  $MgH_2$ , lo cual se correlaciona con el pico endotérmico visto en la Fig.3 B – Curva (d) y con la reacción (6). También, en la Fig.3 B – Curva (d) no se evidencia la presencia del  $LiBH_4$ . Esto sugiere que el  $LiBH_4$  interactúa con el  $FeCl_3$  y el  $Mg$  como se describe en (5).

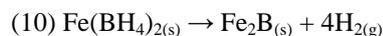
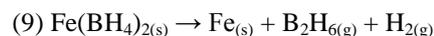
La interacción entre el  $FeCl_3$  y el  $LiBH_4$  fue anteriormente estudiada [38, 39]. Schaffer y colaboradores [38] investigaron la reacción entre el  $LiBH_4$  y el  $FeCl_3$  en dietiléter y propusieron que a temperatura ambiente ocurre la siguiente reacción:



Además, plantearon que si la reacción ocurre a  $-45\text{ }^\circ\text{C}$ , se obtiene borohidruro de  $Fe$  por medio de la siguiente reacción:

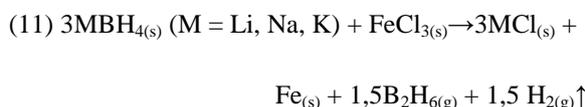


El  $Fe(BH_4)_{2(s)}$  es estable a temperaturas por debajo de  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  y se descompone rápidamente por encima de  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . Se propuso que la descomposición del  $Fe(BH_4)_{2(s)}$  se podría dar por las siguientes dos vías [38]:

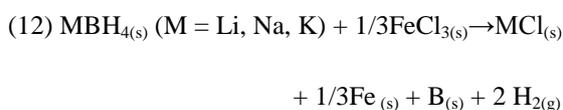


Por otro lado, Klavdiy y colaboradores [39] investigaron la producción de diborano a partir de  $MBH_4(s)$  ( $M = Li, Na, K$ ) y  $FeCl_3$ . Los resultados

mostraron que la cantidad de diborano ( $B_2H_{6(g)}$ ) obtenida depende de la naturaleza del catión del borohidruro y de cómo se lleva a cabo la reacción. Al reaccionar  $MBH_{4(s)}$  y  $FeCl_3$  por medio de la MM, se obtiene diborano como producto de acuerdo con la siguiente reacción:

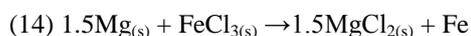
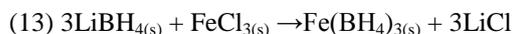


En cambio, cuando el  $MBH_{4(s)}$  y el  $FeCl_3$  reaccionan por calentamiento, no se obtiene diborano y la reacción es la siguiente:



El material 85Mg–10LiBH<sub>4</sub>–5FeCl<sub>3</sub> fue preparado por MM. Sin embargo, de los cálculos de las composiciones en el equilibrio no se obtuvo diborano como producto, y por lo tanto la reacción (5) resulta sólo en la liberación de hidrógeno en fase gaseosa. Kostka y colaboradores [36] observaron que la presencia de cloruros suprime la producción de diborano. Al realizar nuevamente los cálculos de las composiciones en el equilibrio sin considerar la formación de  $MgCl_2$  se obtuvo como producto diborano (composiciones no mostradas). Por lo tanto, la presencia del  $MgCl_2$  podría ser uno de los motivos por el cual se obtiene como producto en fase gaseosa hidrógeno y no diborano.

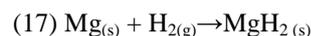
En base a los resultados experimentales obtenidos, a los cálculos realizados y a la bibliografía [28, 38, 39], es posible proponer un posible camino de reacción. El  $LiBH_4$  y el  $Mg$  reaccionarían con el  $FeCl_3$  para formar  $Fe(BH_4)_{3(s)}$  y  $LiCl$  y  $MgCl_2$ , respectivamente, como se muestra en las siguientes reacciones:



Luego el  $Fe(BH_4)_{3(s)}$  se descompone a temperatura ambiente para formar  $FeB$  y liberar hidrógeno. Este proceso podría ocurrir con o sin formación de diborano ( $B_2H_6$ ), como se observa a continuación:



Luego, el hidrógeno liberado por la descomposición del  $Fe(BH_4)_{2(s)}$  reaccionaría con el  $Mg$  que no formó el haluro.



Si bien los cálculos en condiciones de equilibrio dan como resultado la obtención de hidrógeno en presencia de  $MgCl_2$ , como se propone en la reacción (15), es preciso realizar investigaciones adicionales para verificar el mecanismo propuesto. Es importante destacar que mediante la adición de  $FeCl_3$  es posible la formación de la especie  $Fe(BH_4)_{3(s)}$ , mientras que el agregado de  $FeF_3$  no resulta en la obtención de dicha especie.

Hasta aquí se analizaron las interacciones que ocurren entre los componentes de los materiales  $Mg-LiBH_4-FeF_3$  y  $Mg-LiBH_4-FeCl_3$ . Ambos mecanismos de reacción (reacciones (2), (15) y (16)) resultaron en la formación de la especie  $FeB$ , la cual no fue posible detectar por XRD. Es por ello que se empleará otra técnica experimental para confirmar la presencia de la fase  $FeB$  que es de carácter amorfo [32].

### II.3 Análisis por FT – IR de los materiales $Mg-LiBH_4-FeCl_3$ y $Mg-LiBH_4-FeF_3$

Para poder verificar la presencia del  $FeB$  se realizaron mediciones por FT – IR (Fig. 5) de materiales de referencia ( $LiBH_4$ ,  $Fe_2B$  y  $FeB$ ) y de los materiales preparados luego de una desorción no isotérmica hasta 450 °C por medio de la técnica volumétrica.

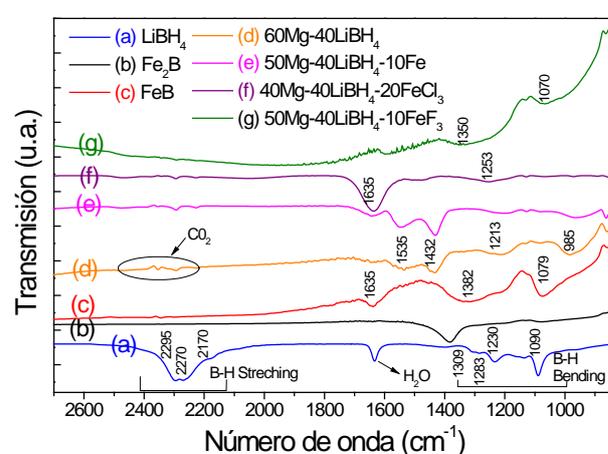


Figura 5. Mediciones por FT-IR de los materiales de referencia: (a) –  $LiBH_4$ , (b) –  $Fe_2B$  y (c) –  $FeB$  y de los materiales luego de una desorción no isotérmica hasta 450 °C y 0,1 MPa de hidrógeno: (d) – 60Mg–40LiBH<sub>4</sub>, (e) – 50Mg–40LiBH<sub>4</sub>–10Fe, (f) – 40Mg–40LiBH<sub>4</sub>–20FeCl<sub>3</sub>, (g) – 50Mg–40LiBH<sub>4</sub>–10FeF<sub>3</sub>.

En el caso del  $LiBH_4$  (Fig.5 – espectro (a)) se notan picos que corresponden a distintos modos de movimiento del  $[BH_4]^-$  [40]. El  $Fe_2B$  (Fig.5 – espectro (b)) presenta un solo pico que no pudo ser atribuido a ningún modo. Por otro lado, para el caso del  $FeB$  (Fig.5 – espectro (c)), se tienen tres picos a 1079, 1382 y 1635  $cm^{-1}$  [41]. Al comparar el espectro del  $LiBH_4$  (Fig.5 – espectro (a)) con el del material 60Mg–40LiBH<sub>4</sub> (Fig.5 – espectro (d)), en este último no se observan los modos

correspondientes al  $[\text{BH}_4^-]$ , lo cual sugiere que el  $\text{LiBH}_4$  se pudo haber descompuesto durante el tratamiento térmico hasta  $450^\circ\text{C}$ . La forma del espectro del  $\text{FeB}$  (Fig.5 – espectro (c)) es muy distinta a la del  $60\text{Mg}-40\text{LiBH}_4$  (Fig.5– espectro (d)), a la del  $50\text{Mg}-40\text{LiBH}_4-5\text{Fe}$  (Fig.5 – espectros (e)) y  $40\text{Mg}-40\text{LiBH}_4-20\text{FeCl}_3$  (Fig.5 – espectros (f)). En cambio, el espectro correspondiente al  $50\text{Mg}-40\text{LiBH}_4-10\text{FeF}_3$  (Fig.5 – espectro (g)) exhibe una forma similar a la del  $\text{FeB}$  (Fig. 9.7 – espectro (c)) con picos extensos en las mismas posiciones. Este resultado sugiere la presencia de  $\text{FeB}$  de acuerdo a los mecanismos de reacción propuestos.

Para poder verificar la formación de la especie  $\text{FeB}$ , se realizaron mediciones de XAS (X ray spectroscopy) con materiales constituidos por  $2\text{LiBH}_4+\text{MgH}_2+10\text{mol}\% \text{Fe}$  y compuestos con  $\text{Fe}$  ( $\text{FeF}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{Fe}$ -Isopropóxido). Los resultados obtenidos confirmaron la presencia de  $\text{FeB}$  [10].

#### II.4 Análisis de la morfología y los tamaños de aglomerado y grano de los materiales $85\text{Mg}-10\text{LiBH}_4-5\text{FeCl}_3$ y $85\text{Mg}-10\text{LiBH}_4-5\text{FeF}_3$

Para poder evaluar el efecto del procedimiento de preparación y ciclado en hidrógeno en los materiales  $85\text{Mg}-10\text{LiBH}_4-5\text{FeCl}_3$  y  $85\text{Mg}-10\text{LiBH}_4-5\text{FeF}_3$  se tomaron micrografías en el SEM, se efectuaron análisis de distribución de tamaño de aglomerado (PSD) y se calcularon los tamaños de grano.

En la Fig.6 se muestran las micrografías del  $\text{Mg}$  de partida (Fig.6 A), de los materiales  $90\text{Mg}-10\text{LiBH}_4$ ,  $85\text{Mg}-10\text{LiBH}_4-5\text{FeF}_3$  y  $85\text{Mg}-10\text{LiBH}_4-5\text{FeCl}_3$  luego de la MM (Fig.6 B, D y F) y luego del ciclado en hidrógeno y posterior deshidruración (Fig.6 C, E y G). En la Tabla 1 se muestran los valores de los tamaños de grano y las distribuciones de los tamaños de aglomerado de  $\text{Mg}$  para el  $\text{Mg}$  de partida, y los materiales  $90\text{Mg}-10\text{LiBH}_4$ ,  $85\text{Mg}-10\text{LiBH}_4-5\text{FeF}_3$  y  $85\text{Mg}-10\text{LiBH}_4-5\text{FeCl}_3$ .

Luego de la MM los rangos de tamaños de aglomerado y grano del  $\text{Mg}$  de los materiales  $90\text{Mg}-10\text{LiBH}_4$ ,  $85\text{Mg}-10\text{LiBH}_4-5\text{FeF}_3$  y  $85\text{Mg}-10\text{LiBH}_4-5\text{FeCl}_3$  (Fig.6 B, D, F y gráficos insertados; Tabla 1) se ven marcadamente reducidos respecto del  $\text{Mg}$  de partida (Fig.6 A). El  $\text{LiBH}_4$  facilita la MM causando un apreciable refinamiento microestructural y un considerable cambio en la morfología de los aglomerados de  $\text{Mg}$ : superficies no uniformes con grietas y hoyos. Estas características microestructurales y morfológicas acortan los caminos para la difusión de hidrógeno y permiten así alcanzar mayores capacidades de absorción [9, 10].

Luego del ciclado en hidrógeno, los tamaños de aglomerados se incrementan y para todos los materiales se encuentran dentro de un rango de distribución de tamaños de aglomerado que están entre  $30 - 200 \mu\text{m}$ . La morfología de los aglomerados sigue siendo irregular (Fig.6 – C, E, G y gráficos insertados).

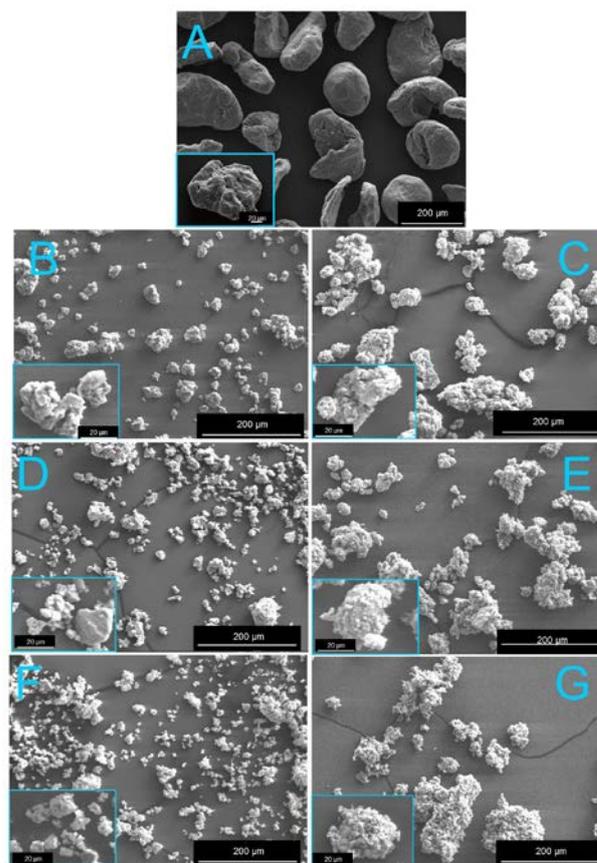


Figura 6. Micrografías tomadas con electrones secundarios en el microscopio electrónico de barrido (SEM) de muestras de polvos montadas en stickers. A – Magnesio de partida. Materiales luego del proceso de MM durante 10 horas: B –  $90\text{Mg}-10\text{LiBH}_4$ , D –  $85\text{Mg}-10\text{LiBH}_4-5\text{FeF}_3$ , F –  $85\text{Mg}-10\text{LiBH}_4-5\text{FeCl}_3$ . Luego de sucesivos ciclos de absorción – desorción de hidrógeno y posterior desorción: C –  $90\text{Mg}-10\text{LiBH}_4$ , E –  $85\text{Mg}-10\text{LiBH}_4-5\text{FeF}_3$ , G –  $85\text{Mg}-10\text{LiBH}_4-5\text{FeCl}_3$ .

La reducción adicional de tamaños de aglomerados de  $\text{Mg}$  para el material  $85\text{Mg}-10\text{LiBH}_4-5\text{FeCl}_3$  (Fig.6 F y Tabla 1) respecto al  $90\text{Mg}-10\text{LiBH}_4$  (Fig.6 B y Tabla 1) y  $85\text{Mg}-10\text{LiBH}_4-5\text{FeF}_3$  (Fig.6 D y Tabla 1) pudo haber sido causada por las reacciones dadas durante la MM. La generación y descomposición de especies in-situ, sumada a la obtención de una apreciable cantidad de  $\text{MgH}_2$  durante la MM podrían ser la causa de la disminución de tamaño.

Las propiedades microestructurales de los materiales, junto con la presencia de fases como el  $\text{FeB}$  podrían tener algún tipo de efecto catalítico sobre el proceso de desorción del  $\text{MgH}_2$ , que es la fase mayoritaria que absorbe hidrógeno de modo reversible en estos materiales.

TABLA 1: CARACTERÍSTICAS DEL Mg EN LOS MATERIALES DE PARTIDA Y LUEGO DE LA MM. TAMAÑO DE GRANO: REFLEXIÓN 2 $\theta$ : 36  $^{\circ}$ , PLANO (101) Y DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE AGLOMERADO (D).

<sup>1</sup> EL 10 % DE LA MUESTRA TIENE UN TAMAÑO DE PARTÍCULA MENOR QUE ESTE VALOR.  
<sup>2</sup> EL 90 % DE LA MUESTRA TIENE UN TAMAÑO DE PARTÍCULA MENOR QUE ESTE VALOR.

		Tamaño de grano [nm]	D[v, 0.1] <sup>1</sup> [ $\mu$ m]	Diámetro medio en volumen [ $\mu$ m]	D[v, 0.9] <sup>2</sup> [ $\mu$ m]
Materiales de partida	<b>Mg</b>	45	131	198	> 200
90Mg-10LiBH <sub>4</sub>	<b>Mg</b>	20	10	52	169
85Mg-10LiBH <sub>4</sub> -5Fe	<b>Mg</b>	20	15	66	132
85Mg-10LiBH <sub>4</sub> -5FeF <sub>3</sub>	<b>Mg</b>	20	9	36	70
85Mg-10LiBH <sub>4</sub> -5FeCl <sub>3</sub>	<b>Mg</b>	20	5	27	60

## II.5 Estudio de las propiedades cinéticas de los materiales 85Mg-10LiBH<sub>4</sub>-5FeF<sub>3</sub> y 85Mg-10LiBH<sub>4</sub>-5FeCl<sub>3</sub>

En la Fig.8 se presentan las curvas correspondientes a las cinéticas de absorción (Fig.8 A) y desorción (Fig.8 B) a 275  $^{\circ}$ C de los materiales en base Mg. Las velocidades de absorción (Fig.8 A) no presentan una diferencia considerable. Es posible también notar que la cantidad de hidrógeno absorbido se reduce con el agregado de los aditivos. Las altas capacidades vienen dadas por la mejorada microestructura, pues no se observa un efecto de los aditivos en la velocidad de absorción [9].

Sin embargo, el agregado de los haluros de hierro aumenta notablemente la velocidad de desorción (Fig.8 B). El mayor efecto se tiene con el agregado de FeCl<sub>3</sub> ya que es posible absorber y liberar reversiblemente cantidades de hidrógeno del ~ 5,0 % p/p en 10 minutos y 90 minutos, respectivamente.

Para poder dilucidar si el agregado de FeCl<sub>3</sub> tiene un efecto catalítico sobre la descomposición del MgH<sub>2</sub>, se calcularon las energías de activación aparente para la liberación de hidrógeno del Mg de partida, Mg molido y de los materiales 90Mg-10LiBH<sub>4</sub>, 85Mg-10LiBH<sub>4</sub>-5Fe, 85Mg-10LiBH<sub>4</sub>-5FeF<sub>3</sub> y 85Mg-10LiBH<sub>4</sub>-5FeCl<sub>3</sub> empleando el método de Kissinger [27]. En la Tabla 2 se presentan los valores de la energía de activación obtenidos.

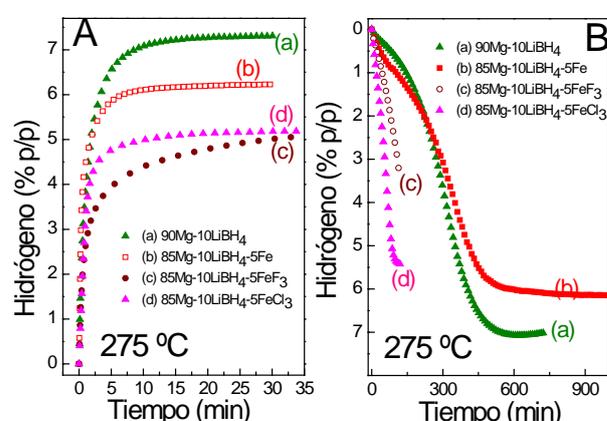


Figura 8. Comportamiento cinético a 275  $^{\circ}$ C: A – absorción a 2,5 MPa de hidrógeno y B – desorción a 0,02 MPa de hidrógeno medida de los materiales (a) 90Mg-10LiBH<sub>4</sub>, (b) 85Mg-10LiBH<sub>4</sub>-5Fe, (c) 85Mg-10LiBH<sub>4</sub>-5FeF<sub>3</sub> y (d) 85Mg-10LiBH<sub>4</sub>-5FeCl<sub>3</sub>. Nota: la curva de desorción del (c) 85Mg-10LiBH<sub>4</sub>-5FeF<sub>3</sub> no pudo ser completada por inconvenientes experimentales.

Las energías de activación aparente para el 90Mg-10LiBH<sub>4</sub> (148 $\pm$ 4 kJ/mol H<sub>2</sub>), 85Mg-10LiBH<sub>4</sub>-5Fe (146 $\pm$ 3 kJ/mol H<sub>2</sub>) y 85Mg-10LiBH<sub>4</sub>-5FeF<sub>3</sub> (157 $\pm$ 6 kJ/mol H<sub>2</sub>) presentan valores similares a la del Mg molido (153 $\pm$ 4 kJ/mol H<sub>2</sub>). Este resultado sugiere que la adición de Fe y FeF<sub>3</sub> no presenta un efecto catalítico sobre la descomposición del MgH<sub>2</sub>. En cambio, el material 85Mg-10LiBH<sub>4</sub>-5FeCl<sub>3</sub> conlleva una considerable disminución de la energía de activación aparente de ~ 20 kJ/mol H<sub>2</sub> respecto del Mg molido e hidrurado y del 90Mg-10LiBH<sub>4</sub>.

Este hecho puede deberse a dos factores. El primero es la reducción de tamaño adicional durante la MM (distribución de tamaños de aglomerado de 5 – 60  $\mu$ m, Tabla 1). El segundo es la efectiva dispersión de la especie FeB. La formación – descomposición in situ de Fe(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub> y posterior formación de FeB provocaría una mejor dispersión de esta fase en el MgH<sub>2</sub>. El FeB, al igual que otras fases boruros de metales de transición y de tierras raras [42, 43], presenta un efecto catalítico sobre la descomposición del MgH<sub>2</sub>.

TABLA 2: ENERGÍAS DE ACTIVACIÓN DEL PROCESO DE LIBERACIÓN DE HIDRÓGENO CORRESPONDIENTES A LOS MATERIALES: 1 – Mg DE PARTIDA HIDRURADO, 2 – Mg MOLIDO 10 HORAS, 3 – 90Mg–10LiBH<sub>4</sub>, 4 – 85Mg–10LiBH<sub>4</sub>–5Fe, 5 – 85Mg–10LiBH<sub>4</sub>–5FeF<sub>3</sub>, 6 – 85Mg–10LiBH<sub>4</sub>–5FeCl<sub>3</sub>

Material	E <sub>app</sub> (kJ/mol H <sub>2</sub> )
1 – Mg de partida hidrurado a 450 °C y 5,0 MPa	192±7
2 – Mg molido 10 horas e hidrurado a 450 °C y 5,0 MPa	153±11
3 – 90Mg–10LiBH <sub>4</sub> molido 10 horas e hidrurado a 450 °C y 5,0 MPa	148±4
4 – 85Mg–10LiBH <sub>4</sub> –Fe molido 10 horas e hidrurado a 450 °C y 5,0 MPa	146±3
5 – 85Mg–10LiBH <sub>4</sub> –FeF <sub>3</sub> molido 10 horas e hidrurado a 450 °C y 5,0 MPa	157±6
6 – 85Mg–10LiBH <sub>4</sub> –FeCl <sub>3</sub> molido 10 horas e hidrurado a 450 °C y 5,0 MPa	130±4

## II.6 Conclusiones

En el presente trabajo se estudiaron materiales en base Mg con el agregado de LiBH<sub>4</sub>, FeF<sub>3</sub> y FeCl<sub>3</sub>. La adición de LiBH<sub>4</sub> al Mg durante el proceso de MM reduce notablemente el tamaño de aglomerado del Mg y genera también pequeños orificios que mejoran la difusión del hidrógeno durante el proceso de absorción. Esto permite alcanzar capacidades de almacenamiento de hidrógeno del orden del ~ 7 % p/p a 275 °C, sin modificar la termodinámica del sistema Mg–H. Sin embargo, la liberación de hidrógeno es lenta. Es por ello que se ha intentado mejorar el comportamiento cinético de desorción mediante la adición de FeF<sub>3</sub> y FeCl<sub>3</sub>. Los dos haluros de Fe reaccionan con el LiBH<sub>4</sub> durante el proceso de molienda y durante la absorción – desorción de hidrógeno formando FeB. Se infiere que la formación “in-situ” del MgH<sub>2</sub> en la MM, permite la reducción adicional de los tamaños de aglomerados, obteniéndose tamaños de aglomerado de Mg entre 5 – 60 μm para el caso del 85Mg–10LiBH<sub>4</sub>–5FeCl<sub>3</sub>. Esta reducción de tamaños adicional junto con la dispersión de FeB, el cual posee propiedades catalíticas sobre la liberación de hidrógeno, reducen la energía de activación aparente en ~ 20 kJ/mol H<sub>2</sub> respecto del Mg molido e hidrurado y del 90Mg–10LiBH<sub>4</sub>. Esto resulta en cinéticas de desorción más veloces con capacidades de almacenamiento de hidrógeno reversibles de ~ 5 % p/p a 275 °C.

## Referencias

- Liang, G., Huot, J., Boily, S., Van Neste, A., Schulz, R., J. Alloys Compd., 292, 247–252 (1999).
- Hanada, N., Ichikawa, T., Fujii, H., J. Phys. Chem. B, 109, 7188 (2005).
- Barkhordarian, G., Klassen, T., Bormann, R., J. Alloys Compd., 407, 249–255 (2006).
- Luo, W., J. Alloys Compd., 381, 284–287 (2004).
- Orimo, S., Nakamori, Y., Kitahara, G., Miwa, K., Ohba, N., Towata, S., Züttel, A., J. Alloys Compd., 404–406, 417–430 (2005).
- Johnson, S.R., Anderson, P.A., Edwards, P.P., et al., Chem. Commun., 22, 2823–2825 (2005).
- Mao, J.F., Wu, Z., Chen, T.J., et al., J. Phys Chem. C, 111, 12495 – 12498 (2007).
- Yu, X.B., Grant, D.M., Walker, G.S., Chem. Commun., 37, 3906–3908 (2006).
- Puszkiel, J.A., Gennari, F.C., Scr. Mater., 60, 667–660 (2009).
- Puszkiel, J. A. (2012) Preparación, estudio y optimización de hidruros complejos para almacenamiento de hidrógeno. Tesis Doctoral en Ciencias de la Ingeniería, Universidad Nacional de Cuyo, Instituto Balseiro. <http://ricabib.cab.cnea.gov.ar/328/>
- Xie, L., Liu, Y., Wang, Y.T., Zheng, J., Li, X.G., Scr. Mater., 55, 4585–4591 (2007).
- Deledda, S., Borissova, A., Poinsignon, C., Botta, W.J., Dornheim, M., Klassen, T., J. Alloys Compd., 404–406, 409–412 (2005).
- Yavari, A.R., LeMoulec, A., de Castro, F.R., Deledda, S., Friedrichs, O., Botta, W.J., Vaughan, G., Klassen, T., Fernandez, A., Kvik, A, Scr. Mater., 52, 719–724 (2005).
- Liu, F.-J., Suda, S., J. Alloys Compd., 231, 742–750 (1995).
- Jin, S.-A., Shim, J.-H., Cho, Y.W., Yi, K.-W., J. Power Sources, 172, 859–862 (2007).
- Jin, S.-A., Shim, J.-H., Ahn, J.-P., Cho, Y.W., Yi, K.-W., Scr. Mater., 55, 5073–5079 (2007).
- Malka, I.E., Czujko, T., Bystrzycki, J., Int. J. Hydrogen Energy, 35, 1706–1712 (2010).
- Malka, I.E., Bystrzycki, J., Płocinski, T., Czujko, T., J. Alloys Compd., 5095, S616–S620 (2011).
- Ma, L.-P., Kang, X.-D., Dai, H.-B., Liang, Y., Fang, Z.-Z., Wang, P.-J., Wang, P., Cheng, H.-M., Scr. Mater., 57, 2250–2258 (2009).
- Züttel, A., Wenger, P., Rentsch, S., et al., J. Power Sources, 118, 1 – 7 (2003).
- Au, M., Jurgensen, A., Zeigler, K., J. Phys. Chem. B, 110, 26482– 26487 (2006).
- Fang, Z.Z., Ma, L. P., Kang, X. D., Wang, P. J., Wang, P., Cheng, H. M., Appl. Phys. Lett., 94, 044104 (1–3) (2009).
- Fang, Z.-Z., Kang, X.-D., Yang, Z.-X., Walker, G. S., Wang, P., J. Phys. Chem. C, 115, 11839–11845 (2011).
- Fang, F. F., Li, Y., Song, Y., Sun, D., Zhang, Q., Ouyang, L., Zhu, M., J. Phys. Chem. C, 115, 13528–13533 (2011).
- Meyer, G., Rodríguez, D. S., Castro F., Fernández, G., Hydrogen Energy Progress, Proceedings of the 11<sup>th</sup> World Energy Conference, Stuttgart, Germany, 1293, 23 – 29 Junio (1996).

- 26 - Alexander, L., Klug, P.H., *J of Appl. Phys.*, 21, 137–142 (1950).
- 27 - Kissinger, H. E., *Anal. Chem.* 29, 1702 – 1706 (1957)
- 28 - Outokumpu HSC Chemistry for Windows, version 6.0, Outokumpu Research, Oy, Pori, Finland (2009).
- 29 - E.M. Fedneva, V.L. Alpatova, V.I. Mikheeva, *Transl. of Zh. Neorg. Khim. Russ. J. Inorg. Chem.*, 9 (6), 826–827, (1964).
- 30 - Nakagawa, T., Ichikawa, T., Hanada, H., Kojima, Y., Fujii, H., *J. Alloys Compd.*, 446–447, 306–309 (2007).
- 31 - Gosalawit-Utke, R., Bellosta von Colbe, J.M., Dornheim, M., Jensen, T.R., Cerenius, Y., Bonatto Minella, C., Peschke, M. and Bormann, R., *J. Phys. Chem. C*, 114 (22) 10291–10296 (2010).
- 32 - Fang, Z-Z., Kang, X-D., Yang, Z-X., Walker, G.S., Wang, P., *J. Phys. Chem. C*, 115 (23) 11839–11845 (2011).
- 33 - Saldan, I., Ramallo-López, J.M., Requejo, F.G., Suarez-Alcantara, K., Bellosta von Colbea, J.M., Avila, J., *Int. J. Hydrogen Energy*, 37, 10236-10239 (2012).
- 34 - Zhang, Y., Zhang, W., Fan, M.-Q., Liu, S.-S., Chu, H.-L., Zhang, Y.-H., Gao X.-Y., Sun, L.-X., *J. Phys. Chem. C*, 112(10), 4005–4010 (2008).
- 35 - Au, M., Jurgensen, A., Spencer, W.A., Anton, D.L., Pinkerton, F.E., Hwang, S.-J., Kim, C., Bowman, R.C. Jr., *J. Phys. Chem. C*, 112, 18661–18671 (2008).
- 36 - Kostka, J., Lohstroh, W., Fichtner, M., Hahn, H., *J. Phys. Chem. C*, 111, 14026-14029 (2007).
- 37 - Kapfenberger, C., Albert, B., Pöttgen, R., Huppertz, H., *Z. Kristallogr.*, 221, 477–481 (2006).
- 38 - Schaffer, G.W., Roscoe, J. S., Stewart, C., *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 729-732 (1956).
- 39 - Klavdiy, G., Volkov, M., Volkov, V., *Chemistry for sustainable Development*, 12, 207–210 (2004).
- 40 - Marks, T. J., Kolb, J. R., *Chemical Reviews*, 77, No. 2, 263 – 293 (1977).
- 41 - Molvinger, K., Lopez, M., Court, J., Chavant, P.Y., *Appl. Catal. A-Gen.*, 231, 91–98 (2002).
- 42 – Gennari, F.C., Puszkiel, J.A., *J Power Sources*, 195 (10) 3266 – 3274 (2010).
- 43 – Cova, F., Arneodo Larochette, P., Gennari, F., <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.07.132>.