



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA ELÉCTRICA
SISTEMAS ELECTRÓNICOS**

ESTUDIO VIBRACIONAL DEL AMONIO BORANO POR EFECTO DE LA TEMPERATURA Y DESARROLLO DE UNA CELDA TERMO-ÓPTICA

TESIS

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA ELÉCTRICA**

PRESENTA:

ROBERTO HINOJOSA NAVA

Tutores:

DRA. ELSI VIOLETA MEJÍA URIARTE

DR. ROBERTO YSACC SATO BERRÚ

INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA, UNAM.

Comité tutor:

DRA. AMÉRICA ROSALVA VÁZQUEZ OLMOS

INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA, UNAM.

DRA. MARGARITA NAVARRETE MONTESINOS

INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNIA, UNAM.

CIUDAD UNIVERSITARIA, ENERO – 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

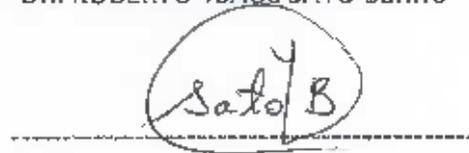
Presidente: Dr. Martynyuk Oleksandr
Secretario: Dra. Oropeza Ramos Laura A.
1 er. Vocal: Dra. Mejía Uriarte Elsi Violeta
2 do. Vocal: Dra. Navarrete Montesinos Margarita
3 er. Vocal: Dr. Manero Brito Octavio

Ciudad de México, Ciudad Universitaria.

TUTORES DE TESIS:

Dra. Mejía Uriarte Elsi Violeta

DR. ROBERTO YSACC SATO BERRÚ



FIRMAS

Dedicatoria

Para mi papá, que con su ejemplo y gran fuerza me llevó al conocimiento, para mi mamá que siempre me impulsó al estudio, para mis hermanos que me han apoyado en todo mi trabajo, a mis sobrinos que me impulsan y ya me acompañan en este camino. Al resto de mi familia, los que están y los ya no están, que comparten y compartieron, con alegría y orgullo mi camino.

A Angola que, con su sonrisa siempre me ha acompañado incondicionalmente con honestidad y me impulsa para disfrutar nuevos caminos. Al laboratorio de FAM, para Raúl W. G. que cree en mi y me dio la oportunidad de caminar en un mundo nuevo acompañado de su visión de la Física, a Mary, Viví, Rosalía y Pepe que con su alegría, calor y sentido del humor han compartido su espacio, a Manolo y José Luis, que me han apoyado e impulsado en el trabajo.

A la Dra. Elsi V. M. y el Dr. Roberto S., que además de dirigirme me han llevado a enfrentar nuevos retos para formarme y hacer mejor mi trabajo. A la Dra. América V. que siempre apoyó y discutió mi trabajo con mucha amabilidad. A la Dra. Margarita N. por el tiempo dedicado a mi trabajo.

A Carlos T. que siempre me comparte su visión con música y alegría. A Matias S. y su familia que con su ejemplo y conciencia me han impulsado, abriéndome un mundo nuevo. A mi compañero Izeder O. que me comparte su experiencia y me acompaña con música. A Iván S. que siempre me ha acompañado e impulsado. A Enrique M. por los momentos de trabajo y las inquietudes compartidas. A Lothar V. por su amable apoyo para discutir las ideas y por las charlas en el laboratorio de Fotónica. A Julio A. y Jesus L. que después de muchos años seguimos compartiendo las cosas nuevas. A Octavio M. y Massimo D. con quien regularmente compartimos la creatividad de las palabras. A Luisa J. y Gustavo A. que en todo momento me han brindado su tiempo, impulsó y apoyó en cualquier ámbito.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM, este gran corazón del país del que muy orgullosamente soy parte y donde me he formado.

Agradecimientos

Al los proyectos PAPIIT IN108519 y PAPIME PE-107521 (UNAM), al programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería Eléctrica (UNAM), al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT, al Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscopica, del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (LUCE-ICAT-UNAM) y a la Facultad de Ciencias (UNAM).

Resumen

La vibración molecular del amonio borano (AB) en función de la temperatura se estudia mediante espectroscopia Raman para determinar tanto la transición de fase tetragonal a ortorrómbica como su estabilidad estructural. Este estudio proporciona información esencial para los materiales de almacenamiento de hidrógeno. Los conjuntos de datos de espectroscopia Raman se analizan mediante el método de componentes principales (PCM). Además, se utiliza el software “*Gaussian*” (basado en métodos funcionales de densidad, DFT) para el modelado molecular, proponiendo así los cambios que sufre la molécula AB justo al comienzo de la primera fase de liberación de hidrógeno gaseoso. El amonio borano es un polvo a temperatura y presión ambiente, en la región de 70 a 1300 °C, presenta tres etapas en las que se libera hidrógeno gaseoso. Los experimentos se realizan en una celda térmica (THMS600 *Linkam: Scientific Instruments*) con estabilidad de temperatura < 0,01°C. Para experimentos de baja temperatura, enfriamos 8 mg, y para alta temperatura, calentamos, 16 mg. Los cambios vibratorios se registran mediante espectroscopía Raman desde -190 a 1300 °C. A temperaturas inferiores a -60 °C, el polvo AB sufre una transición de fase de tetragonal a ortorrómbica y una reorganización de su estructura policristalina. Alrededor de -173 °C surgen dos bandas Raman centradas en 60 y 69 cm⁻¹. A los 95 °C comienza la primera etapa de liberación de hidrógeno, acompañada de una distorsión de su estructura. A 150°C se revela la segunda etapa de liberación de hidrógeno. Al llegar a 1100 °C observamos la tercera etapa de liberación de hidrógeno gaseoso, y probablemente la formación de nitrógeno borano hexagonal, después de liberar todo el hidrógeno del amonio borano.

Los resultados anteriores incluyen una clara observación de la distorsión de la estructura de la molécula AB antes de la liberación de hidrógeno (en su primera etapa). Estas conclusiones son el resultado del análisis de los datos Raman adquiridos con diferentes tasas de calentamiento. Para los datos, se aplica el método estadístico conocido como Componentes Principales (PCM). Es fácil determinar tanto la temperatura a la que se produce la transición de fase como el perfil espectral de la primera etapa de liberación de hidrógeno gaseoso. Utilizando

el software especializado “Gaussian”, se modela la molécula AB al inicio de la liberación de hidrógeno, y se proponen teóricamente los cambios que sufre la molécula en la rotación diédrica y la longitud de los enlaces de hidrógeno. Finalmente, se diseña y fabrica una celda Termo-óptica en acero inoxidable 316 con acabado de espejo y ventanas para realizar estudios espectroscópicos (Raman u otros), y electrodos para realizar medidas eléctricas. La celda incluye a) una base de teflón interna extraíble; b) control de atmósfera y presión, y c) cuatro electrodos de oro para medidas eléctricas.

Abstract

The molecular vibrational of ammonia borane (AB) as a function of temperature is studied by Raman spectroscopy to determine both the tetragonal to orthorhombic phase transition and its structural stability. This study provides essential information for hydrogen storage materials. Raman spectroscopy data sets are analyzed by the principal component method (PCM). In addition, “Gaussian” software (based on density functional methods, DFT) is used for the molecular modeling, thus proposing the changes that the AB molecule undergoes just at the beginning of the first phase of gas hydrogen release.

Ammonia borane is a powder at ambient temperature and pressure, in the region from 70 to 1300 °C, it presents three stages in which hydrogen gas is released. The experiments are performed in a thermal cell (THMS600 Linkam: Scientific Instruments) with temperature stability < 0.01°C and. For low-temperature run experiments we cold 8mg, and for high temperature, we heat, 16 mg. Vibrational changes are recorded by Raman spectroscopy scanning from -190 to 1300°C. At temperatures below -60°C, the AB powder undergoes a phase transition from tetragonal to orthorhombic and a rearrangement of its polycrystalline structure. Around -173 °C two Raman bands centered at 60 and 69 cm⁻¹ arise. At 95 °C the first stage of hydrogen release begins, accompanied by a distortion of its structure. At 150°C the second stage of hydrogen release is revealed. Upon reaching 1100 °C we observe the third stage of gas hydrogen release, and probably the formation of hexagonal borane-nitrogen, after releasing all the hydrogen from the ammonium

borane.

The previous results include a clear observation of the AB molecule structure distortion before the release of hydrogen (in its first stage). These conclusions are the results of the analysis of the Raman data acquired with different heating ramps. For data, the statistical method known as Principal Components (PCM) is applied for data analysis. It is easy to determine both the temperature at which phase transition occurs and the spectral profile for the first stage of hydrogen gas release. Using the specialized software "Gaussian", the AB molecule is modeled at the beginning of the release of hydrogen, and the changes that the molecule undergoes in dihedral rotation and the length of hydrogen bonds are theoretically proposed. Finally, a Thermo-Optical cell is designed and manufactured in 316 stainless steel with a mirror finish and windows to carry out spectroscopic studies (Raman or others), and electrodes to perform electrical measurements. The cell includes a) a removable internal Teflon base; b) atmosphere and pressure control, and c) four electrodes of gold for electrical measurements.

Lista de figuras

Figura 1. Densidades gravimétricas y volumétricas de almacenamiento de hidrógeno para varios materiales.....	20
Figura 2. Estructura tetragonal del amonio borano.....	24
Figura 3. La molécula de AB.....	26
Figura 4. Estructuras cristalinas de tetragonal y ortorrómbica AB.....	27
Figura 5. Diagrama de fases del AB.....	28
Figura 6. Estructura cristalina de AB, grupo espacial $I4mm$, y con presión $Pmn21$	29
Figura 7. Imagen de C. V. Raman.....	42
Figura 8. Representación esquemática de los tres tipos de luz dispersada.....	44
Figura 9. Diagrama energético de una molécula mostrando el origen de la dispersión Raman....	45
Figura 10. Nube de datos centrada y direcciones de PCA1 y 2.....	47
Figura 11. Representación geométrica de la proyección de los datos en PCA 1.....	48
Figura 12. Representación de la proyección de X_i , en CP_i	48
Figura 13. Representación geométrica en un plano, de PCA1 y 2.....	49
Figura 14. Celda Linkam.....	58
Figura 15. Espectrómetro Raman Trivista de alta resolución.....	59
Figura 16. Modificaciones en la molécula de AB.....	62
Figura 17. Espectros Raman a diferentes temperaturas en el intervalo de 244 a 184 K.....	64
Figura 18. Seguimiento de las bandas Raman de NH_3BH_3 , cada 1 K, entre 244 a 184.....	65
Figura 19. Espectro Raman de NH_3BH_3 , en la transición de fase.....	66
Figura 20. Arreglo lineal por parte de los hidrógenos en la molécula de AB.....	69
Figura 21. Peso de componentes principales de los espectros Raman para PCA1 y 2.....	71
Figura 22. Gráfica de puntos (espectros) PCA1 vs PCA2, de R1 a R4, en la transición de fase...	73
Figura 23. Gráfica de puntos (espectros) PCA1 vs PCA2, de R1 a R4. De 104 a 81 K.....	74
Figura 24. Espectro Raman representativo de la fase ortorrómbica del AB obtenido a 91 K.....	75
Figura 25. Espectro Raman de la fase ortorrómbica de AB a 91 K.....	77
Figura 26. Espectros Raman, en el intervalo de temperatura ambiente a 1300 °C.....	78
Figura 27. Secuencia de espectros Raman en alta resolución, para 30 °C/min.....	80
Figura 28. Corrimiento de las bandas del AB, en función de la temperatura.....	81
Figura 29. Análisis PCA de las cuatro distintas regiones espectrales del AB, en el primer paso de liberación con diferentes rampas de calentamiento.....	84
Figura 30. Rotación de los grupos BH_3 y NH_3	87
Figura 31. Modificación del enlace BN.....	88
Figura 32. Modificación de los ángulos de BH_2 y NH_2 , de forma separada.....	90

Figura 33. Modificación de los ángulos de BH ₂ y NH ₂ , de forma conjunta.....	91
Figura 34. Cuerpo de la celda Termo-Óptica.....	95
Figura 35. Tapa de la celda con ventana de vidrio y empaques.....	96
Figura 36. Base interna de teflón con canales para conexiones.....	97
Figura 37. Tornillos de teflón.....	98
Figura 38. Cilindros acoplables de la sección central de la base del porta muestras móvil.....	99
Figura 39. Base móvil con conexiones de alambres de oro y de cobre.....	100
Figura 40. Celda en el microscopio Raman.....	101
Figura 41. Celda Termo-Óptica con las conexiones.....	102
Figura 42. Sensor de vacío acoplado en la celda.....	102

LISTA DE CONTRIBUCIONES: ARTÍCULOS Y CONGRESOS

Publicaciones

1- R. Hinojosa-Nava, E.V. Mejía-Uriarte, R.Y. Sato-Berrú, **Ammonia borane structural study by temperature through high-resolution Raman spectroscopy and principal component analysis**. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 241 (2020) 118661, DOI:10.1016/j.saa.2020.118661

2- R. Hinojosa-Nava, E.V. Mejía-Uriarte, A.R. Vázquez-Olmos, R.Y. Sato-Berrú, **Study of the first step of hydrogen release in ammonia borane using high-resolution Raman spectroscopy and different heating ramps**. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 284 (2023) 121776, DOI: 10.1016/j.saa.2022.121776

Asistencia a congresos

Participación en:

1- CSI XLI, Colloquium Spectroscopicum Internationale XLI & I Latin American Meeting on LIBS, con el trabajo titulado: **Raman spectra of Ammonia Borane as a function of temperature from 77 to 230 K**, del 9 al 14 de junio de 2019, Ciudad de México, en sesión oral.

2- X Iberoamerican Optics Meeting / XIII Latin American Meeting on Optics, Lasers and Applications/Mexican Optics and Photonics Meeting. Con el trabajo titulado: **Estudio Raman y aplicación de análisis de componentes principales en la transición de fase del amonio-borano**, del 23 al 27 de septiembre de 2019, Cancún, México, en sesión oral.

3- XIX International Congress of the Mexican Hydrogen Society, con el trabajo titulado: **“Ammonia borane study at low frequencies”**, en sesión oral, del 1 al 4 de octubre de 2019, Morelia, Michoacán, en sesión oral.

4- XX International Congress of Mexican Hydrogen Society, con el trabajo titulado: **“Raman study of ammonia borane at high temperature”**. en la modalidad de poster (online), del 22 al 25 de septiembre de 2020.

Participación en el: XXI International Congress of Mexican Hydrogen Society, con el trabajo titulado: **“Principal Component Analysis of Raman spectra of ammonia borane in the release of Hydrogen with different heating ramps”** en la modalidad de poster (online), del 20 al 24 de septiembre de 2021-

5- 23rd World Hydrogen Energy Conference (WHEC2022), con el trabajo titulado: **“Analysis of the first step of hydrogen release of ammonia borane for PCA**

with different heating rates", del 26 al 30 de junio del 2022, en la Ciudad de Estambul, Turquía, de forma presencial.

6- XXII International Congress of the Mexican Hydrogen Society, con el trabajo titulado: " Experimental and computational Raman spectroscopies applied to the first step of hydrogen release from ammonia borane molecule", del 28 al 30 de septiembre de 2022, Villahermosa Tabasco, México, de forma presencial.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN

1.1 La necesidad de hidrógeno el siglo 21.....	13
1.2 Futuro del amonio borano como fuente de hidrógeno.....	14
1.3 Hipótesis.....	17
1.4 Objetivos general.....	17

2. AMONIO BORANO

2.1 Introducción.....	18
2.2 Síntesis de amonio borano.....	21
2.3 Exploración molecular.....	23
2.4 Exploración estructural	
2.4.1 Transición de fase de amonio borano.....	26
2.4.2 Modos vibracionales de la red y de la molécula de AB.....	29
2.5 Exploración térmica	
2.5.1 Descomposición térmica de amonio borano.....	35
2.6 Propiedades para almacenar hidrógeno.....	37

3. INFORMACIÓN TEÓRICA SOBRE LOS MÉTODOS APLICADOS

3.1 Espectroscopía Raman	
3.1.1 Introducción.....	41
3.1.2 Modelo de transferencia de energía.....	42
3.1.3 Dispersión.....	43
3.1.4 Dispersión Raman.....	45
3.2 Análisis de Componentes principales (PCA)	
3.2.1 Introducción.....	46
3.2.2 Explicación geométrica del PCA.....	47
3.2.3 Álgebra matricial.....	50
3.2.4 Estandarización de las variables.....	51
3.3 Teoría de funcionales de la densidad (DFT)	
3.3.1 Introducción.....	52
3.4 Celdas térmicas de análisis.....	54

4. CORRIDAS EXPERIMENTALES

4.1 Materiales.....	57
4.2 Equipos.....	57
4.3 Metodología	
4.3.1 Experimentos en baja y alta temperatura.....	60

4.3.2	Análisis de componentes principales (PCA).....	61
4.3.3	Cálculos computacionales.....	61
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LOS EXPERIMENTOS DE AMONIO-BORANO	
5.1	Experimentos en baja temperatura	
5.1.1	Espectros Raman en baja temperatura.....	63
5.1.2	Transición de fase.....	64
5.1.3	Modos vibracionales de la red.....	66
5.1.4	Análisis de componentes principales.....	70
5.2	Liberación de hidrógeno	
5.2.1	Espectroscopía Raman en alta temperatura.....	77
5.2.2	Primer paso de liberación de hidrógeno.....	79
5.2.3	Análisis de componentes principales del primer paso de liberación de hidrógeno.....	81
5.3	Análisis computacional	
5.3.1	Introducción.....	85
5.3.2	Rotación de los grupos BH ₃ y NH ₃	86
5.3.3	Modificación del enlace BN.....	88
5.3.4	Modificación de los ángulos de BH ₂ y NH ₂ , de forma separada.....	89
5.3.5	Modificación de los ángulos de BH ₂ y NH ₂ , de forma conjunta.....	91
5.3.6	Combinación de dos modificaciones.....	92
5.4	Resultado del diseño y construcción de una celda termo-óptica	
5.4.1	Introducción.....	93
5.4.2	Cuerpo de la celda.....	94
5.4.3	Tapa de la celda.....	95
5.4.4	Base interna de teflón.....	96
5.4.5	Base móvil del portamuestras.....	98
5.4.6	Pruebas preliminares.....	100
6.	CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS	
6.1	Resultados de los experimentos por temperatura en amonio borano y los cálculos computacionales.....	103
6.2	Modelado con software.....	105
6.2	Resultados de la manufactura de la celda Termo-Óptica.....	105
	Referencias	107
	Publicaciones	121

Apéndices

Apéndice I: Hidrógeno en diferentes materiales.....	123
Apéndice II: Factor de grupo para amonio borano.....	128
Apéndice III: Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT).....	133
Apéndice IV: Espectros Raman con diferentes tasas de calentamiento.....	138
Apéndice V: Cálculos computacionales.....	141

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN

1.1 La necesidad de hidrógeno en el siglo 21

Uno de los problemas actuales que enfrenta el mundo, es la solución al problema energético, ya que la mayor fuente de energía hasta ahora, son los hidrocarburos. Los cuales, generan gases de efecto invernadero (CO, CO₂, etc.) y como consecuencia, el problema de cambio climático que ya estamos viviendo. Por esta razón, se proponen varias soluciones para generar energías limpias; entre ellas, la energía eólica, geotérmica, fotovoltaica, entre otras. Otra propuesta, es el uso de hidrógeno como combustible ya que su producto de oxidación es el agua (si reacciona solamente con oxígeno), por lo que se considera una fuente limpia de energía renovable. La cual se considerada de próxima generación para una gran variedad de aplicaciones, en especial en celdas de combustible para vehículos. Por otro lado, la creciente demanda energética actual, particularmente en la industria, requiere de energía en grandes cantidades, en donde, lo más adecuado sería producirla procurando la menor generación de elementos y procesos contaminantes.

Las energías renovables tiene un papel importante y la energía obtenida a partir del hidrógeno es considerada la fuente de energía más limpia en el siglo 21 [1]. Si queremos llegar a un 100 % del uso de energías renovables, requerirá de un proceso de adaptación tecnológica, en particular en relación con el equilibrio entre la oferta y la demanda de energía [2-4] y lo ideal sería que se acompañe de un cambio en los hábitos de consumo. La demanda de las energías renovables en los sistemas energéticos actuales plantea la necesidad de sistemas de almacenamiento de energía a gran escala para hacer frente a la variabilidad e intermitencia de las fuentes de energía renovable [2, 5, 6].

El uso inmediato del hidrógeno como fuente de energía, puede ser por reacción directa con oxígeno, para obtener energía en forma de calor, o en una celda de hidrógeno con membrana de intercambio protónico, para obtener una corriente eléctrica que mueve un motor y de esta forma hacer más eficiente la conversión energética [7], en este sentido, se realizan muchas investigaciones en membranas de intercambio, en electrolitos, para su óptimo aprovechamiento. También hay muchos estudios en recubrimiento interior de tanques de almacenamiento a bajas temperaturas y en el control de su válvula de salida.

En la naturaleza el hidrógeno es un elemento abundante, pero no se encuentra de manera aislada. Se encuentra presente en el agua, en gases como metano (CH_4), compuestos inorgánicos, hidrocarburos, etc. Sin embargo, aunque su mecanismo de reacción es conocido, aún existe el problema de distribución, manejo y almacenamiento, de forma segura y de manera accesible, en condiciones de presión y temperatura ambiente.

El uso de hidrógeno como fuente de energía es conocido desde hace mucho tiempo, su obtención es posible a partir de varias fuentes, pero conlleva al problema del manejo y almacenamiento de forma segura y de manera accesible, a presión y temperatura ambiente, ya que el hidrógeno es muy reactivo. Una posible solución es almacenarlo en materiales absorbentes como MOFs (Metal Organic Frameworks) o nanotubos de carbón, hidruros metálicos, entre otros, pero la cantidad almacenada es poca (1.4 a 7 % de su peso) [8-17] y su proceso de almacenamiento y liberación puede requerir una cantidad considerable de energía. Una propuesta es el uso de Amonio Borano (AB) como fuente de hidrógeno, ya que contiene 19.6% de su peso en hidrógeno [18].

1.2 Futuro del amonio borano como fuente de hidrógeno

La creciente demanda energética en todos los ámbitos de consumo, nos ha llevado a la búsqueda de nuevas fuentes de energía, en este ámbito el hidrógeno tiene un papel muy importante, particularmente porque al obtener energía de él, no estamos generando gases de efecto invernadero, sin embargo, su manejo presenta retos tecnológicos.

El uso de amonio borano como fuente de hidrógeno, representa un gran avance,

desde que se sintetizó por primera vez, ya que es un material con gran contenido de hidrógeno y, con el paso de los años, desde mediados del siglo pasado, se desarrollaron muchas investigaciones que nos llevaron a conocer más sobre su cinética en dirección a encontrar nuevos caminos más eficientes para la liberación de hidrógeno. En este tiempo, también se investigan formas alternativas de síntesis y son necesarios nuevos procedimientos en los que se invierta menos energía para su obtención, lo que también representa un gran reto.

Es de gran importancia conocer al amonio borano en diferentes condiciones de liberación, ya sea por termólisis, hidrólisis o con el uso de catalizadores. Ya que, si podemos tener algún control sobre su cinética, es muy posible poder evitar la formación de algunos subproductos, o al menos controlar la cantidad de ellos. En este trabajo mostramos el comportamiento del amonio borano en diferentes condiciones de calentamiento, y por medio del análisis de componentes principales, tenemos un indicio sobre qué proceso está encaminado a usar de manera más eficiente, la energía invertida en la liberación de hidrógeno.

Otra línea de investigación del amonio borano, sobre la que se continuará dedicando mucha atención, es el reciclado de los subproductos formados después de la liberación de hidrógeno, independientemente de la ruta de liberación. Lo ideal sería obtener amonio borano a partir de los subproductos, o poder integrar los subproductos en algún proceso encaminado a obtener energía sin generar contaminantes no deseados. En este proceso de reciclado de los subproductos, es muy importante tener en consideración la energía involucrada para el tratamiento de los subproductos, ya que si gastamos mucha más energía de la usada para obtener el amonio borano (descontando la que obtuvimos del hidrógeno liberado), esta tendrá que provenir de alguna parte y muchas veces terminamos consumiendo energía que proviene de fuentes que buscamos dejar de utilizar, como las de hidrocarburos. En este sentido se han obtenido muy buenos resultados en la liberación de hidrógeno del amonio borano, al disminuir su temperatura de liberación, al menos para el primer paso, con el uso de nanopartículas como catalizadores.

El uso de amonio borano particularmente en medios de transporte, lo llevará a ser

una fuente de energía limpia, sin embargo, de acuerdo con los resultados de las investigaciones en la formación de subproductos y la energía invertida para la liberación de hidrógeno, lo llevan a su aplicación tecnológica, en combinación con otros materiales, ya sea para obtener hidrógeno por hidrólisis, o nanoconfinamiento en materiales porosos, lo que implica agregar peso a una celda de combustible de hidrógeno a base de amonio borano, en este sentido, quizá comprometamos su uso para este propósito, debido a las normas para capacidades gravimétricas y volumétricas para 2020, que son: 7.5 % en peso y de 70 g/lt, en hidrógeno, respectivamente, impuestas por el departamento de energía de los Estados Unidos. Sin embargo, también puede ser una fuente de energía fija en la industria, es decir, podría asistir a motores eléctricos, con pilas de membrana de intercambio iónico. Además, este proceso se podría asistir con otras fuentes de energía limpia, como la fotovoltaica, para refrigeración en las pilas.

Presentamos el estudio vibracional del amonio borano, registrando a bajas temperatura su transición de fase de tetragonal a ortorrómbica, una zona de estabilidad estructural y dos nuevas bandas no reportadas experimentalmente en la región de bajas frecuencias. En el proceso de liberación de hidrógeno, registramos las diferencias entre las tasas de calentamiento y las relacionamos con la formación de subproductos, con ayuda del análisis de componentes principales.

1.3 Hipótesis

El análisis vibracional del AB, por espectroscopia Raman de alta resolución, en función de la temperatura revelará valores y condiciones propicias que podrían conducir a una mayor eficiencia en el proceso de liberación de hidrógeno. Como sabemos, el amonio borano contiene un 19.6% de su peso en hidrógeno y aún se siguen explorando nuevos procesos de liberación del hidrógeno, por lo que es importante investigar dichas condiciones. Además, el análisis vibracional de alta resolución en tiempo real, necesitaría contar con una celda Termo-Óptica adecuada para dichos resultados

1.4 Objetivo general

Conocer la respuesta vibracional del AB a alta resolución en función de la temperatura con diferentes tasas de calentamiento durante el proceso de liberación del hidrógeno en tiempo real. Además, para una caracterización completa se estudiará el AB por espectroscopia Raman a baja temperatura en la región de bajas frecuencias con alta resolución. Para dicho estudio se desarrollará una celda Termo-Óptica.

CAPÍTULO 2

2. AMONIO BORANO

2.1 Introducción

Hoy en día existen varios materiales que contienen hidrógeno, y algunos otros que lo almacenan por medios químicos o físicos, bajo diferentes condiciones de presión y temperatura, como mencionamos en el apéndice I. Un gran número de investigaciones se desarrollan en busca de materiales que puedan almacenar o contener la mayor cantidad de hidrógeno, es en este contexto, desde mediados del siglo pasado, en 1955, lograron sintetizar el amonio borano (BH_3NH_3 , AB) [19]. Años antes, en 1930, buscaron la manera de obtener el borano por amonización de diborano (B_2H_6), pero los intentos fallaron [20], en su lugar obtuvieron un dímero llamado diamonato de diborano [$\text{H}_2\text{B}(\text{NH}_3)_2^+][\text{BH}_4^-]$. A partir de 1955, el AB recibe mucha atención por su alto contenido de hidrógeno (19.6 % de su peso) y su estabilidad en condiciones de presión y temperatura ambiente [21, 22] desde entonces, es objeto de muchos estudios. En el siglo 20, se estudió principalmente desde un punto de vista fundamental y se concibió para su posible uso en la fusión nuclear inducida por láser. En el siglo XXI es considerado principalmente, como un material que almacena hidrógeno de forma química [22].

El amonio borano es un material que almacena hidrógeno y es particularmente interesante debido a su alto contenido gravimétrico de hidrógeno (19.6 %) y volumétrico (0.1 kg H_2 /L) [23] y bajo peso molecular de 30.86 g/mol [24]. Estas características, sugieren que puede ser una alternativa energética para aplicaciones de automóviles. El amonio borano es un material que a diferencia de la mayoría de los compuestos de boro-hidrógeno, se descompone antes de fundirse [25]. La descomposición es asistida por los siguientes métodos: hidrólisis

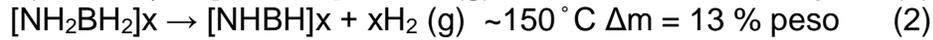
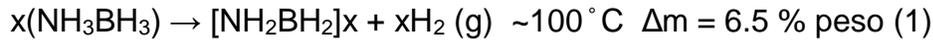
catalítica [26], termólisis [27] y termólisis catalítica [28]. Un reto futuro para el estudio del AB es conocer su comportamiento en condiciones de operación extrema. Esta información es crítica para un material que libera hidrógeno a bajas temperaturas en una reacción exotérmica [29].

El AB es un polvo blanco, su punto de fusión es de 104 °C, su masa molecular es de 30.865 g/mol, es estable a temperatura y presión ambiente [30], con un enlace dativo entre el N-B (par libre), formando una molécula polar, por lo que es soluble en agua. Es isoelectrónico con etano gaseoso $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$, pero tiene propiedades radicalmente diferentes, se propone como un material para usarse en celdas de combustible a base de hidrógeno [31, 32]. El AB y el etano tienen densidades gravimétricas de hidrógeno similares (20 y 19,4 % en peso, respectivamente), pero el AB tiene una densidad volumétrica considerablemente más alta (<0,3 para el etano y 146 gH/L para AB). El AB libera hidrógeno a una temperatura mucho más baja que el etano, debido a que el etano tiene una termodinámica desfavorable debido a los fuertes enlaces entre el carbón y el hidrógeno. El AB libera el hidrógeno en tres etapas, cuando se somete a un proceso de termólisis, por debajo de 200 °C, en las dos primeras, el H_2 obtenido representa alrededor del 13 % del peso de AB, esta es una propiedad de liberación de hidrógeno muy atractiva [33-37] para su uso como fuente de energía, y como un material para almacenar hidrógeno [38, 39].

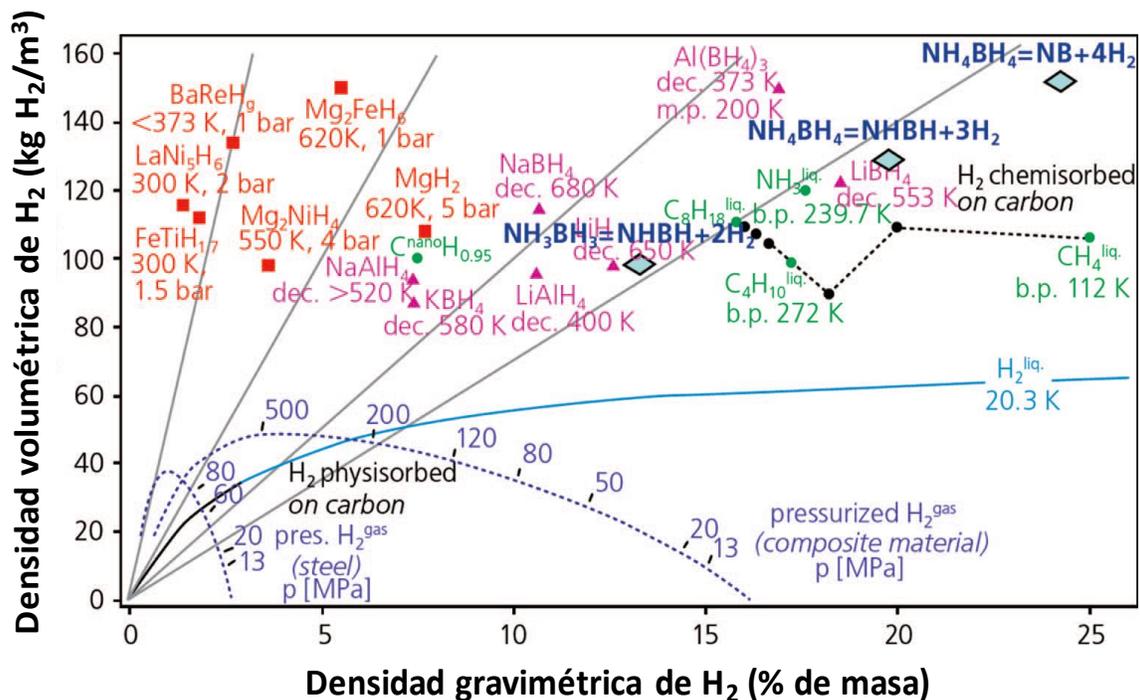
El amonio borano es un material que presenta varias ventajas respecto a otros materiales que contienen hidrógeno [40], estas son: De su 19.6 % de su peso en hidrógeno, se puede obtener hasta 3 mol de H_2 por mol de AB. Por termólisis, en su primera etapa de liberación, con una temperatura relativamente baja (alrededor de 100°C), puede liberar 1 mol de H_2 con alta pureza. El segundo paso de liberación tiene lugar alrededor de 150 °C y libera aproximadamente 1 mol de H_2 , en esta etapa, una desventaja es la formación de gases tóxicos y explosivos [41, 42]. La tercera etapa de la termólisis de AB escapa al interés de los investigadores porque requiere el uso de altas temperaturas (> 500 °C) [42].

En la literatura las siguientes ecuaciones, 1, 2 y 3, se utilizan para describir de manera general el proceso de liberación de hidrógeno del AB, por termólisis. Sin

embargo, el proceso de liberación es más complejo y, la formación de productos secundarios puede estar determinada por las condiciones en las que se lleve a cabo [43-45].



El amonio borano es visto como un material con alto potencial para el almacenamiento de hidrógeno, tiene una alta densidad de almacenamiento gravimétrico de hasta 19.6 % en peso, comparado con otros materiales, como se muestra en la figura 1. Sin embargo, a pesar del contenido teórico de hidrógeno gravimétrico de 190 g/kg y del contenido volumétrico de hidrógeno de 100 g/L, debemos de considerar, que, si se liberaran los 3 equivalentes de hidrógeno, se podría producir nitruro de boro (BN).



de formación estándar de $\Delta H^{\circ}_{298K} = -59,97 \pm 0,37$ kcal/mol), demasiado estable para ser regenerado y volver a formar amonio borano, invirtiendo una cantidad razonable de energía en el proceso, por esta razón, algunos autores consideran que solo se puede utilizar dos tercios del contenido de hidrógeno del AB como máximo (13.06 %) en un proceso de liberación por termólisis. Muchos estudios tienen como objetivo, el control de la cinética de la descomposición del AB por termólisis, con respecto a las temperaturas de inicio, la liberación rápida de hidrógeno y la formación de productos secundarios como la borazina ($B_3H_6N_3$) y diborano (B_2H_6).

2.2 Síntesis de amonio borano

Los primeros estudios sobre la síntesis de AB comenzaron en la primera mitad del siglo 20. Con la reacción directa de amoníaco y diborano que resultó en la formación inesperada de diborano diamónico (DADB) [47], en éter dietílico transformado en AB bajo el efecto catalítico de NH_3 según los informes compartidos por Shore y Parar. En estudios de síntesis de AB, se formó DADB entre la reacción y tuvieron dificultades para separar este compuesto de AB [48].

Este problema prueba que la estructura del AB no es estable. En los estudios realizados entre 1939 y 1948, se propusieron hipótesis para apoyar el hecho de que DADB está en la estructura del AB. En 1958, como resultado del grupo de trabajo de Parry, se publicó la estructura DADB $[NH_3BH_2NH_3] [BH_4]$. En 1955, Shore y Parry sintetizaron AB monomérico como resultado de la reacción de metátesis de la sal de amonio y el metal borohidruro en éter como disolvente, a temperatura ambiente y aislados del medio de reacción [19].

Años más tarde [49-52], sintetizaron AB mediante desplazamiento de NH_3 con borano complejo como base de Lewis. Sin embargo, el uso de NH_3 no es adecuado para la producción a escala industrial de AB puro. Como resultado de los estudios experimentales y teóricos [53, 54], quedó claro que DADB y AB se formaron como resultado del método de desplazamiento. AB se produjo con una pureza del 93-95 % y un rendimiento del 91-94 % mediante el uso de tolueno como disolvente no polar y sulfuro de dimetilo como un ácido de Lewis fuerte o

dimetilanilina. Recientemente fue sintetizado AB con un contenido de DADB del 5-10% a baja temperatura de amoníaco y diborane con una eficiencia del 92% [55]. Desde entonces, la síntesis de AB se lleva a cabo mediante tres tipos de reacciones; (1) reacción de metátesis de NH_4X y MBH_4 en solventes adecuados; (2) desplazamiento de L y NH_3 en la estructura de $\text{L}\cdot\text{BH}_3$; y (3) degradación de DADB. Los métodos realizados en la síntesis de AB se clasifican y explican en detalle de la siguiente manera:

El método por metátesis consiste en la reacción entre sales de amonio (NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) y borohidridos (LiBH_4 , NaBH_4) suspendidos en un solvente orgánico (tetrahidrofurano, dioxano) para formar borohidruro de amonio $[\text{NH}_4]^+ [\text{BH}_4]^-$, que es un compuesto intermedio e inestable bajo condiciones ambiente, que al perder H_2 , forma BH_3NH_3 , [19, 56-59]. En este método, la pureza de AB se puede controlar optimizando el volumen de los solventes, el tiempo de reacción y la relación molar de los precursores [56, 59, 60]. En este sentido, se han reportado mejores rendimientos al agregar un poco de amoníaco en tetrahidrofurano [57, 60, 61] o usando 2-metiltetrahidrofurano como solvente y un poco de agua como promotor [62]

El segundo método es el desplazamiento de una base, esta reacción involucra amonio NH_3 como base fuerte y boranos como: $\text{L}\cdot\text{BH}_3$ ($\text{L} = (\text{CH}_3)_2\text{O}$, $(\text{CH}_2)_4\text{O}$ o $(\text{CH}_3)_2\text{S}$) [63-66] como base débil, la reacción tiene lugar en un solvente orgánico (dielil éter, diglyme) en temperaturas debajo de 0°C , es posible hacer la reacción a 20°C , cuando $\text{L} = (\text{CH}_3)_2\text{S}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})$ y $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ [66, 67].

El tercer método es por degradación de diamonio diborano. En este método se ocupa diborano (B_2H_6), que al desdoblarse de forma simétrica, reacciona con 2NH_3 en un solvente orgánico a temperaturas bajo cero (-78 a -44°C), este camino, también puede conducir a la formación de diamoniato de borano $[\text{H}_2\text{B}(\text{NH}_3)_2]^+ [\text{BH}_4]^-$, cuando la división no es simétrica por parte del diborano y la reacción ocurre sin solvente o en presencia de un solvente débil donador de electrones, como el n-hexano. Del diamoniato de borano se puede obtener $\text{AB} + \text{H}_2 + 1/n(\text{BH}_2\text{NH}_2)_n$ [63-65].

El AB tiene propiedades de deshidrogenación favorables (aunque es necesario mejorarlas). Sin embargo, la reacción exotérmica en el proceso de liberación, ya sea por hidrólisis o termólisis requiere un reciclado químico de los subproductos hidrolíticos o termolíticos, para su reformación u óptimo aprovechamiento.

Otro camino para obtener AB, consiste en la reducción de un compuesto de metoxiborato ($\text{NH}_4\text{B}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$) por litio alanato LiAlH_4 o LiH/AlCl_3 en la presencia de una sal de amonio (NH_4Cl), la reacción se realiza en tetrahidrofurano a baja temperatura [56, 48].

2.3 Exploración molecular

El aducto NH_3BH_3 se forma a través de un enlace dativo en donde el par solitario del NH_3 , interactúa con el orbital p vacío del boro en el BH_3 . Los átomos de hidrógeno en los fragmentos NH_3 y BH_3 tienen un comportamiento químico distinto. La electronegatividad de los átomos de nitrógeno lleva a tomar electrones de sus tres átomos de H cercanos, lo que lleva a una carga positiva parcial de los tres átomos de hidrógeno enlazados con el nitrógeno ($\text{H}^{\delta+}$, hidrógenos protónicos). Por el contrario, el carácter electropositivo de los átomos de boro conduce a que ceda electrones a sus tres átomos de hidrógeno vecinos ($\text{H}^{\delta-}$, hidrógenos hídricos) [68].

Las moléculas individuales de NH_3BH_3 se mantienen unidas por interacciones fuertes de van der Waals (vdW) debidas a los enlaces dihidrógeno entre los átomos de hidrógeno protónico e hídrico en los extremos NH_3 y BH_3 adyacentes. Las interacciones protón-hidruro dominan las propiedades físicas y químicas del sólido AB y juegan un papel termodinámico central en la evolución de hidrógeno a partir de este hidruro molecular [69].

La polaridad en la molécula de AB lleva a la formación de una red enlaces entre los átomos de hidrógeno, $\text{NH}^{\delta+} \cdots \delta^-\text{HB}$, estos enlaces tienen una energía de interacción sustancial de 26 kJ/mol [70], que llevan a una inusual distancia entre los átomos de hidrógeno, en la fase ortorrómbica la distancia es entre 2.0 y 2.2 Å, la cual es considerablemente más corta que la suma de los radios de van der Waals para dos átomos de hidrógeno (2.4 Å) [71]. Incluso con la corta distancia del enlace NH, la libertad de orientación en la estructura tetragonal da una

distancia mínima de enlace entre hidrógenos $\text{NH}^{\delta+} \dots \delta-\text{HB}$ de solo 1,91(5) Å, figura 2. Esta distancia surge cuando los enlaces tanto en un átomo de nitrógeno como en el átomo de boro de una molécula vecina de AB, están orientados a 45° con respecto a los planos $\{100\}$, y es considerablemente más corto que los enlaces entre hidrógenos en la fase ortorrómbica del AB. Las consideraciones de simetría impiden que todos los enlaces entre hidrógenos tengan la mínima longitud, que se basa en una alineación favorable entre las moléculas vecinas de AB. Sin embargo, también parece probable que esta cercanía entre los hidrógenos $\delta+$ y $\delta-$, contribuya a la liberación de H_2 molecular del AB sólido. Los ángulos de enlace B–N–H y N–B–H en ambas fases están cerca del ángulo tetraédrico ideal y no sugieren ninguna configuración diferente de la geometría tetraédrica esperada alrededor de los átomos de boro y nitrógeno.

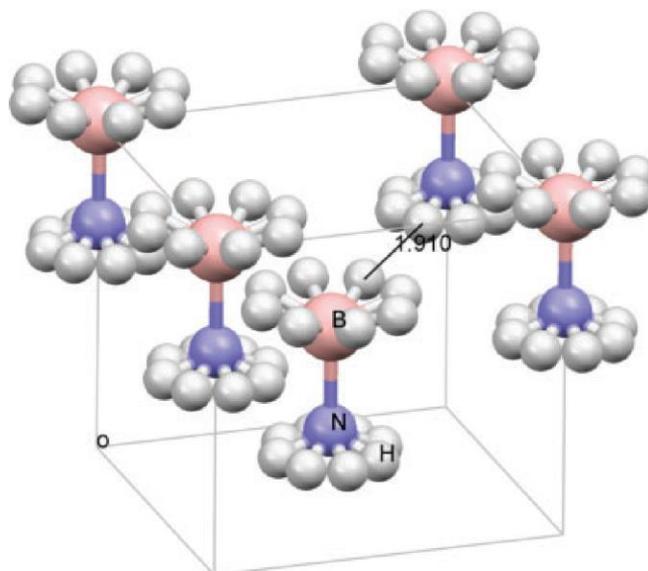


Figura 2. Estructura cristalina de AB fase tetragonal con los átomos de hidrógeno (gris) girando en forma desordenada alrededor de los átomos de boro (rosa) y nitrógeno (azul). También se indican las distancias H---H entre moléculas [72].

La molécula de amonio borano presenta una polarización, debido a la diferencia de electronegatividad del átomo de boro (χ 2.04) y de nitrógeno (χ 3.04) da como resultado una distribución de carga heterogénea en la molécula. Los átomos de hidrógeno de los grupos BH_3 son hidrídicos $\text{H}^{\delta-}$ y los átomos de hidrógeno de la fracción H_3N son protónicos $\text{H}^{\delta+}$ [73-78]. Se ha calculado que presentan cargas de

Mulliken de -0.195 y +0.210, respectivamente [79]. En otros trabajos, se ha reportado para el átomo de boro, cargas de -0.105 y -0.09, y para el átomo de nitrógeno cargas de +0.391 y +0.25 [80, 76]. Se reportan cargas netas (es decir, la suma de la carga nuclear y la población de electrones de los átomos en la molécula) de -0.7103 y +0.4266, respectivamente [81].

La carga de Mulliken en el átomo de nitrógeno es negativa, variando de -0.889 a -0.3284 [76, 78, 80, 82- 87]. Para el átomo de boro, la carga de Mulliken es casi cero con un valor de -0.02 [80, 82, 84, 85], o ligeramente negativa, tomando valores de -0.132 y -0.26 [76, 78, 87]. El enlace NH es, por lo tanto, fuertemente dipolar y el enlace BH débilmente dipolar. Esto conduce a un arreglo lineal por parte de los átomos NH...N, respecto al átomo de boro, se presenta un arreglo curvo para los átomos BH...H (de 95° a 120°) [76].

La distribución de carga heterogénea entre los átomos de boro y nitrógeno induce una transferencia de densidad electrónica del NH₃ al grupo BH₃, formando un enlace dativo débil [78, 88, 89]. Se reporta la transferencia de carga de 0.25 a 0.69 electrones [84, 85, 87, 90]. El enlace BN tiene un fuerte enlace σ y un ligero antienlace π [84, 91]. Es 65% iónico [92]. Las distancias entre los átomos de boro y nitrógeno, se calcula que están entre 1.6 y 1.666 Å para BH₃NH₃ en un estado de mínima energía [84, 93-95]. El rango fue confirmado experimentalmente por espectroscopía de microondas en AB en estado gaseoso [96]. Los métodos computacionales muestran que, al aplicar un campo eléctrico, el enlace dativo se puede alargar gradualmente (concomitantemente con una disminución de las cargas negativas y positivas en los grupos BH₃ y NH₃) hasta que se rompe [97]. Para el AB en estado gaseoso, se calcularon momentos dipolares entre 5,22 D y 5,889 D [84, 88, 98- 104]. También se reportan valores más grandes, de 6,56 D y 6,78 D, para una molécula con mayor transferencia de carga [79, 105]. Por medio de espectrometría de microondas en AB en estado gaseoso, se encontró un momento dipolar de 5.216 D asociado a un enlace BN de 1.66 Å en una temperatura de 35 a 45°C [96, 106], en la figura 3 se muestra la molécula de AB, con las distancias de enlaces y el momento dipolar. Para el AB solubilizado en hexano y agua, se calcularon valores momento dipolar de 5.7 D y 5.9 D,

suponiendo distancias del enlace BN de 1.62 Å y 1.57 Å [95]. Se simuló el efecto de la constante dieléctrica del solvente (que varía de 1 a 200) sobre la molécula de amonio borano; se observó un acortamiento de la distancia del enlace entre el boro y el nitrógeno (1.689 Å a 1.663 Å) y un aumento del momento dipolar (5.572 D a 6.247 D) con el aumento de la constante dieléctrica [107]. Experimentalmente, se midió un momento dipolar de 4.9 D a 25 °C para el borano de amoníaco (fracción molar 0.201) solubilizado en dioxano [108].

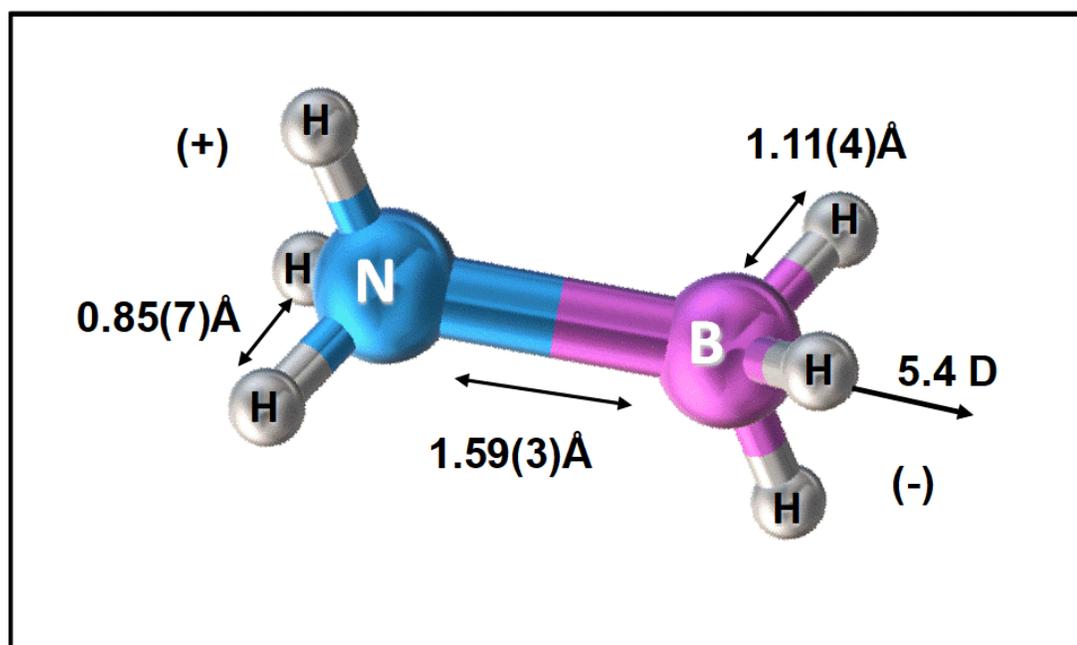


Figura 3. Molécula de AB con sus distancias atómicas en la fase tetragonal (298 K), datos de ref. [109].

2.4 Exploración estructural

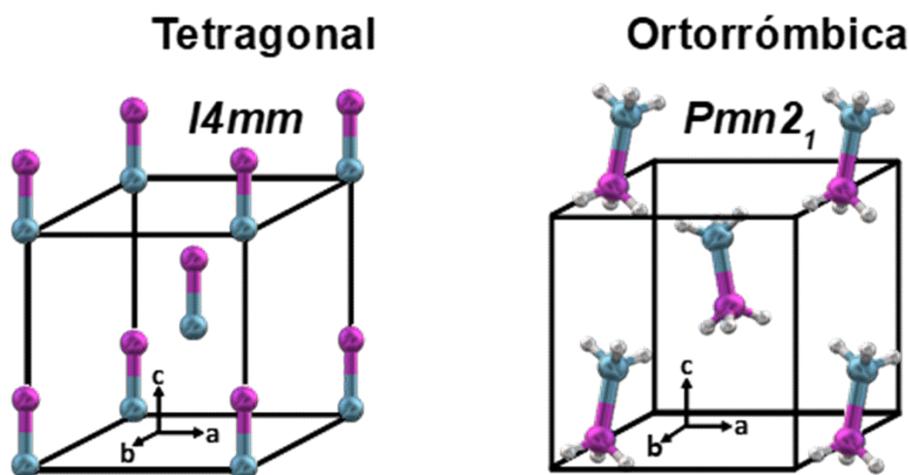
2.4.1 Transición de fase de amonio borano

A temperatura y presión ambiente, el amonio borano presenta una estructura tetragonal centrada en el cuerpo, con un grupo espacial $I4mm$ y parámetros de red: $a= 5.255$ y $c= 5.048$ Å, las moléculas de AB están ubicadas en los vértices y en el centro del cuerpo de la celda unitaria, y tienen todos sus enlaces B-N orientados en la misma dirección paralela al eje “c” [110, 111]. Los átomos de hidrógeno giran rápidamente alrededor de cada átomo de boro y nitrógeno,

respectivamente, figura 2, o como grupos BH₃ y NH₃ individuales que están orientados aleatoriamente con respecto a las direcciones “a” y “b”. Se sabe que estos grupos pueden tener diferentes velocidades de giro [109].

Al disminuir la temperatura, alrededor de los 225 K, el AB presenta una transición de fase de tetragonal a ortorrómbica, perteneciente al grupo espacial *Pmn2₁*, en esta estructura se mantiene el mismo número de moléculas por celda unitaria que en la estructura ortorrómbica (*Z=2*) [A], figura 4. En la transición de fase del AB tetragonal a ortorrómbica, la estructura cristalina sufre el primer cambio: las velocidades de rotación de los átomos de hidrógeno disminuyen y son localizados en la estructura cristalina del AB [109, 112].

Figura 4. Estructuras cristalinas de AB a presión y temperatura ambiente Tetragonal (izquierda), a



presión ambiente y <225 K Ortorrómbica (derecha).

En la estructura ortorrómbica se ha reportado que los átomos de hidrógeno tienen cuatro sitios no equivalentes en la molécula de AB; es decir, en el átomo de boro dos enlaces de hidrógeno son equivalentes y uno no lo es; y lo mismo ocurre en el átomo de nitrógeno [112] (para nitrógeno: *H1*, *2H2*; para boro: *H3* y *2H4*). La transición de fase también muestra una disminución en la longitud del eje “b” y una inclinación del enlace BN con respecto a la dirección del eje “c”, en el plano que forman las direcciones “b” y “c” [113-115]. La transición de fase del AB, se reporta a 225 K [116], 220 K [109] y 217 K [117], preservando su estructura

molecular.

Antes de la transición de fase los átomos de hidrógeno intercambian posiciones dentro de las tres disponibles para cada uno de los grupos BH₃ y NH₃, el movimiento para cada grupo es independiente, siendo el grupo NH₃ el que se mueve más rápidamente respecto del grupo BH₃, la dependencia del movimiento con la temperatura para cada grupo es independiente y conforme se baja la temperatura las tasas de movimiento van teniendo aproximadamente el mismo valor. En alta temperatura (fase tetragonal) el movimiento de los grupos BH₃ y NH₃ es muy rápido y entre temperatura ambiente y 200 K los grupos se reorientan en tasas comparables.

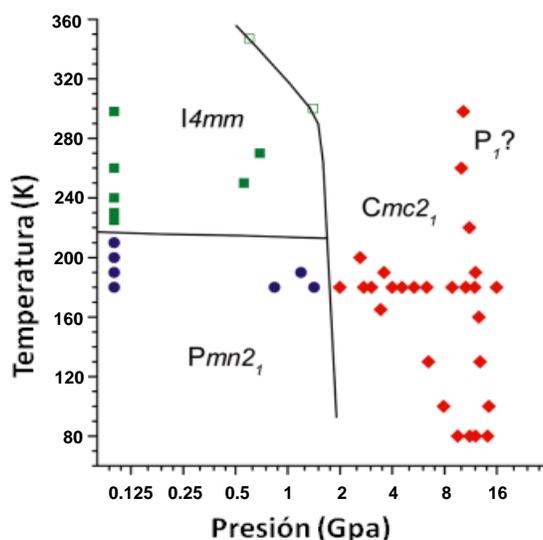


Figura 5. Diagrama esquemático de fase del AB en la región de presión de 0 a 15 GPa (en escala log 2) y la región de temperatura de 80 a 350 K. Los cuadrados para la fase *14mm*, círculos para la fase *Pmn2₁* y diamantes para la fase *Cmc2₁*. Los cuadrados abiertos sobre la línea son adoptados de resultados de rayos X [118]. Las líneas continuas denotan los límites aproximados entre las tres fases conocidas [119]. La fase *P₁?* etiquetada se considera provisional.

La estructura cristalina de AB también, puede tener más transiciones de fase cuando se le somete a cambios de presión y temperatura, figura 5, estas fases han sido analizada por difracción de rayos X y por medio de cálculos teóricos; estableciendo que a temperatura ambiente y sobre 1.5 GPa, el AB cristaliza en una nueva estructura ortorrómbica ordenada perteneciente al grupo espacial *Cmc2₁* con cuatro moléculas por unidad de celda [118, 120], figura 5. Otros

experimentos de difracción de neutrones y rayos X de alta presión y cálculos teóricos funcionales de densidad confirmaron estas observaciones, pero también propusieron una nueva estructura triclinica con el grupo espacial $P\bar{1}$ por encima de 8 GPa [120].

Más recientemente, investigaron las propiedades estructurales y dinámicas de borano de amoníaco a altas presiones de hasta 60 GPa mediante simulaciones de dinámica molecular, lo que ayudó a comprender la relación y el mecanismo de transformación entre las tres fases conocidas de AB [122]. Un reciente estudio Raman de alta presión, de hasta 65 GPa, sugirió una nueva transición de fase a 27 GPa.[123] Toda esta nueva información ha permitido actualizar el diagrama de fase de NH_3BH_3 como se muestra en la figura 6

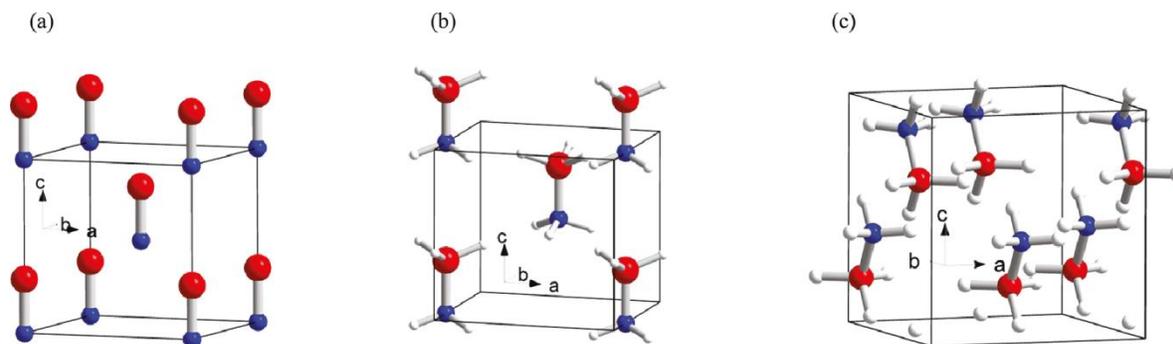


Figura 6. Estructura cristalina de AB en temperatura y presión ambiente (grupo espacial $I4mm$) (a), en presión ambiente y temperatura menor a 225 K (grupo espacial $Pmn21$) (b) y con presión mayor de 1.5 GPa y temperatura ambiente (grupo espacial $Cmc2_1$) (c). Los átomos de hidrógeno en (a) no se muestran debido al desorden de las orientaciones [113].

2.4.2 Modos vibracionales de la red y de la molécula de AB

Se han realizado diversos estudios mediante espectroscopía Raman en diferentes condiciones experimentales de presión o temperatura [30, 121, 124-126]. Por medio de cálculos computacionales, se ha simulado la molécula de AB, en condiciones de alta presión (GPa) o bajo distintas temperaturas [127, 128], en otros casos se obtuvieron los espectros en distintas temperaturas, en las condiciones mencionadas se observan cambios de fase. La molécula de AB presenta modos de vibración que van desde la región de 100 a 3600 cm^{-1} . Los modos vibracionales se clasifican en seis regiones de frecuencias [114], que se

describen a continuación:

- Región de bajas frecuencias ($100-500\text{ cm}^{-1}$), que contiene los modos vibracionales de la red cristalina
- Región espectral media baja ($500-900\text{ cm}^{-1}$), donde se observan los modos vibracionales relacionados con B-N (stretching).
- Región intermedia ($900-1300\text{ cm}^{-1}$), relacionada a los modos vibracionales debidos a BH_3 (deformations).
- Región espectral media alta ($1300-1700\text{ cm}^{-1}$), donde se observan los modos vibracionales de NH_3 (deformations).
- Región de altas frecuencias ($2200-2250\text{ cm}^{-1}$), que contiene los modos vibracionales debidos a B-H (stretching).
- Región de ultra altas frecuencias ($3100-3400\text{ cm}^{-1}$), que contiene los modos vibracionales de N-H (stretching).

Región de estiramiento N–H

Los espectros Raman a temperatura ambiente y presión ambiente, muestran dos bandas en 3316 cm^{-1} asimétrico E , y en 3250 cm^{-1} simétrico A_1 . Se observa también una tercera banda en 3176 cm^{-1} , esta banda no está asignada en trabajos previos [129-131], y es posible que este modo vibracional sea resultado de la resonancia del sobretono en 1600 cm^{-1} , apareciendo como un modo de deformación de NH_3 , que proviene del N-H fundamental de estiramiento simétrico. Medidas de polarización con analizador polar rotacional, indican que el modo en 3176 cm^{-1} , tiene el mismo comportamiento de polarización que el modo A_1 en 3250 cm^{-1} . Al enfriarse desde temperatura ambiente hasta antes de la temperatura de transición, en la fase tetragonal, los modos con simetría E y A_1 decrecen 3310 y 3248 cm^{-1} . Apenas debajo de la temperatura de transición, en 224 K , el modo vibracional E se desdobra en dos componentes que aparecen en 3327 y 3302 cm^{-1} . El modo A_1 que aparece en la fase tetragonal, permanece intacto después de la transición de fase, en 3249 cm^{-1} , sin embargo, a partir de 220 K se observa una banda débil, cerca del modo en 3249 cm^{-1} , este modo no asignado es de esperarse, de

acuerdo con el factor el desdoblamiento asociado al factor de grupo C_{2v} . Este modo no asignado, se desdobla en dos modos de alta frecuencia, que aparecen en 3199 y 3171 cm^{-1} , en la fase ortorrómbica.

Región de estiramiento B-H

En esta región el espectro Raman se observan dos bandas intensas en 2279 y 2375 cm^{-1} , se distingue también, otra banda no muy resuelta, en 2328 cm^{-1} . Los primeros estudios en polvos [129, 132] y en líquidos [133], asignaron al modo en 2328 cm^{-1} como de estiramiento (stretch) asimétrico para B-H y, el modo en 2280 cm^{-1} , como simétrico de estiramiento (stretch) para B-H. Estudios recientes en monocristales de AB, asignan a la banda en 2375 cm^{-1} , como un modo asimétrico de estiramiento para B-H, pero asigna el modo de estiramiento simétrico a la banda en 2328 o 2279 cm^{-1} [134]. Medida de polarización, sugieren que ambas bandas, 2279 y 2375 cm^{-1} , son muy polarizadas, mientras que la banda en 2328 cm^{-1} es despolarizada. Con base en medidas de polarización obtenida a 88 K , se asigna a la banda en 2279 cm^{-1} el modo vibracional simétrico de estiramiento para B-H con una simetría $C_{4v} A_1$ y tentativamente a la banda en 2328 cm^{-1} un modo vibracional asimétrico de estiramiento para B-H, con simetría $C_{4v} E$.

Después de la temperatura de transición de fase, solo la banda en 2278 cm^{-1} se desdobla en dos componentes, $C_{2v} A_1$ y B_2 , como lo predice el análisis completo del factor de grupo. Desafortunadamente el ancho de las bandas en los espectros, por debajo de la temperatura de transición, es muy amplio como para distinguir el desdoblamiento de supuesto modo con simetría $C_{4v} E$. A 178 K , se pueden resolver dos bandas adicionales en 2356 y 2381 cm^{-1} que, junto con el modo en 2429 cm^{-1} , pueden representar el desdoblamiento completo del factor de grupo para el modo con simetría $C_{4v} E$. Después de un enfriamiento adicional, se pueden observar cambios isotópicos correspondientes a ^{10}B y ^{11}B que producen un espectro vibracional muy complejo [115].

Modos de deformación y balanceo

Los modos vibracionales asociados con la deformación para los grupos BH_3 y NH_3 , presenta, cada grupo, un modo ν_2 (umbrella) y ν_3 (scissor), por parte de los átomos de hidrógeno que forman los enlaces. Los modos de deformación del grupo NH_3 se presentan en frecuencias mayores que BH_3 . Se asignan dos modos, asimétrico y simétrico de deformación para el grupo NH_3 , aproximadamente en 1600 y 1374 cm^{-1} , respectivamente [115]. También se observa débilmente un modo en 1450 cm^{-1} , que se atribuye a un sobretono de un modo vibracional de balanceo (rock) de baja frecuencia [135].

A 224 K , el modo de deformación del NH_3 asimétrico presente en la fase tetragonal, se divide en solo dos bandas que aparecen en 1595 y 1615 cm^{-1} en lugar de los cuatro modos esperados, de acuerdo con el desdoblamiento del factor grupo para la simetría C_{2v} . La medida de polarización de 88 K indica que la banda en 1400 cm^{-1} está despolarizada, mientras la banda en 1374 cm^{-1} está polarizada, lo que sugiere que se les puede asignar una simetría C_{2v} B_2 y A_1 , respectivamente.

El modo armónico en 1450 cm^{-1} se vuelve más intenso a temperaturas más bajas y se divide en dos modos, uno altamente polarizado y otro despolarizado a la temperatura de transición de fase.

Hay menos consenso en la literatura con respecto a las asignaciones de simetría de los modos de deformación BH_3 . En esta región los espectros Raman muestran una banda en 1175 cm^{-1} que se asigna a un modo simétrico [136], pero otros estudios realizados en monocristal, polvos y molécula aislada, han asignado este modo como asimétrico, la razón principal es que los modos asimétricos tienen más energía que su contraparte simétrica [130, 133]. Estudios de polarización a temperatura ambiente encuentran que este modo vibracional está despolarizado, lo cual respalda la asignación de la banda en 1189 cm^{-1} como un modo vibracional degenerado de la simetría C_{4v} E . La frecuencia reportada para el modo vibracional de deformación simétrica de BH_3 , varía de 1155 cm^{-1} al intervalo de frecuencias que va de 1060 a 1026 cm^{-1} [130, 132-134 136]. Al

tomar medidas de polarización a temperatura ambiente, se ha reportado este modo vibracional en 1155 cm^{-1} , como un modo simétrico $C_{4v} A_1$ [115].

Los modos vibracionales de deformación para BH_3 , presenta simetrías $C_{4v} E$ y $C_{4v} A_1$, cada uno se desdobra en dos modos vibracionales, al enfriarse, llegando a la fase ortorrómbica. Los modos vibracionales $C_{4v} E$ se presentan en 1178 y 1209 cm^{-1} , respectivamente, en la fase tetragonal. Los modos $C_{4v} A_1$ aparecen en 1156 y 1164 cm^{-1} , respectivamente y junto con los dos anteriores, están presentes en la fase ortorrómbica. Los cuatro modos vibracionales en la región de los grupos BH_3 y NH_3 , son confirmados por medidas de dispersión inelástica de neutrones (Inelastic neutron scattering, INS), llevadas a cabo a 30 K [135]. También se ha confirmado que, a 88 K , los dos modos para $C_{4v} E$ (1178 y 1209 cm^{-1}), muestran otro desdoblamiento, formando cuatro modos, de acuerdo por lo predicho por el desdoblamiento del factor de grupo C_{2v} [115].

En esta región, un modo vibracional alrededor de 1060 cm^{-1} , se asigna ya sea simétrico o asimétrico de balanceo (rocking), para NH o BH [129, 136,], o como un modo de deformación BH [137, 133]. De acuerdo con análisis de desplazamiento de estructura electrónica, se sugiere que este modo vibracional se describe mejor al considerarse como un movimiento de balanceo, generado por los planos de los átomos de hidrógeno de los grupos BH_3 y NH_3 . En una sola molécula de AB , los planos son paralelos y podemos visualizarlos como dos planos que giran alrededor de los átomos de boro y nitrógeno, respectivamente. De acuerdo con medidas de polarización a temperatura ambiente, se asigna el $C_{4v} E$ para la banda de 1060 cm^{-1} . Al enfriar por debajo de 224 K , este modo se desdobra en tres bandas en 1080 , 1066 y 1062 cm^{-1} , esta última banda, es altamente polarizable y se le asigna simetría $C_{2v} A_1$, de acuerdo con medidas de polarización Raman obtenidas a 88 K . Por otra parte, medidas de INS a 30 K [135] confirman tres picos en esta región, lo que sugiere que dos de los modos predichos son coincidentemente degenerados.

En la región de bajas frecuencias, se observa experimentalmente una banda en 726 cm^{-1} , que trabajos anteriores le asignan un modo vibracional del tipo balanceo (rocking) asimétrico, producido por la combinación de movimientos de B-H y N-H. De acuerdo con análisis de desplazamientos atómicos, este modo también involucra el movimiento de planos de los átomos de hidrógeno, que giran alrededor de los átomos de boro y nitrógeno, pero estos planos no se encuentran paralelos. De acuerdo con mediciones de polarización a temperatura ambiente, la banda en 726 cm^{-1} , tiene una simetría $C_{2v}A_1$. Este modo muestra un desdoblamiento en tres bandas al ser enfriado por debajo de 224 K.

Bajas frecuencias B-N

En esta región se observa experimentalmente en condiciones de temperatura y presión ambiente, una banda alrededor de 785 cm^{-1} , esta banda tiene contribuciones de los isótopos del boro, ^{11}B y ^{10}B , que son parte de un modo vibracional simétrico de estiramiento (st, stretching). La diferencia de frecuencias entre las bandas asociadas a los ^{11}B y ^{10}B , es de 16 cm^{-1} , esta diferencia es congruente con lo que se podría predecir a partir de la diferencia de masa entre los isótopos, para un modo vibracional de estiramiento simétrico [134], estas bandas aparecen experimentalmente en 782 y 798 cm^{-1} , en un espectro ha obtenido a temperatura y presión ambiente. Además, la banda de ^{10}B con mayor frecuencia, no se observa en los espectros Raman de muestras enriquecidas con ^{11}B . Las mediciones de polarización a temperatura ambiente indican que estos modos están altamente polarizados y se les asigna una simetría $C_{4v}A_1$. No se observan bandas adicionales en la transición de fase de tetragonal a ortorrómbica, pero aproximadamente a 215 K se observan experimentalmente, dos bandas muy juntas, con una de ellas más intensa. Según las mediciones de polarización a 88 K, a estas bandas se les asigna una simetría $C_{2v}B_2$ y a los modos intensos se les asigna simetría $C_{2v}A_1$, lo que indica un desdoblamiento del factor de grupo C_{2v} [115].

Actualmente no están definidos los modos vibracionales en la región

de bajas frecuencias, en particular para los que se encuentran en frecuencias menores de 100 cm^{-1} . Algunos autores, con base en cálculos computacionales por DFT (por sus siglas en inglés: Density functional theory), reportan once modos de vibración para la región de bajas frecuencias [130], de la fase ortorrómbica, en el intervalo de $100\text{-}350\text{ cm}^{-1}$. Por otra parte, también se han reportado doce modos vibracionales para la región de bajas frecuencias [107] en el intervalo comprendido entre 50 y 350 cm^{-1} , realizando cálculos computacionales, simulando un espectro a 10 K (fase ortorrómbica). Los cálculos se hacen a baja temperatura para la fase ortorrómbica, ya que en esta fase los modos vibracionales se pueden corroborar experimentalmente con mayor definición e intensidad, en comparación con la fase tetragonal.

2.5 Exploración térmica

2.5.1 Descomposición térmica de amonio borano

Existen diversas formas para la obtención de hidrógeno, por medio de reacciones químicas o por métodos físicos. En el caso de la molécula de AB, una de las formas de obtener hidrógeno, es por medio de su descomposición térmica, aunque puede ser una forma un poco insegura, dependiendo del manejo de la temperatura y la tasa de calentamiento, ya que en el proceso no se tiene mucho control sobre los residuos que se forman, algunos de ellos inflamables. En la literatura, se ha reportado el uso de la descomposición térmica de AB, para la obtención de boro nitrógeno hexagonal en película delgada, por medio de deposición química de vapor (CVD) para nuevas aplicaciones electrónicas y optoelectrónicas. Se ha estudiado mucho sobre la descomposición térmica de la molécula de amonio borano, incluso se ha observado una inusual emisión de luz cuando la reacción de descomposición térmica se lleva a cabo en una atmósfera de oxígeno, detectada por la técnica de emisión termofotométrica (ETP) [138]

El comportamiento termolítico de la molécula del AB ha sido ampliamente estudiado. En varias investigaciones se ha observado que el proceso de descomposición térmica ocurre de forma gradual, y se mencionan tres pasos con variaciones en los rangos de temperatura, dependiendo de la tasa de

calentamiento, la forma de síntesis y la pureza de la muestra [139-142]. Se ha encontrado que en el rango de temperaturas alrededor de 98 °C a 116.5 °C, comienza la descomposición térmica.

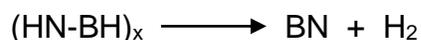
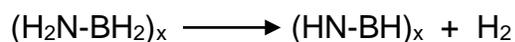
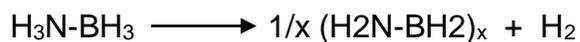
En presión atmosférica la molécula de AB comienza a evaporarse alrededor de 110 °C. En estado sólido y presión ambiente, es estable al menos hasta 70 °C y cuando se calienta a más de 200 °C, comienza a perder masa hasta alrededor de 30%. Si AB en polvo es calentado instantáneamente a 112 °C o más, comienza a fundirse y algunas veces se evapora emitiendo una flama azul verdosa. En condiciones de baja presión con temperatura de 70 °C, el AB comienza a evaporarse muy lentamente y la tasa de evaporación se incrementa por arriba de los 100 °C. También, a baja presión el AB experimenta un proceso de fundición si la temperatura se incrementa rápidamente a 100 °C. Este comportamiento no ha sido explicado con suficiente claridad, pero se especula que es debido a residuos de agua o por causa de la vigorosa evolución del hidrógeno [143], en este caso, el nitrógeno es necesario para prevenir la rápida sublimación del AB y facilitar su descomposición termal [144] cerca del estado sólido.

En comparación con la mayoría de los hidruros diseñados para el almacenamiento de hidrógeno en estado sólido, la molécula de amonio borano se descompone a temperaturas más bajas (menos de 100 °C) [145], y ocurre de forma escalonada. El primer paso tiene lugar alrededor del intervalo comprendido entre 100 y 125 °C, durante este intervalo la molécula de amonio borano principalmente se deshidrogena. También se generan moléculas gaseosas como aminoborano H_2N-BH_2 , diborano B_2H_6 y boracina ($B_3H_6N_3$) pero en pequeñas cantidades. El residuo sólido es polimérico, en general se informa que es poliaminoborano $[H_2N-BH_2]_n$ [146, 41], aunque no puede descartarse otras especies oligoméricas y/o poliméricas [147]. La descomposición en el primer paso es exotérmica (-21.7 kJ/mol), lo que hace que el almacenamiento de hidrógeno sea irreversible en condiciones de operación aceptables de presión y temperatura [148].

En el segundo paso la descomposición comienza alrededor de 130 °C y se completa a los 200 °C. Se libera un poco más de un equivalente de hidrógeno

molecular (1.1-1.2 mol H₂ por mol AB) pero el flujo de gas liberado también contiene boracina (B₃H₆N₃, también llamado benceno inorgánico) [146, 41, 149, 150]. El residuo sólido [BNH_x]_n (con x < 2) es polimérico y de naturaleza compleja (probablemente una mezcla de poliaminoborano, poliiminoborano [HN=BH]_n, o poliborazileno [B₃N₃H₄]_{n/3} y polímero reticulado de grafito [B₃N₃H_y]_{n/3} con y < 4) [151]. El tercer y último paso de la descomposición se caracteriza por la pérdida del hidrógeno residual en alta temperatura (cuando se calienta entre 1170°C - 1500 °C) y la formación de nitruro de boro hexagonal BN [152]. Este paso de alta temperatura no es muy adecuado para la generación de hidrógeno, ya que se invierte una gran cantidad de energía. Por lo tanto, se enfoca la investigación en los dos primeros pasos de liberación de hidrógeno, en los que se obtiene hasta un 13% del peso de AB en hidrógeno.

Esquema ideal de la descomposición térmica de amonio borano



(HN-BH)_x = Polyiminoborano, borazina, poliborazina y materiales poco caracterizados y definidos[139]

La estabilidad térmica y las propiedades termolíticas de la molécula de amonio borano, están relacionados con factores como la pureza y degradación [153]. Estos factores pueden estar determinados desde la síntesis

2.6 Propiedades para almacenar hidrógeno

Sin duda el amonio borano es un material muy sobresaliente entre los materiales que contienen hidrógeno, si bien, presenta desventajas relacionadas con la formación de subproductos y la cinética de liberación de hidrógeno, cuenta con características que lo hacen muy atractivo. La ligereza de los átomos B y N, la heterogeneidad atómica, la polarización del BH₃NH₃, los caracteres hídricos H^{δ-} y próticos H^{δ+} de los diferentes enlaces de hidrógeno y la existencia de enlaces dihidrógeno N-H...H-B, que llevan a la formación de un material cristalino en

condiciones de temperatura y presión ambiente. El AB presenta muy baja presión de vapor, alta capacidad gravimétrica para almacenar hidrógeno, baja densidad, alta capacidad volumétrica de hidrógeno, buena estabilidad térmica a temperaturas inferiores a 70 °C (para muestras puras), buena solubilidad y excelente estabilidad en agua, y capacidad de hidrolizarse en presencia de un catalizador.

Sin embargo, el AB también presenta propiedades menos ventajosas. Una de ellas y, sin duda la más crítica, es que el almacenamiento de hidrógeno es irreversible por limitaciones termodinámicas. La deshidrogenación del borano de amoníaco es exotérmica y los residuos que se forman, no pueden rehidrogenarse bajo presión de H₂ en condiciones razonables (por ejemplo, <200 °C). La única forma de manejar los subproductos es reciclándolos de manera química, es decir, la regeneración o síntesis del AB a partir de los residuos.

En estado prístino el AB no es adecuado para el almacenamiento de hidrógeno químico en estado sólido. Debido a que la temperatura en la que inicia su descomposición es alta, desde el punto de vista de una aplicación tecnológica. Idealmente, se espera que libere hasta un 13 % de su peso en H₂ a una temperatura menor de 100 °C. También, el AB forma más subproductos respecto al hidrógeno liberado, particularmente, durante la evolución del segundo paso de liberación. Esto es crucial para evitar la formación y liberación de subproductos como borazina, amoníaco y diborano. En tercer lugar, la lenta cinética de dehidrogenación. En cuarto lugar, la descomposición da como resultado la formación de un residuo polimérico de composición compleja, lo que supone una dificultad adicional para el reciclado químico. En este sentido, la formación de un único polímero después de la liberación de hidrógeno de manera controlada facilita el proceso de reciclado [154].

Se han dedicado considerables esfuerzos para llevar al AB a la desestabilización, con el objetivo de abordar los problemas antes mencionados. Se ha observado que cualquier cambio en las cargas atómicas de BH₃NH₃, modificaría la reactividad de la molécula [155]. Más cargas positivas en N y, por lo tanto, más cargas negativas en B, darían como resultado energías de enlace más bajas para

N-H y B-H, una red intermolecular perturbada (incluso interrumpida) de N-H...H-B y moléculas de AB con mayor movilidad. Estas modificaciones llevarían a una energía de activación menor y, a la formación más rápida y fácil de diamoniato de diborano. En consecuencia, hasta ahora se han investigado varias estrategias de desestabilización (es decir, la modificación de la estabilidad termal y la reactividad).

La desestabilización de AB por medio de un solvente, es una buena estrategia para romper la red molecular, y llevarlo a un estado de poca estabilidad, disminuyendo la barrera energética para perder átomos de hidrógeno, reduciendo el efecto molecular de los enlaces entre hidrógenos protónicos e hídricos. La liberación de hidrógeno por este camino puede llevar a la formación de varios subproductos cíclicos como la borazina, ciclodiborazano u otros [156, 157]. Se recomienda usar líquidos iónicos en lugar de solventes orgánicos, ya que reducen la formación de subproductos cíclicos [158]

En los últimos años se ha estudiado mucho la liberación de hidrógeno a partir de AB solubilizado con un catalizador, dentro de los mejores resultados, se reporta la liberación de casi 3 mol de H₂ por mol de BH₃NH₃, al usar un catalizador con base de rutenio a 70 °C [159], varios catalizadores a base de metales han tenido muy buenos resultados [160, 162].

Otra forma de llegar a la desestabilización del AB es con un agente dopante. En este sentido podemos ver al AB como un agente reductor, que puede ser desestabilizado por un oxidante en estado sólido. El primer intento se llevó a cabo con una sal metálica de platino (H₂PtCl₆) [163]. En esta reacción el AB reduce los cationes de platino, y las nanopartículas de platino que se formaron, catalizan la reacción al desacoplar los átomos de hidrógeno, mejorando así, las propiedades de descomposición del AB. Cabe mencionar, que esta manera de desestabilizar el AB, puede comprometer la pureza del hidrógeno obtenido; ya que con este método, se reporta que solo se reduce la formación de subproductos como la borazina.

El nanoconfinamiento es otro camino a la desestabilización del AB, por este método se cambia la carga atómica de BH₃-NH₃, perturbando la red

intermolecular de $\text{NH}\cdots\text{BH}$, reduciendo la energía de activación. Al usar sílice mesoporoso SBA-15, se produce una desestabilización, una posible explicación es la formación de sitios defectuosos, inducidos por el tamaño nanométrico, que inician la deshidropolimerización y/o la reacción de la superficie entre los grupos SiO-H y el BH_3 del borano [164] obteniendo una temperatura de activación de 50°C . Es importante mencionar que, en los diferentes métodos de desestabilización, está en juego la manera de llegar a cambiar la carga atómica de $\text{BH}_3\text{-NH}_3$, para modificar la red de enlaces de hidrógenos protónicos e hídricos, y de esta manera reducir la energía de activación.

CAPÍTULO 3

3. INFORMACIÓN TEÓRICA SOBRE LOS MÉTODOS APLICADOS

3.1 Espectroscopia Raman

3.1.1 Introducción

La interacción de la luz con la materia es lo que conocemos como espectroscopía, después de la interacción, los cambios (frecuencia, dirección, intensidad, etc.) que presenta la luz, respecto a al haz incidente, llevan información sobre la estructura de la materia en la que incide.

Al incidir radiación monocromática con frecuencia ω_1 , en sistemas como gases y líquidos transparentes y sin polvo, o sólidos transparentes ópticamente perfectos, la mayor parte de la radiación es transmitida sin cambios, pero también se produce cierta dispersión de la radiación. Si se analizan todas las frecuencias de la radiación dispersada, se encontrará que están presentes no solo la frecuencia inicial ω_1 , también aparecen dos nuevos tipos de frecuencias $\omega_1 \pm \omega_M$ (con ω_M como la magnitud de la diferencia $\omega_f - \omega_i$)

En los sistemas moleculares, las frecuencias ω_M se encuentran principalmente en los rangos asociados con las transiciones entre los niveles rotacional, vibracional y electrónico. La radiación dispersada suele tener características de polarización diferentes a las de la radiación incidente. La dispersión se produce en todas las direcciones y tanto la intensidad como la polarización de la radiación dispersada dependen de la dirección de observación.

La dispersión sin cambio de frecuencia se llama dispersión de Rayleigh, y la que cambia de frecuencia se llama dispersión Raman en honor a su descubridor C.V. Raman (Ilustración figura 7), gracias a este trabajo ganó el premio nobel en 1930. En el espectro de la radiación dispersada, las nuevas frecuencias se denominan líneas o bandas Raman, y se dice que colectivamente constituyen un espectro Raman. Las bandas Raman con frecuencias inferiores a la frecuencia incidente (es decir, del tipo $\omega_1 - \omega_M$) se denominan bandas de Stokes, y las de frecuencias

superiores a la frecuencia incidente (es decir, del tipo $\omega_1 + \omega_M$) son bandas anti-Stokes. El origen de esta convención es por la ley de fluorescencia de Stokes, la cual dice: “La frecuencia de la luz fluorescente es siempre menor o igual a la frecuencia de la luz que inició la excitación”. Por lo cual, las líneas Stokes en fluorescencia son las que cumplen la ley anterior, y las líneas anti-Stokes son las que contradicen la ley. En el efecto Raman se adopta esta convención [165].



Figura 7. C. V. Raman. Esta imagen de Raman es una copia de un retrato de Homi Bhabha, el famoso indio Físico teórico que también tuvo una reputación muy considerable como pintor. Cuando Bhabha se lo entregó a Raman con el comentario “Un científico pintado por un científico”, Raman respondió “No, un artista pintado por un artista” [166].

3.1.2 Modelo de transferencia de energía

Este modelo se basa en la descripción fotónica de la radiación electromagnética. Consideramos que antes de la interacción de la radiación con el sistema existen n_1 fotones, cada uno de energía $\hbar\omega_1$, donde ω_1 es la frecuencia de la radiación monocromática incidente, y la molécula tiene energía E_i . La interacción de la radiación con una molécula conduce a la aniquilación de un fotón de energía $\hbar\omega_1$, la creación de un nuevo fotón de energía $\hbar\omega_s$ y a la transición de la molécula a un estado con energía E_f .

Los fotones que se emiten por dispersión Raman pueden tener frecuencia $\nu_0 - \nu_m$

ó $\nu_0 + \nu_m$, al primer tipo se le conoce como dispersión Stokes, mientras que el segundo se le conoce como Anti-Stokes, esta manera de catalogar los fotones Raman proviene de la regla de Stokes para la fluorescencia, la cual dice que la frecuencia de los fotones emitidos es siempre menor o igual a la de los fotones que excitan a la muestra, debido a que en espectroscopía Raman esta regla se rompe, los fotones que la rompen se llaman Anti-Stokes [167].

Un factor importante a tener en consideración es que la dispersión no implica la absorción del fotón de manera clásica, si no que la interacción de los fotones perturba las moléculas de tal manera que puede realizar transiciones energéticas a niveles energéticos diferentes a los de absorción directa, estos niveles se conocen como estados virtuales y tienen un tiempo de vida media mucho más corto comparado con el de los estados cuánticos cuasiestáticos asociados a los niveles energéticos, tanto electrónicos como moleculares [165].

Una de las principales dificultades para realizar espectroscopía Raman es que la intensidad de los fotones Raman es muy pequeña, alrededor de 10^{-5} veces la intensidad de la luz incidente [167].

3.1.3 Dispersión

La dispersión, es el efecto de desviar la luz de su dirección original. Ocurre cuando el vector de campo eléctrico de una onda electromagnética interactúa con los electrones del sistema, dando lugar a la dispersión de la luz incidente. De esta forma se producen oscilaciones periódicas en los electrones del compuesto; creando momentos eléctricos oscilantes. Esto lleva a tener nuevas fuentes emisoras de radiación, es decir, fuentes que reemiten radiación en todas las direcciones (la luz dispersada). Existen dos tipos básicos de dispersión: Elástica. Tiene la misma frecuencia (longitud de onda) que la luz incidente, esta es la dispersión Rayleigh. Inelástica. Dentro de la inelástica existen dos tipos, una que tiene frecuencia más baja (longitud de onda mayor) y, la que tiene frecuencia más alta (longitud de onda más corta) que la luz incidente. La luz dispersada inelásticamente es la llama dispersión Raman y, por lo tanto, existen dos tipos de ella: en uno de ellos la luz dispersada tiene menor energía que la luz incidente (la que tiene menor frecuencia) y el efecto se llama dispersión Raman Stokes. En el

otro, la luz dispersada tiene mayor energía que la luz incidente, es decir tiene mayor frecuencia que la luz incidente, y se le llama dispersión Raman anti-Stokes [168, 169]. En la dispersión Rayleigh (misma frecuencia) no hay cambio en la energía de la luz incidente (Figura 8).

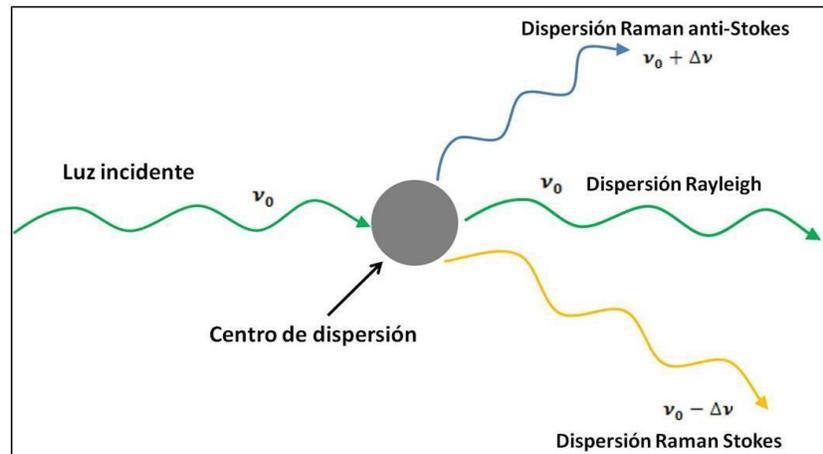


Figura 8. Representación esquemática de los tres tipos de luz dispersada.

La dispersión Rayleigh es la más común, es la razón por la que podemos ver a los objetos. Se ha demostrado que la eficiencia de dispersión es inversamente proporcional a la cuarta potencia de la longitud de onda. Un ejemplo es el color del cielo, que vemos azul debido a que la luz del sol está compuesta por diferentes longitudes de onda, que son dispersadas de acuerdo con su tamaño, es decir, se dispersa más la longitud de onda del color rojo respecto a la del color azul, razón por la cual vemos el cielo azul. En un atardecer, cuando miramos directamente al horizonte, la luz que observamos es la luz menos dispersa y la percibimos como rojiza. La intensidad depende de la posición desde la cual se observe este fenómeno. Comparada con la dispersión Rayleigh, la dispersión Raman es menos común en la vida diaria; sin embargo, es importante para quien esté interesado en los estados vibracionales y rotacionales de las moléculas. En el proceso Raman intervienen dos fotones de diferentes energías. Esta diferencia de energía es debida a un cambio de estado, rotacional o vibracional de la molécula, causado por la interacción con los fotones. En consecuencia, el análisis de los espectros Raman provee información acerca de propiedades moleculares

tales como los modos y tipos de vibraciones. La intensidad de la luz dispersada depende de los siguientes factores:

- 1.- El tamaño de la partícula o molécula iluminada.
- 2.- La posición de observación. La intensidad dispersada es una función del ángulo con respecto al haz incidente.
- 3.- La frecuencia de la luz incidente.
- 4.- La intensidad de la luz incidente.

3.1.4 Dispersión Raman

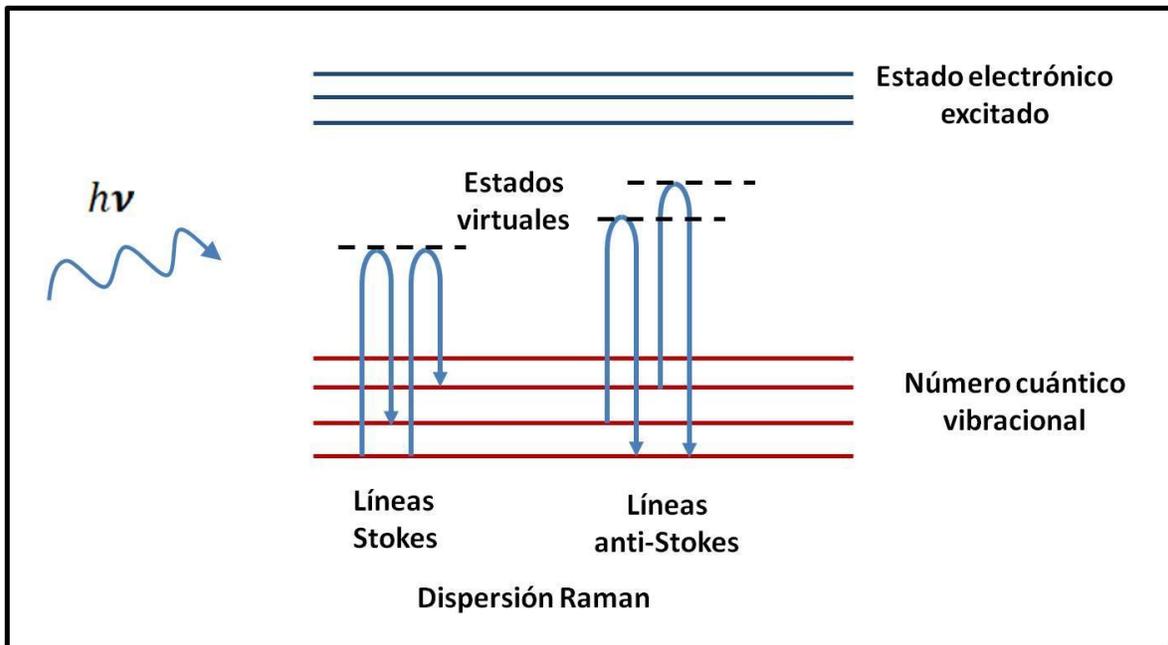


Figura 9. Diagrama energético de una molécula mostrando el origen de la dispersión Raman (efecto Raman no resonante). Nótese los diferentes mecanismos de los efectos Stokes y anti-Stokes. La molécula alcanza, momentáneamente, un nivel de energía más alto (estado virtual), pero nunca llega a un estado electrónico excitado.

El efecto de dispersión Raman surge a partir de la interacción de la luz incidente con los electrones de una molécula iluminada. En la dispersión Raman la energía de la luz incidente no es suficiente para excitar la molécula a un nivel electrónico de mayor energía. Así el resultado de la dispersión Raman es cambiar el estado vibracional de la molécula [170], (Figura 9). Se considera que este nuevo estado

energético de la molécula es un estado virtual, ya que no es un estado energético en el que la molécula permanece por mucho tiempo.

3.2 Análisis de componentes principales (PCA)

3.2.1 Introducción

En el análisis de datos, un método muy poderoso para extraer información es el análisis de componentes principales (PCA por sus siglas en inglés principal component analysis). En este análisis los componentes principales (PCs) son direcciones en las cuales los datos tienen grandes variaciones, en este sentido, capturan gran cantidad de información contenida en un conjunto de datos.

Una de las aplicaciones de PCA es la reducción de dimensionalidad (variables), perdiendo la menor cantidad de información (varianza) posible: cuando contamos con un gran número de variables cuantitativas posiblemente correlacionadas (indicativo de existencia de información redundante), PCA permite reducirlas a un número menor de variables transformadas (componentes principales) que explican gran parte de la variabilidad en los datos. Cada dimensión o componente principal generada por PCA será una combinación lineal de las variables originales, y serán además independientes o no correlacionadas entre sí.

El PCA es una herramienta para la visualización de datos, por ejemplo, para representar n observaciones medidas en p variables ($X=X_1, X_2, \dots, X_p$), para un análisis de datos, lo más inmediato es hacer una gráfica en dos dimensiones, pero requerimos $\binom{p}{2} = p(p-1)/2$ posibles representaciones entre pares de variables, además, poder cruzar la información entre pares de variables para no perder información, no es una tarea sencilla, sin contar el número de gráficas que podamos tener.

Para representar los cambios entre un grupo grande de datos, se puede ver al PCA como una representación de ejes rotados a un nuevo sistema de ejes ortogonales entre sí, de manera que estos nuevos ejes coincidan con la dirección de variación máxima para cada variable del conjunto de datos considerado.

3.2.2 Explicación geométrica del PCA

Al inicio del PCA, los datos tienen que moverse al centro de coordenadas con la idea de evitar cambios o errores debidos al sistema de referencia, el centro en la

nube de datos es similar a encontrar el centro de masa de una distribución irregular. Los datos también se escalan a una varianza unitaria para eliminar el efecto de las distintas unidades en las que puedan estar medidos los datos, figura 10a. El primer componente (PCA1) lo podemos ver como la línea que mejor ajusta en la dirección de la mayor distribución (máxima varianza) de la nube de datos figura 10b, centrados y escalados a una varianza unitaria, para eliminar el efecto de diferentes unidades en las mediciones [171].

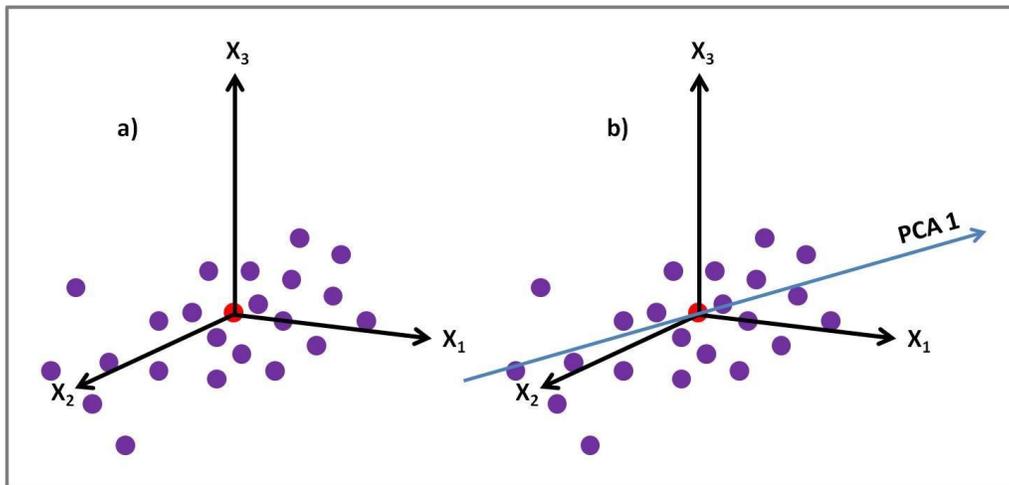


Figura 10. a) Nube de datos centrada. b) Dirección geométrica del primer componente principal (PCA 1).

Cada punto de la nube de datos tiene una componente PCA 1, la cual se obtiene con la proyección ortogonal sobre PCA 1, como se muestra en la figura 11.

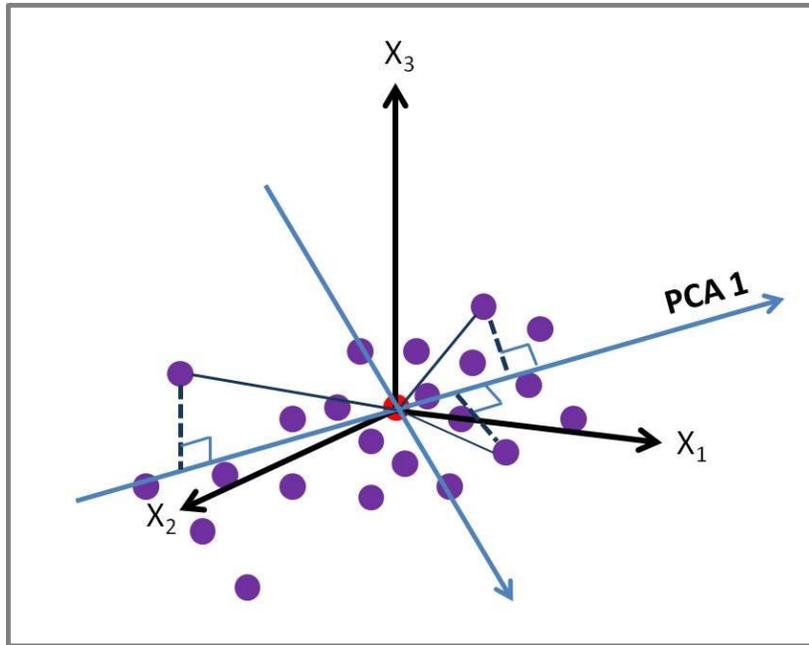


Figura 11. Representación geométrica de la proyección de los datos en PCA 1.

Cada proyección ortogonal sobre cualquier componente es medida desde el origen, por lo que, se forma un triángulo rectángulo, y la proyección es el coseno del ángulo que está cerca del origen. Es así como cada punto de la nube de datos tiene una puntuación x_i sobre cada componente principal CP_i , [171] figura 12. La forma de calcular esa proyección es de la definición de coseno:

$$\cos(\theta) = \frac{x_i}{\text{Proyección}_i} \quad (1)$$

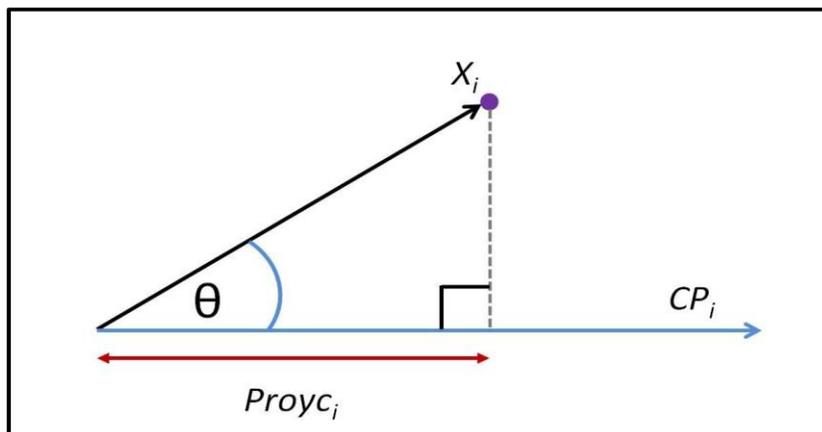


Figura 12. Representación de la proyección de X_i , en CP_i , línea roja.

La segunda componente principal PCA 2, se calcula con otra línea que también pase por origen y tenga otra dirección de distribución de la nube de datos, estas dos componentes, deben de ser ortogonales. De esta forma, las dos componentes principales definirán un plano, figura 13, en donde se ve proyectada la nube de datos, en una dimensión menor y con las dos principales direcciones de variación.

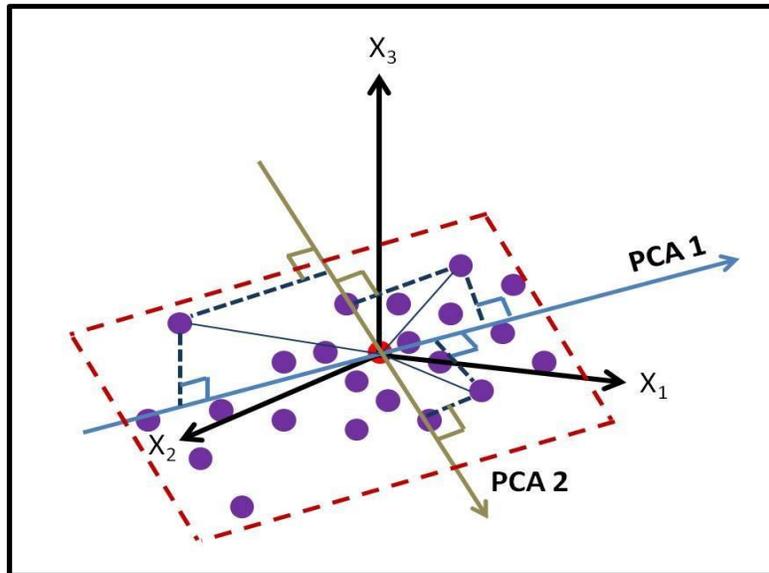


Figura 13. Representación geométrica en un plano, de los dos primeros componentes principales, para la nube de datos.

Que los PCA guarden ortogonalidad, garantiza matemáticamente que cada componente principal es linealmente independiente, esto quiere decir que una dirección de variación o cambio de la nube de datos no está influenciada o determinada por otra dirección de variación.

Es claro que no todos los puntos de la nube de datos están contenidos en el plano, si quisiéramos contenerlos a todos, tendríamos que trazar otra componente, ortogonal a los dos PCs, En este sentido, las distancias de los puntos que no están en el plano representan el error, en este caso porcentual, ya que cada componente representa un porcentaje de la variación de los puntos, este valor se conoce como carga porcentual o peso [171].

3.2.3 Álgebra matricial

Una manera de entender el análisis de componentes principales desde el punto de vista matemático es con álgebra de matrices, y sus valores y vectores propios que a continuación se explican de manera básica.

Los vectores y valores propios (eigenvectores y eigenvalores, respectivamente) son vectores y números calculados a partir de una matriz cuadrada, los vectores propios son los invariantes ante traslaciones o rotaciones. Para una matriz cuadrada A de $n \times n$, su eigenvector $v \rightarrow$ lo podemos ver como una matriz de $n \times 1$ tal que cumplen la siguiente relación (2):

$$A \cdot v \rightarrow = \lambda \cdot v \rightarrow \quad (2)$$

donde el número λ es el valor propio, es un escalar real, asociado con el vector propio.

Podemos multiplicar a una matriz por un vector, cuando sean compatibles en tamaño, es decir el vector debe tener el mismo número de entrada que el renglón de la matriz en a multiplicar. Los vectores propios de una matriz tienen la propiedad tal que, al ser multiplicados por la matriz, dan como resultado un múltiplo entero del vector, por ejemplo:

$$\begin{pmatrix} 2 & 3 \\ 2 & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 6 \\ 4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 24 \\ 16 \end{pmatrix} = 4 \times \begin{pmatrix} 6 \\ 4 \end{pmatrix} \quad (3)$$

El vector $(24, 16)$ es cuatro veces el vector original, por lo que es un vector propio de la matriz $\begin{pmatrix} 2 & 3 \\ 2 & 1 \end{pmatrix}$.

Los vectores propios también tienen las siguientes propiedades [172]:

Para una matriz de $n \times n$ entradas, los vectores propios que puede tener son n .

Si un valor propio es multiplicado por un escalar, este continuará teniendo la misma dirección, solo cambiará su longitud, disminuyendo o aumentando, la dirección es lo más importante y es lo que determina su propiedad de vector propio. Para el ejemplo anterior, tenemos:

$$2 \times (3, 2) = (6, 4) \quad (4)$$

Todos los vectores propios de una matriz son ortogonales entre sí, es decir, no tienen proyección ortogonal sobre otro vector propio, por eso podemos expresar los puntos de la nube de datos, en términos de los vectores propios.

Es muy adecuado que los vectores propios presenten norma 1, esto se consigue matemáticamente al dividir el vector propio entre su norma, continuando con el ejemplo anterior, tenemos:

Vector propio (3, 2)

$$\text{Norma } \sqrt{(3^2 + 2^2)} = \sqrt{13} \quad (5)$$

$$\text{Vector normalizado } (3, 2) \div \sqrt{13} = \left(\frac{3}{\sqrt{13}} \frac{2}{\sqrt{13}} \right) \quad (6)$$

$$\text{Norma } \sqrt{\left(\frac{3}{\sqrt{13}}\right)^2 + \left(\frac{2}{\sqrt{13}}\right)^2} = \sqrt{\frac{9}{13} + \frac{4}{13}} = \sqrt{\frac{13}{13}} = 1 \quad (7)$$

Los vectores propios son los componentes principales, es decir son los componentes principales son invariantes ante transformaciones, por eso forman una base para representar a la nube de datos.

Los valores propios son un escalar, que al multiplicar al vector propio, lo llevan al vector original multiplicado por la matriz. Los valores propios representan la cantidad de variación de la nube de datos, en este sentido, es de esperarse que los primeros valores propios sean los más grandes, ordenados jerárquicamente. En el ejemplo anterior el valor propio era 4, como se observa para la multiplicación en (3).

Si tenemos un valor propio mayor que 1, este nos indica que el vector propio asociado o el componente principal, representa más variación en la nube de datos, con respecto a las variables originales, con los datos estandarizados.

3.2.4 Estandarización de las variables

En la nube de dato, podemos tener diferentes unidades para expresarlos, dependiendo de los tipos de observaciones que se hayan realizado. El uso de diferentes unidades es muy importante al momento de calcular los componentes principales, ya que puede ocurrir que las variables que representen mayores cambios puedan dominar el resto de las variables y anulen la información que estas últimas representan. Es necesario que las variables tengan medida cero, es decir, no tengan diferencias escalares entre ellas, y desviación estándar igual a 1 para acotar la variación de los datos y así poderles asignar un peso estadístico. En el caso en que las variables tengan las mismas unidades, se puede omitir la

estandarización [173, 174]. La manera de estandarizar es de acuerdo con el siguiente cociente:

$$\frac{x_i - \text{media}(x)}{sd(x)} \quad (8)$$

En el análisis de componentes principales realizado en este trabajo, aplicado a la espectroscopia Raman, cada componente principal representa las variaciones entre puntos, que en este caso representan espectros Raman en función de la temperatura, es decir, en los componentes principales observamos los cambios de intensidad de las bandas, los corrimientos de frecuencias, la aparición de nuevas bandas, entre otros, con el peso correspondiente en cada componente principal. La relación de cada componente con algún parámetro, en este caso, sobre los espectros Raman, se determina a través de las observaciones de los cambios entre espectros, para ello es importante visualizarlos en una secuencia, en este caso, en función de la temperatura.

3.3 Teoría de funcionales de la densidad (DFT)

3.3.1 Introducción

Las propiedades físicas y químicas de un material están involucradas en su composición atómica, estructura cristalina, distribución electrónica y los niveles energéticos asociados, en los que juega un papel muy importante la geometría. Si queremos conocer las propiedades de un material, implica estudiar su estructura electrónica y las interacciones que ahí ocurren. La manera de hacerlo implica tener consideraciones sobre el tamaño del sistema de estudio y la correcta interpretación de los resultados obtenidos. Hoy en día, se cuenta con varias opciones para realizar cálculos y simulaciones por medio de computadoras. Lo que lleva a la capacidad para poder recrear un sistema atómico, con las características específicas para cada átomo, partiendo de las condiciones básicas para poder realizar cálculos y obtener resultados rápidos, y de esta forma, tener una idea de lo que ocurre en un sistema atómico. Para realizar los cálculos en los sistemas atómicos recreados, se hace uso de la Teoría de Funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) y los métodos desarrollados a partir de esta teoría, con los que se pueden calcular propiedades de sólidos con varios cientos de átomos en una celda unitaria [175].

Basados en la teoría física y química cuántica, existen varios métodos para estudiar las propiedades moleculares, entre ellos está el método Hartree-Fock y post- Hartree-Fock [176]. Entre ellos destaca la teoría de funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés), la cual, en la actualidad es muy usada en simulación computacional de materiales. Esta teoría se basa en los postulados de Hohenberg-Kohn y Kohn-Sham, en donde se utiliza la densidad electrónica como variable principal para los cálculos, de la que se obtienen todos los parámetros de interés en un sistema que se encuentra en estado base. Para sistemas a escala atómica, con DFT se obtienen mejores resultados que al usar simulación dinámica molecular (MD, por sus siglas en inglés) en la que se modelan interacciones entre átomos con ecuaciones de Newton de mecánica clásica, que en primera aproximación puede ser válido, pero conforme se acerca un sistema al régimen cuántico, representa un problema. Para sistemas en escalas meso y macro, DFT sigue siendo una muy buena opción para obtener resultados que presentan gran precisión y exactitud que nos permite el uso de la mecánica cuántica, pero con un costo de tiempo para que se realicen los cálculos y un requerimiento alto de procesamiento computacional, lo que puede limitar la realización de los cálculos.

En la frontera de escalas se puede utilizar ambas teorías con niveles comparables de costo computacional, dependiendo de la naturaleza del sistema y los objetivos del estudio. En este sentido, se usa el método de Car-Parrinello, que se puede considerar como un híbrido entre MD y DFT [177]. En algunos artículos han usado ambos niveles de teoría para el mismo sistema, en el que se estudian distintos parámetros, que no se pueden estudiar, o podría ser muy complejo, con una sola teoría [178, 179], se puede decir que son complementarios.

La Teoría de los Funcionales de la Densidad parte de los primeros principios para calcular la estructura electrónica de un sistema, llegando a conocer las propiedades físicas y químicas. El concepto básico es que la densidad electrónica es tratada como una cantidad variacional, lo que significa que la energía total de un sistema se puede representar como un funcional $E[n(r)]$ de la densidad electrónica $n(r)$. La energía del estado base E_0 es el mínimo del funcional, al variar

sobre toda la densidad [180]. Sin embargo, hay muchas maneras de construir el funcional. También se pueden usar métodos algoritmos genéticos para el estudio de las propiedades moleculares

En el presente trabajo se realizan cálculos computacionales a una sola molécula de AB, en la que se realizan algunas modificaciones en ángulos y distancias de enlace, partiendo de una molécula de AB optimizada geométricamente, para obtener las frecuencias de los modos vibracionales y compararlos con los espectros Raman obtenidos experimentalmente a diferentes temperaturas, para proponer una dinámica molecular, antes del primer paso de liberación de hidrógeno a partir del amonio borano.

3.4 Celdas térmicas de análisis

Es de gran importancia realizar mediciones en el estudio de materiales, bajo diferentes condiciones, para pensar en aplicaciones tecnológicas, por lo cual, en las mediciones, es necesario tener control sobre el tipo de atmósfera, la presión y la temperatura, por mencionar algunos parámetros. La importancia de generar estas condiciones, además de la investigación, es observar el comportamiento de algunos sistemas de estudio, sometidos al mismo tiempo, bajo varias condiciones de las mencionadas u otras, y conocer su comportamiento molecular o atómico, para lo cual, es necesario realizar espectroscopías bajo estas condiciones.

Mantener a un sistema de estudio bajo condiciones controladas ya sea de atmósfera, presión o de temperatura, no es un trabajo sencillo, para ello se requiere diseñar sistemas que contengan al material de estudio, con las características necesarias para realizar las espectroscopías requeridas de acuerdo con la información que deseamos conocer.

Existen en el mercado estos sistemas, conocidos como celdas, las hay con diferentes características y llegan a ser muy versátiles, en el sentido de poder acoplar diferentes sistemas de control, como: flujos de gases, control de temperatura, medidores de presión, ventanas de diferentes materiales transparentes como vidrio o cuarzo, para realizar espectroscopías, conexiones de vacío o atravesadores para realizar conexiones eléctricas internas, sin tener intercambio de gases del ambiente, entre otras. El equipamiento de las celdas, la

exactitud y resolución de los parámetros a controlar, está directamente relacionado con el precio. De acuerdo con los rangos de operación de los parámetros a controlar, se tiene que considerar el material de los que está fabricada la celda, como es el caso de un controlador de temperatura que opere entre temperatura ambiente y alta temperatura, es necesario considerar el tipo de elemento calefactor, el soporte interno de la muestra, el tipo de aislamiento térmico y el tipo de ventana, para no someter a los materiales a su límite de deformación.

Una consideración importante para la operación de una celda es el tipo de materiales internos y el acabado superficial, ya que se debe considerar la manera en la que se tendrá que limpiar, para evitar contaminación entre diferentes materiales de estudio. En este sentido, también es importante poner atención en los residuos que se pueden generar a partir de los materiales de estudio, de acuerdo con las condiciones en las que se realicen las medidas o espectroscopías, particularmente cuando se realizan mediciones bajo diferentes temperaturas.

De acuerdo con los materiales de estudio en una celda, al realizar mediciones con diferentes temperaturas, también es necesario tener en cuenta, el tipo de gases que se pueden generar (por temperatura o reacciones involucradas) y que estos pueden reaccionar con los materiales internos de la celda, comprometiendo elementos como sellos de conexiones, aislamientos y conexiones eléctricas, aislamientos térmicos, entre otros, a causa de corrosión.

Las ofertas comerciales de celdas, pueden tener muchos elementos de control con mucha precisión, sin embargo, pueden llegar a ser demasiado costosas, sin embargo, hay que considerar que cuando se realiza investigación, no todos los elementos se encuentran de manera comercial, ni de los materiales requeridos, en este punto, es necesario realizar un diseño con los materiales adecuados para la investigación y las medidas necesarias para poder acoplar el dispositivo con los instrumentos de medición como espectrómetros.

En este trabajo hemos diseñado una celda para el estudio del hidrógeno, se tomaron varias consideraciones, ya que el hidrógeno es un gas que requiere

mucho cuidado en su manejo. Muchos elementos se fabrican de acero inoxidable del tipo 316, para evitar la menor corrosión, se dio a los elementos metálicos un acabado a espejo para facilitar su limpieza, la parte interna tiene elementos aislantes fabricados en teflón para evitar lo más posible, que se queden residuos de los subproductos formado en el proceso de liberación de hidrógeno a partir del amonio borano, cuenta con un elemento calefactor de níquel-cromo, conectado con alambres de cobre magneto, y conexiones internas de oro para realizar mediciones de resistencia y voltaje, en el momento de liberación de hidrógeno. La geometría es cilíndrica con una tapa con cuerda y sellos de neopreno, en la tapa, tiene una sobre tapa para poner una ventana de vidrio y de esta forma realizar obtener espectros Raman en función de la temperatura, cuenta con un atravesador eléctrico para diez conexiones y aislante cerámico, Las conexiones para flujo de gases, medidor de presión y medidor de vacío, están dispuestas sólo de un lado del diámetro del cuerpo de la celda, con el fin de tener un espacio libre para poder acoplarse al microscopio del espectrómetro Raman. El control de temperatura se realiza con un controlador Omega programable para tasas de calentamiento con diez y seis puntos de temperatura en el tiempo.

CAPÍTULO 4

4 CORRIDAS EXPERIMENTALES

4.1 Materiales

Usamos AB en polvo con pureza de 97%, comprado en Sigma-Aldrich y almacenado en una cámara de vacío para evitar que se hidrate con la humedad del aire. Para el manejo de este material se usaron instrumentos como pinzas y paletas de acero inoxidable 316, exclusivos para el manejo del AB, también se fabricó un pastillador de tres piezas de teflón, con diámetro de 6.35mm, únicamente para usarlo con AB. Para el experimento a baja temperatura, se usó nitrógeno líquido que alimenta a una celda con control de temperatura, las características que se describen a continuación.

4.2 Equipos

Utilizamos una celda THMS600 Linkam Scientific Instruments, figura 14, cuenta con un controlador de temperatura con resolución de 0.01 °C, el límite superior de temperatura que alcanza es de 1500 °C y el límite inferior es la temperatura del nitrógeno líquido (aproximadamente -195 °C). Para obtener bajas temperaturas, el controlador bombea nitrógeno líquido extraído de un recipiente aislado térmicamente, hacía la zona en donde se encuentra la muestra de AB. La tapa de la celda tiene una ventana de vidrio, esta cámara se montó en el microscopio para la obtención de los espectros Raman.

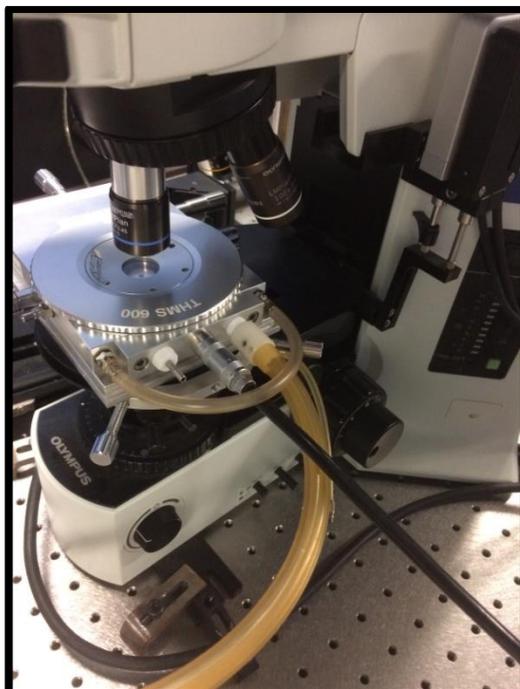


Figura 14. Celda Linkam con ventana de vidrio y control de temperatura por flujo de nitrógeno, ICAT, UNAM.

Los espectros Raman de alta resolución se obtuvieron en un espectrómetro TriVista 557 microRaman (Princeton Instruments) en configuración monovista figura 15, con rejilla de 1200 líneas por mm y 700 mm de camino óptico. Para el corte de baja frecuencia de $\sim 40 \text{ cm}^{-1}$ en los espectros, cuenta con un filtro de borde utilizado para eliminar la luz intensa dispersa elásticamente. La línea de excitación fue de 532 nm, doble frecuencia de un láser Nd: YVO₄, y la resolución del instrumento fue de 0.67 cm^{-1} . La potencia del láser fue de 12 mW, y se centró en la superficie de la muestra con un objetivo de 50x de enfoque largo. Los espectros Raman fueron visualizados con el software Spekwin32-spectroscopy.



Figura 15. Espectrómetro Raman Trivista de alta resolución (0.67 cm^{-1}) Princeton Instrument Model 557 en configuración monovista, ICAT, UNAM.

El AB en polvo para las pastillas fue pesado en una balanza OHAUS con resolución de 10^{-5} g.

La manufactura de la celda, se llevó a cabo en un torno paralelo marca Acra Turn modelo GH-1440A, con resolución milimétrica y estándar, de 0.02mm y 0.001 pulgadas, respectivamente. El maquinado se realizó a bajas revoluciones para evitar en lo posible el calentamiento del acero y el desgaste del filo de los buriles (Co-Ni), se usó como lubricante aceite industrial de uso regular. Las medidas diametrales durante el maquinado, fueron realizadas con un Vernier analógico de caratula, marca INSIZE con resolución de 0.01 mm. El acabado a espejo se realizó con lijas de carburo de silicio del número de 220, 320, 500 y 1000, puliendo en metal en el torno en ambas direcciones de giro para mejorar el acabado, el pulido final fue con pasta fina aplicada en el metal con tela de algodón. Los barrenos en la celda fueron realizados en una máquina fresadora marca emco modelo FB-4, con resolución de 0.01mm, para asegurar la perpendicularidad y tener mayor precisión en la profundidad. Fueron usadas brocas para metal de diferentes diámetros, los cortes en metal fueron lubricados con aceite industrial de uso regular y los cortes en teflón fueron hechos sin

lubricante con las brocas libres de aceite. Las cuerdas NTP de $\frac{1}{4}$, se realizaron con un machuelo y grasa animal como lubricante. La limpieza de los componentes de la celda se llevó a cabo en dos etapas, primero se lavaron todas las piezas con detergente y agua, para eliminar la grasa y aceite de su superficie, se enjuagaron con agua y se secaron con franela de microfibra, posteriormente se limpiaron con alcohol isopropílico para eliminar remanentes de grasa o sales; la segunda parte consistió de un lavado en bandeja ultrasónica con agua destilada como medio, el secado se realizó con franela de microfibra; las piezas fueron guardadas para su armado, en bolsas selladas de plástico para evitar contaminación.

4.3 Metodología

4.3.1 Experimentos en baja y alta temperatura

Para los experimentos a baja temperatura, fueron comprimidos en el pastillador de teflón 8 mg de AB y colocados dentro de la celda en la parte central, posteriormente fue tapada la celda. Por la ventana de la tapa fue enfocado el laser para obtener los espectros Raman a temperatura ambiente y por medio del controlador de temperatura, la muestra fue enfriada para obtener los espectros Raman cada 1 K, en el intervalo de 243 a 183 K, con el propósito de observar el cambio de fase, y en el intervalo de 104 a 81 K, para analizar la estabilidad de la fase ortorrómbica. Los espectros Raman de temperatura ambiente a alta temperatura, fueron obtenidos calentando por medio del controlador de temperatura con una tasa de calentamiento de 50 °C/min, una pastilla de aproximadamente 20 mg de AB obtenida con el pastillador de teflón, para el intervalo de temperatura de 25 a 200 °C, cada 50 °C y posteriormente para las temperaturas de 400, 800, 1000 y 1300 °C. Para enfocarnos en el primer paso de liberación, obtuvimos los espectros Raman de una pastilla de 16 mg de AB, a temperatura ambiente y en el intervalo de 70 a 130 °C, cada 5 °C, con ayuda del controlador de temperatura. Para analizar el comportamiento del AB en el primer paso de liberación bajo diferentes condiciones de calentamiento, se obtuvieron los espectros Raman con cuatro diferentes tasas de calentamiento de 1, 2, 10 y 30 °C/min. Los espectros Raman fueron obtenidos a la altura de la de 2715 metros sobre el nivel del mar, en Ciudad Universitaria, CDMX.

Los espectros Raman fueron obtenidos en cuatro zonas espectrales, relacionadas con los modos vibracionales de diferente naturaleza molecular del AB, estos son: región 1 (R1) de 50 a 936 cm^{-1} , región 2 (R2) de 966 a 1670 cm^{-1} , región 3 (R3) de 2180 a 2770 cm^{-1} y región 4 (R4) de 3100 a 3400 cm^{-1} . En todas las mediciones se utilizó la adquisición de datos de 10 s con un promedio de 15 veces.

4.3.2 Análisis de componentes principales (PCA)

Para el análisis de datos por medio de componentes principales (PCA), se utilizó un programa desarrollado en la plataforma MATLAB, basado en el análisis de componentes principales (princomp). El PCA utilizó la matriz de covarianza, construida a partir de los espectros Raman en las columnas, ordenada de forma creciente con respecto a la temperatura, de izquierda a derecha; este análisis fue realizado para cada región espectral (R1 (de 40 a 937 cm^{-1}), R2 (de 966 a 1670 cm^{-1}), R3 (de 2180 a 2570 cm^{-1}) y R4 (de 3100 a 3400 cm^{-1}). Para observar el cambio de fase de tetragonal a ortorrómbica, y la estabilidad estructural de la fase ortorrómbica, se analizaron dos rangos de temperatura, de 244 a 184 K y de 104 a 81 K, respectivamente. Para el análisis del primer paso de liberación, construimos la matriz de covarianza con los espectros obtenidos en el intervalo de 70 a 130 °C, ordenados de forma creciente por temperatura y por tasa de calentamiento, de izquierda a derecha, para cada zona espectral. Para determinar los cambios entre los espectros de cada región e intervalos de temperaturas, graficamos los PCs con más peso porcentual para su análisis.

4.3.3 Cálculos computacionales

El cálculo de los espectros Raman se realizó con el programa Gaussian 5.0, y fueron realizados haciendo uso de la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) y del funcional de correlación y de intercambio B3LYP, para cada una de las modificaciones en ángulos y longitud del enlace BN, como lo muestra la figura 16, para una sola molécula de AB. Los pares de enlaces BH y NH modificados, fueron los que tenían la menor distancia, después de realizar los cálculos iniciales de optimización de una molécula de AB.

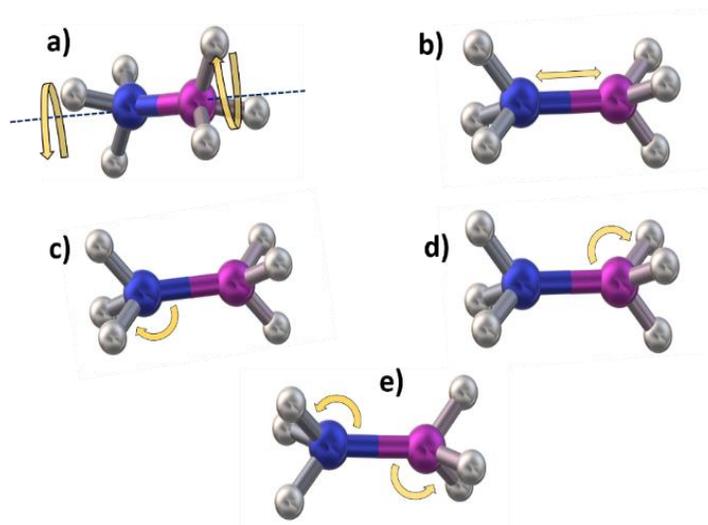


Figura 16. Modificaciones en la molécula de AB, a) rotación relativa de los tres enlaces BH y NH, respecto al eje paralelo al enlace BN, b) aumento y disminución del enlace BN, c) y d) modificación del ángulo que forma el enlace BN con dos enlaces de BH o NH, por separado, y e) modificación del ángulo formado por dos enlaces BH y NH respecto al enlace BN, de forma conjunta. Las esferas azules, moradas y grises, corresponden a Nitrógeno, Boro e Hidrógeno, respectivamente.

Con ayuda del análisis de componetes principales aplicado a los datos obtenidos en los experimentos en baja temperatura, logamos discriminar y precisar la temperatura de transición de fase de tetragonal a ortorrómbica, así como distinguir una zona de estabilidad estructural de amonio borano en la fase ortorrómbica y la formación de dos bandas no reportadas en la región de muy bajas frecuencias. En los experimentos de alta temperatura, el análisis de componentes principales nos ayudó a relacionar la formación de subproductos con las tasa de calentamiento, y también a discriminar y precisar la temperatura de liberación de hidrógeno en el primer paso. Los espectros Raman obtenidos experimentalmente en el primer paso de liberación de hidrógeno, fueron comparados con los espectros Raman obtenidos de los cálculos computacionales, al realizar las modificaciones en la molécula de amonio borano. De esta manera se proponen cambios en la molécula de amonio borano justo antes del primer paso de liberación de hidrógeno.

CAPÍTULO 5

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LOS EXPERIMENTOS DE AMONIO-BORANO

Los resultados en este capítulo se encuentran divididos en tres secciones, los referentes a los experimentos por temperatura en amonio borano, secciones 5.1 y 5.2, los cálculos computacionales, seccion 5.3, y los correspondientes a la manufactura de la celda Termo-Óptica, sección 5.4.

5.1 Experimentos en baja temperatura

5.1.1 Espectroscopía Raman en baja temperatura

A continuación, mostramos los espectros Raman de NH_3BH_3 a diferentes temperaturas, cada 10 K entre 244 y 184 K, figura 17. El espectro vibracional del AB lo presentamos en cuatro segmentos definidos por su naturaleza molecular de la siguiente manera: R1 la región vibracional de la red entre 50 y 500 cm^{-1} , y la región de BNH entre 700 y 850 cm^{-1} , R2 contiene los modos vibracionales del tipo umbrella (*du*) y scissor (*ds*) para BH_3 y NH_3 , R3 región stretching (*st*) de BH entre 2250 y 2450 cm^{-1} y R4 correspondiente a los modos vibracionales stretching (*st*) de NH_3 entre 3100 y 3400 cm^{-1} . En los espectros señalamos la transición de fase, los cuales son similares a los reportados en la literatura para estudios de polvos y monocristales de AB [181, 182, 114].

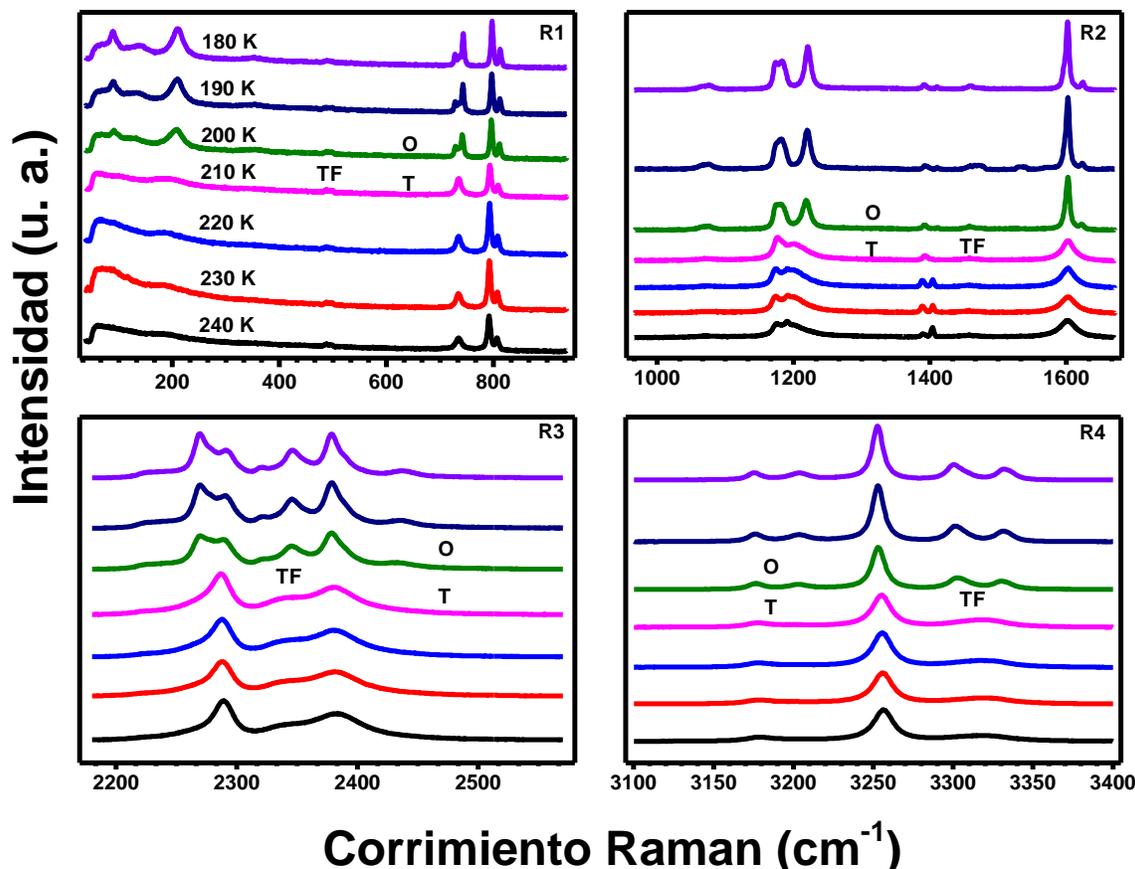


Figura 17. Espectros Raman a diferentes temperaturas en el intervalo de 244 a 184 K. Se muestra la transición de fase (TF) en las regiones R1, R2, R3 y R4, indicado como PT; “T” corresponde a la fase tetragonal y “O” a la fase ortorrómbica.

5.1.2 Transición de fase

Para determinar la temperatura de transición de fase mediante espectroscopia Raman, la frecuencia de la señal Raman generalmente se representa en función de la temperatura. En este experimento, los espectros Raman los obtuvimos cada 1 K, figura 18. En la correspondiente secuencia de espectros, observamos cambios en las formas de los espectros conforme disminuye la temperatura. La zona donde observamos el desdoblamiento de una banda, corrimiento o desaparición de un modo vibracional y discontinuidad en la pendiente, nos indica cambios estructurales o reordenamiento molecular en la muestra AB. De la figura 18, podemos decir que la transición de fase estructural ocurre entre 213 y 212 K.

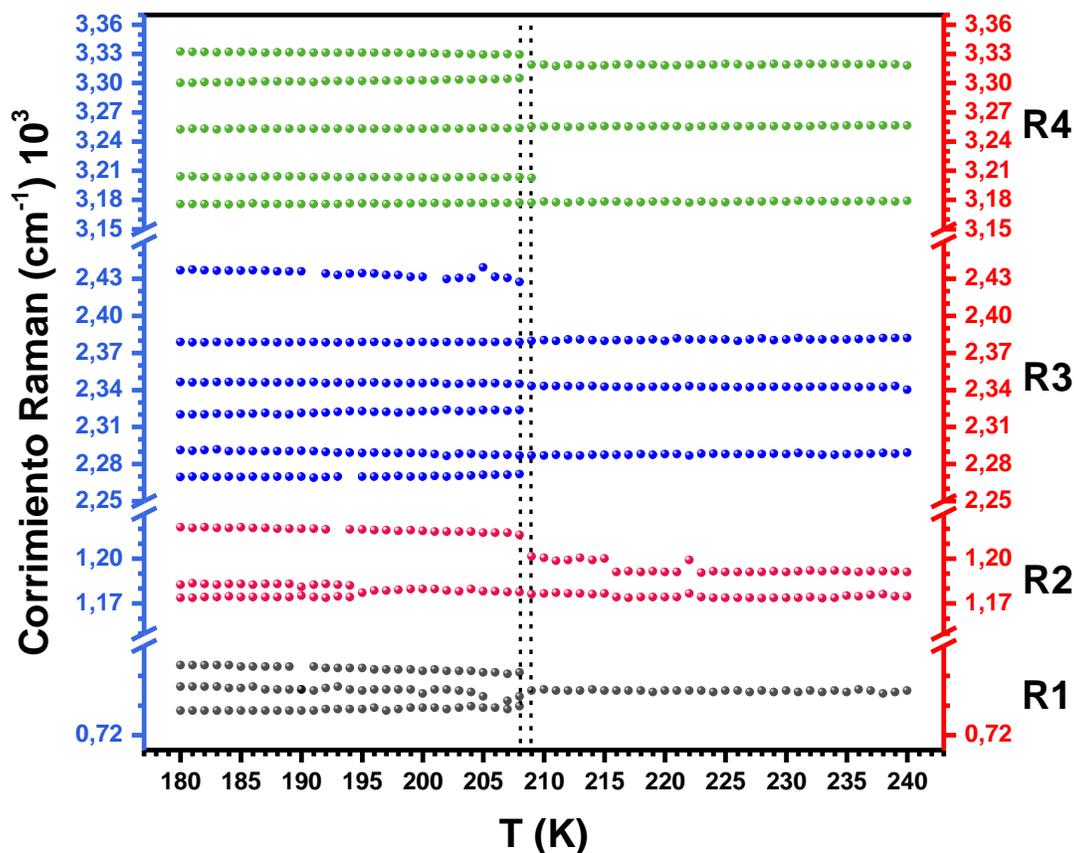


Figura 18. Seguimiento de las bandas Raman de NH_3BH_3 en función de la temperatura, cada 1 K, en el intervalo de 244 a 184 K. Por convención, el lado derecho (rojo) corresponde a la región caliente y el lado izquierdo (azul) corresponde a la zona fría.

Por debajo de la temperatura de transición de fase, a 212 K, observamos la aparición de nuevas bandas, figura 19. En la región R1: el modo de 733 cm^{-1} se divide en dos bandas, en 730 y 741 cm^{-1} . En la región R2: el modo de 1200 se divide en dos bandas, en 1184 y 1217 cm^{-1} . En la región R3: con los modos en 2270 , 2323 y 2434 cm^{-1} . El último, en la región R4: el modo en 3310 cm^{-1} se divide en dos bandas, en 3304 y 3328 cm^{-1} . Estas nuevas bandas están relacionadas con los modos vibracionales de NBHr , $\text{BH}_3 \text{ ds}$, BHst y NHst , respectivamente, en cada región [181,182]. Los modos de vibración de cada región están indicados por las flechas en la figura 19.

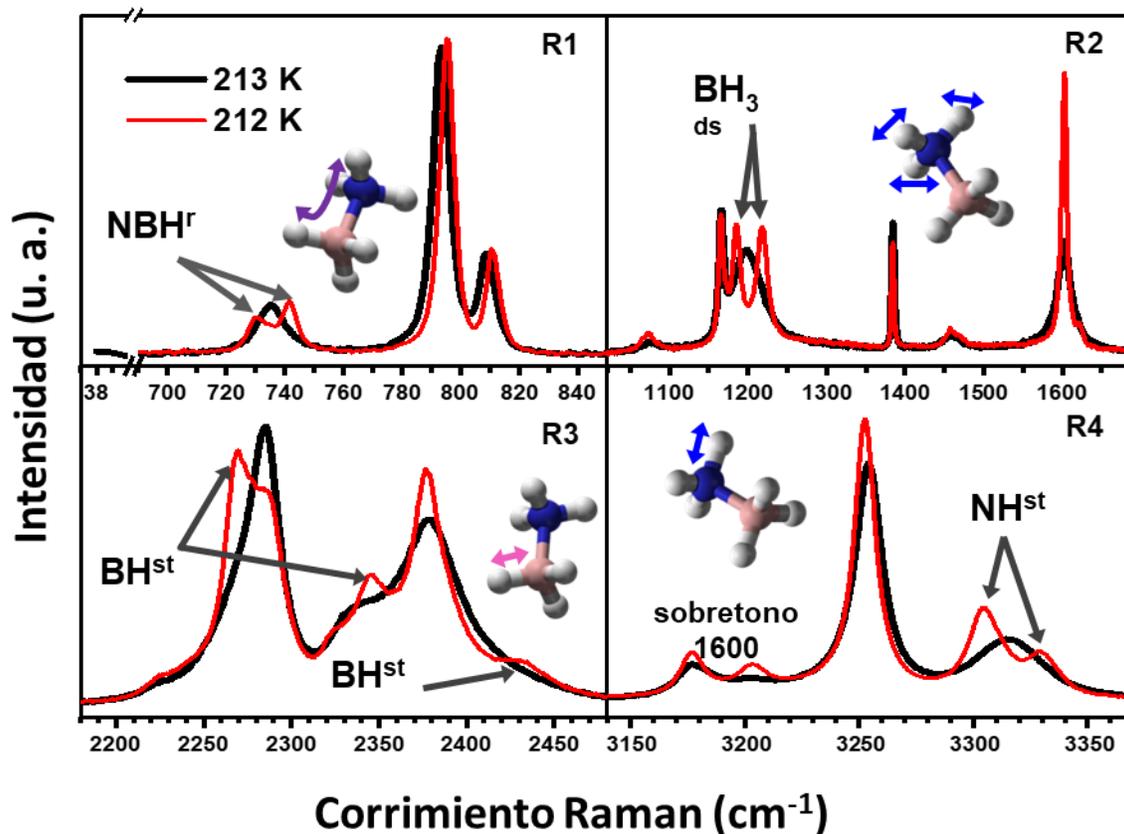


Figura 19. Espectro Raman de NH_3BH_3 : la fase tetragonal a 213 K (línea negra) y la fase ortorrómbica a 212 K (línea roja). r corresponde a rock, ds corresponde deformación y st corresponde estiramiento. Las esferas de color rosa, azul y gris representan los átomos de boro, nitrógeno e hidrógeno, respectivamente (R1 a R4: regiones espectrales).

5.1.3 Modos vibracionales de la red

Actualmente no están definidos los modos vibracionales en la región de bajas frecuencias, en particular para frecuencias menores de 100 cm^{-1} . Algunos autores, con base en cálculos computacionales por DFT (por sus siglas en inglés: Density Functional Theory), reportan once modos de vibración para la región de bajas frecuencias [19], en la fase ortorrómbica, en el intervalo de $100\text{-}350 \text{ cm}^{-1}$. Por otra parte, también han reportado doce modos vibracionales para la región de bajas frecuencias [183] en el intervalo comprendido entre 50 y 350 cm^{-1} , obtenidos al realizar cálculos computacionales, simulando un espectro a 10K (fase ortorrómbica). Los cálculos se hacen en condiciones de baja temperatura para la fase ortorrómbica ya que en esta fase se observan con mayor definición e

intensidad, en comparación con la fase tetragonal. En este trabajo obtuvimos espectros Raman de alta resolución y logramos observar con alta definición, en la región inferior a 100 cm^{-1} .

A continuación, presentamos una tabla con los modos vibracionales en el intervalo de $50\text{-}3350\text{ cm}^{-1}$, en ella, comparamos los modos vibracionales obtenidos en nuestros experimentos, con los obtenidos en otros trabajos, para las dos fases que presenta el compuesto amonio borano [184]. Los modos vibracionales obtenidos en nuestro trabajo fueron en cuatro regiones espectrales: región 1 ($37.7\text{-}936\text{ cm}^{-1}$), región 2 ($902\text{-}17515\text{ cm}^{-1}$), región 3 ($2142\text{-}2840\text{ cm}^{-1}$) y región 4 ($2823\text{-}3460\text{ cm}^{-1}$), estos se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Modos vibracionales (cm^{-1}), de amonio borano, en fases tetragonal y ortorrómbica. Las regiones 1, 2, 3 y 4, están en color rojo, azul, verde y morado, respectivamente. (st, estiramiento; ds, tigura; du, sombrilla; r, rock y ov, sobretono).

226 K tetragonal [184]		224 K ortorrómbica [184]		88 K ortorrómbica [184]		En este trabajo tetragonal 230 K		En este trabajo ortorrómbica 88 K	
				3338	NH st			3341,94	NH st
		3327	NH st	3331	NH st	3317,2	NH st	3334,8	NH st
3310	NH st	3302	NH st	3290	NH st			3304,33	NH st
3248	NH st	3249	NH st	3247	NH st	3254,8	NH st	3297,67	
				3240	NH st			3252,44	
		3199	ov?	3202	ov?				
3168	ov?	3171	ov?	3165	ov?	3177,7		3205,78	ov?
		2413	BH st	2434	BH st			3172,93	ov?
				2400	BH st	2757,3	ov?	2442,62	BH st
2374	?	2371	?	2373	?	2378,8	?	2404,54	BH st
				2356	BH st			2390,73	?
2333	BH st	2340	BH st	2343	BH st	2336,4	BH st	2378,83	?
2278	BH st	2280	BH st	2289	BH st	2285,0	BH st	2347,88	BH st
		2263	BH st	2263	BH st			2320,27	
		1615	NH ₃ ^{ds}	1622	NH ₃ ^{ds}	1603,7		2294,56	BH st
								2268,86	BH st
1597	NH ₃	1595	NH ₃ ^{ds}	1593	NH ₃ ^{ds}			1627,57	NH ₃ ^{ds}

				1585	NH ₃			1614,24	NH ₃ ^{ds}
		1467	ov	1470	ov			1600,91	
1451	ov	1453	ov	1454	ov	1457,1	ov	1593,3	NH ₃ ^{ds}
		1405	NH ₃ ^{du}	1400	NH ₃ ^{du}			1478,08	Ov
1377	NH ₃	1376	NH ₃	1374	NH ₃ ^{du}	1383,8	NH ₃	1459,99	Ov
				1220	BH ₃ ds			1408,58	NH ₃ ^{du}
		1209	BH ₃ ^{ds}	1214	BH ₃ ds	1197,2	BH ₃	1383,82	NH ₃ ^{du}
1189	BH ₃	1178	BH ₃ ^{ds}	1180	BH ₃ ds			1223,86	BH ₃ ^{ds}
				1173	BH ₃ ds			1186,72	BH ₃ ^{ds}
		1164	BH ₃	1166	BH ₃ ^{du}	1165,7	BH ₃	1180,53	BH ₃ ^{ds}
1157	BH ₃	1156	BH ₃	1157	BH ₃ ^{du}				
		1080	NBH	1086	NBH ^r				
1066	NBH	1066	NBH	1073	NBH ^r	1077,7	NBH		
		1062	NBH	1056	NBH ^r			1075,32	NBH ^r
				813	10 BN st			1063,89	NBH
802	10BN st	804	10BN st	810	10 BN st	807,29	10BN st	815,86	10 BN st
				798	11 BN st			800,15	11 BN st
787	11BN st	789	11BN st	794	11 BN st	792,53	11BN st		
		734	NBH ^r	740	NBH ^r	735,4	NBH ^r		
727	NBH ^r	727	NBH ^r	731	NBH ^r			746,35	NBH ^r
		723	NBH ^r	721	NBH ^r			737,78	NBH ^r
								727,78	NBH ^r
								697,31	
								695,88	
						485,46		487,84	
						180,29		360,72	
						155,53		216,47	
						142,68		157,91	
						126,97		103,64	
						117,45		90,31	
						92,21		69,36	
						69,36		60,32	
						59,36			

Sobre la región de bajas frecuencias, aún hay algunos modos por definir, pues no es concluyente la información en esta región, particularmente para los modos de vibración menores a 100 cm^{-1} , de ellos, hay algunos trabajos en los que mencionan once [114] y doce [185] modos vibracionales, con base en cálculos computacionales, estos modos se presentan en la tabla 2 y 3, respectivamente.

Tabla 2. Resultados DFT, para los modos Raman activos de la red de AB.

Modo	Frecuencia (cm^{-1})
L-1	77.2
L-2	92.9
L-3	103.4
3L-4	143.8
L-5	154.2
L-6	167.0
L-7	173.5
L-8	216.4
L-9	237.8
L-10	320.9
L-11	234.3

En la tabla tres mostramos trece modos vibracionales de AB en la región de bajas frecuencias, calculados para la fase ortorrómbica de AB para un arreglo lineal y cíclico, figura 20, por parte de los átomos de hidrógeno en las moléculas de AB.



Figura 20. Arreglo lineal de los átomos de hidrógenos en la molécula de AB. Los átomos de nitrógeno, boro e hidrógeno están representados por las esferas azules, rosas y blancas, respectivamente.

Incluimos también las frecuencias asignadas a un espectro obtenido a 10 K, con base en mediciones de FDS (por sus siglas en inglés: Frequency Domain Spectroscopy), ya que proporciona una aproximación para medir modos vibracionales de baja frecuencia, debido a interacciones.

Tabla 3. Modos vibracionales en dímeros, lineales y cíclicos, los números en azul son el error de asignación

Movimiento	Cálculos en un dímero de AB		FDS espectro 10 K, asignación tentativa (cm ⁻¹) [185]
	Linear	Cíclico	
rock molecular	52		59
Rock	74		75
bend		93	94 (+1)
			110
torsion		132	129 (-3)
rock		150	152 (+2)
torsión		193	180 (-13)
stretch	122	204	211 (+7)
rock		242	261 (+19)
torsion	256	295	298 (+3)
	284	327	327
			350 (+23)
^ν (B-N)			764 (782)

5.1.4 Análisis de componentes principales

De los resultados obtenidos por análisis PCA para la transición de fase (de 244 a 184 K), en cada región, mostraron que el 99% de toda la variación espectral puede explicarse en dos componentes principales; como lo muestran las gráficas de carga en la figura 21. El primer componente principal, PCA1, con una variación espectral mayor al 90% en todas las regiones, muestra una forma similar al

espectro Raman a 212 K, debido a que este componente se está relacionado con los cambios de intensidad, nos indica un seguimiento de las intensidades conforme cambia la temperatura. El segundo componente principal, PCA2, con una variación espectral mayor del 5% en todas las regiones, nos indica el cambio en las frecuencias de los modos de vibración Raman y la aparición o desaparición de bandas en los espectros Raman bajo temperatura. En su gráfica observamos valores debajo de su línea base, lo que indica la aparición de una nueva banda; cuando los cambios de los valores de este componente van de arriba hacia abajo de la línea base, nos indican el corrimiento de una banda.

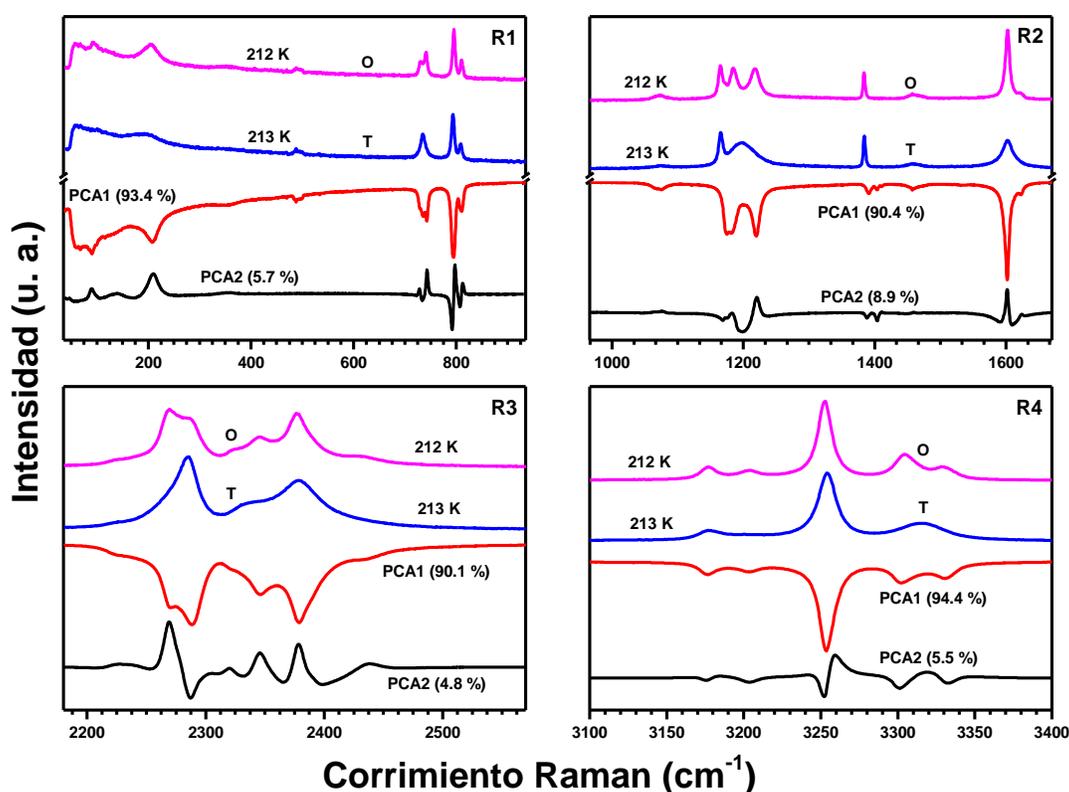


Figura 21. Peso de componentes principales de los espectros Raman para PCA1, que mantienen una forma muy similar al espectro de cada región ya que registra cambios de intensidad y PCA2 muestra el corrimiento y la aparición de nuevas bandas en las cuatro regiones. Además, se compara la forma con los espectros Raman en fase tetragonal (T) y ortorrómbica (O).

Para analizar los espectros Raman en cada región por el método de PCA, graficamos el PCA1 (93% para R1, 90% para R2, 90% para R3 y 94% para R4, de varianza espectral) versus PCA2 (6% para R1, 9 % para R2, 5 % para R3 y 5

% para R4, de varianza espectral), de lo cual obtuvimos gráficas de puntos (espectros) mediante el análisis de las bandas Raman, discriminando según la intensidad y frecuencia de toda la señal Raman. Por tanto, una dispersión de los puntos sobre el eje PCA1 implica una variación de la intensidad Raman. Una separación positiva-negativa de valores en el eje PCA2, en este estudio, implica un cambio de la frecuencia Raman (modo vibracional) y obviamente un reordenamiento de la estructura cristalina (cambio de fase). En este sentido, observamos que el comportamiento de los modos Raman es diferente en cada una de las regiones. Por ejemplo, en la figura 22, la región 1 (modos BH stretching), valores negativos de PCA2 y una amplia dispersión de los valores en PCA1 muestran un reacomodo de la fase tetragonal. Para la fase ortorrómbica, en esta misma región, observamos valores positivos de PCA2 y poca dispersión en cuanto a PCA1, por lo cual consideramos que los modos BN, muestran mayor estabilidad en la fase ortorrómbica que en la tetragonal. En la región 2 (modos BH y NH bending), observamos valores negativos de PCA2 y poca dispersión de los valores en PCA1 para la fase tetragonal, lo que indica mayor estabilidad de la fase tetragonal comparada con la fase ortorrómbica (valores positivos de PCA2 y mayor dispersión en los valores de PCA1). Finalmente, en las regiones 3 y 4, modos BH y NH stretching, respectivamente, también notamos una mejor estabilidad en la fase tetragonal que en la ortorrómbica (amplia dispersión de valores en PCA1).

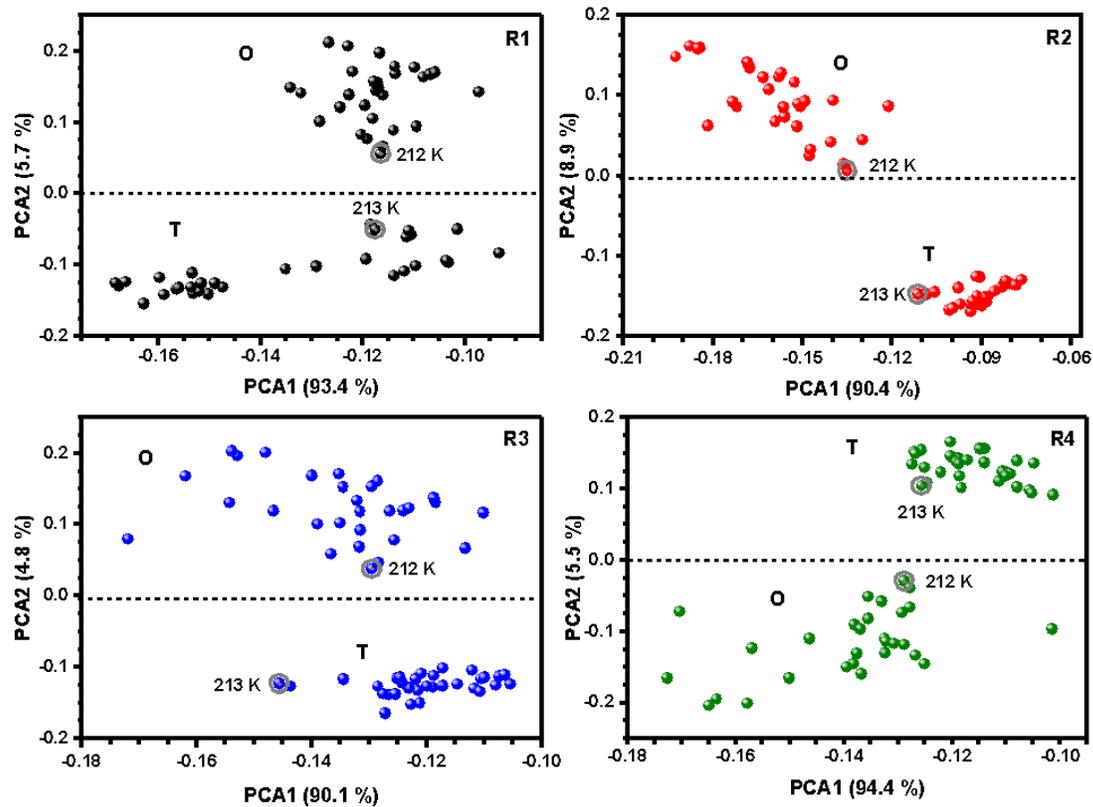


Figura 22. Gráfica de puntos (espectros) PCA1 vs PCA2, de R1 a R4. Las esferas con círculo en gris indican los puntos y su temperatura (K) en donde ocurre la transición de fase. (T es la fase tetragonal y O corresponde a la fase ortorrómbica)

Con los resultados obtenidos específicamente con la técnica de PCA, observamos que la fase ortorrómbica no muestra mucha estabilidad después de la transición hasta 184 K. Por esta razón, decidimos evaluar una muestra de AB en el intervalo de temperatura de 104 a 81 K.

Nuevamente los espectros Raman fueron analizados por medio de la técnica de PCA, figura 23. El PCA1 (96% para R1, 95% para R2, 99% para R3 y 99% para R4, de varianza espectral) versus PCA2 (2% para R1, 4 % para R2, 0.5 % para R3 y 1 % para R4, de varianza espectral), de lo cual obtuvimos gráficas de puntos (espectros) mediante el análisis de las bandas Raman. Asimismo, indica que estos componentes discriminan según la frecuencia e intensidad de toda la señal Raman. De las gráficas, observamos una acumulación de puntos (espectros) en todas las regiones, lo cual nos indica que los espectros correspondientes a esos

puntos no presentan mucha variación y por lo tanto muestran una zona de estabilidad estructural, comprendida en el intervalo de 99 a 83 K. Suponemos que aquí existe una estructura cristalina con poca distorsión para la fase ortorrómbica, y luego, esta estructura puede distorsionarse nuevamente a medida que continúa enfriándose hacia la temperatura del nitrógeno líquido. Consideramos que un espectro representativo de la fase ortorrómbica es el obtenido a 91 K, figura 24, ya que se encuentra a la mitad del intervalo de temperatura de estabilidad estructural.

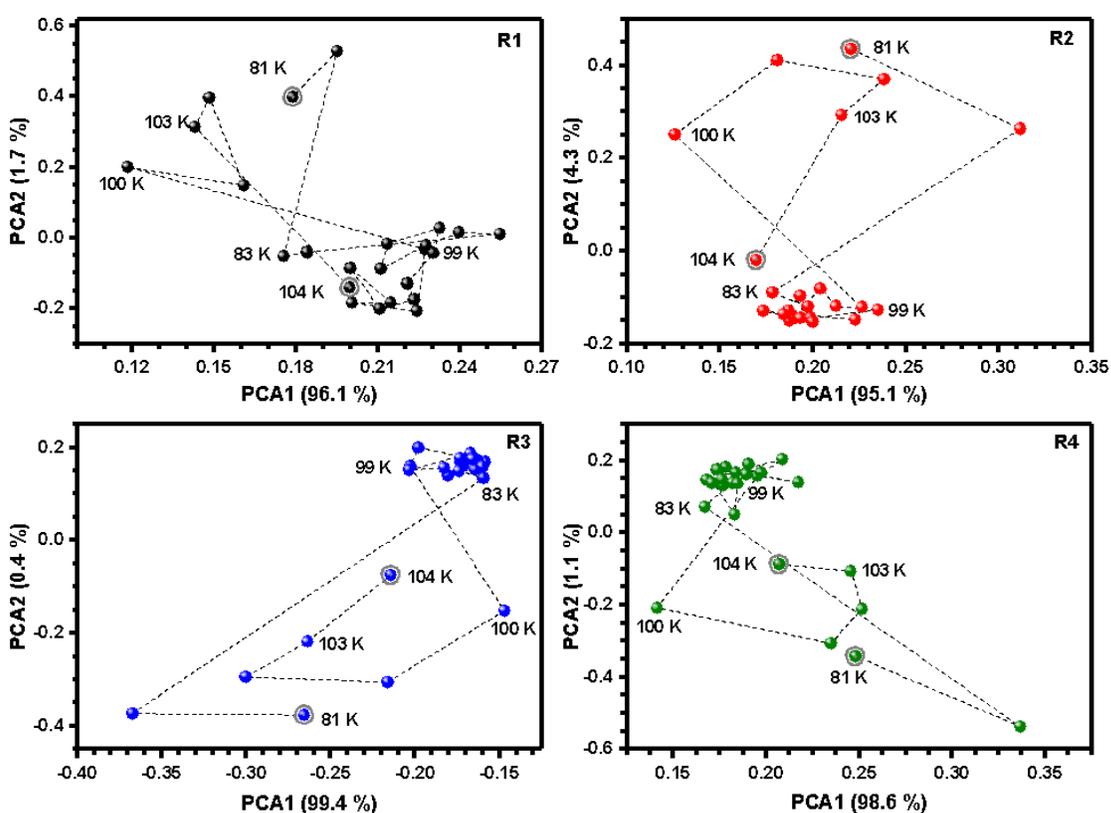


Figura 23. Gráfica de puntos (espectros) PCA1 vs PCA2, de R1 a R4. Se muestra la secuencia con líneas punteadas en el intervalo de 104 a 81 K (esferas con círculos grises). La zona donde se acumulan los puntos es el intervalo de temperatura (de 99 a 83 K) en donde se considera la estabilidad estructural de la fase ortorrómbica.

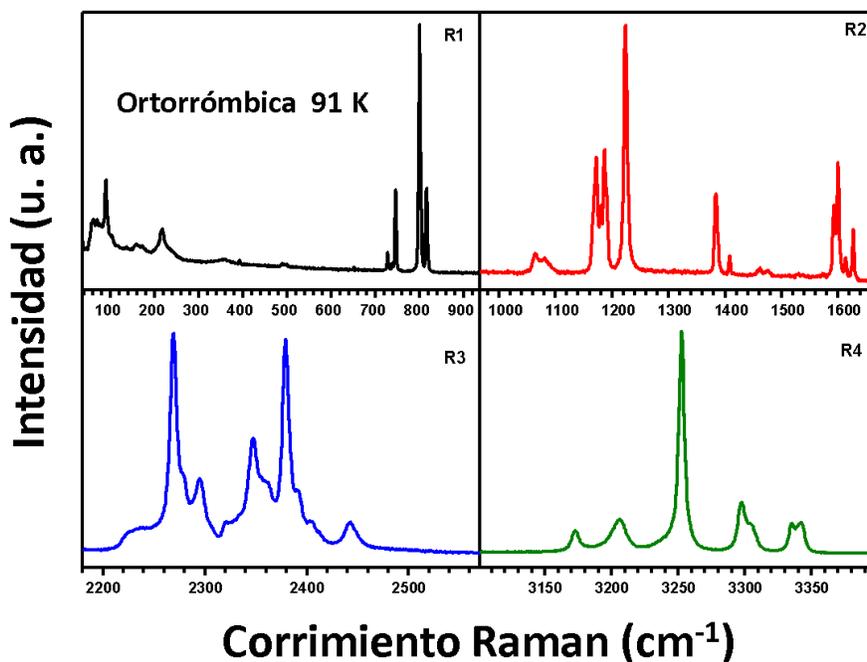


Figura 24. Espectro Raman representativo de la fase ortorrómbica del AB obtenido a 91 K.

Posterior a la obtención de los espectros Raman en el intervalo de 104 a 81 K, observamos dos bandas, asociadas a los modos vibracionales de la red cristalina, en la región de muy baja frecuencias en 60 y 69 cm^{-1} , figura 22. Respecto a estas bandas, no hay reportes experimentales en la literatura. Sin embargo, de acuerdo con un análisis de factor de grupo, se predice la simetría del tipo $A_2 + E$ para la fase ortorrómbica del AB, de la cual, el modo A_2 no es Raman activo, por lo que solo se espera la contribución del modo E [115]. Por lo tanto, esperamos que un movimiento de libración de AB aparezca en el espectro Raman como un solo modo E degenerado. Esta degeneración del modo E es favorecida por la simetría de la fase ortorrómbica manifestándose como modos de libración de baja energía [186]. También se ha considerado que la reducción de simetría favorece la aparición de estas bandas [30], debido a la mutua interacción a través de los enlaces dihidrógeno ($\text{H}^+\text{-H}^-$), cuya red cambia en función de la temperatura.

Por otro lado, se propone que la ocurrencia de la reducción de simetría de las moléculas AB se debe a la interacción mutua a través de los enlaces dihidrógeno, cuya red cambia de acuerdo con la temperatura [30]. Cálculos previos reportados en la literatura [185, 187], muestran que los fonones por debajo de 500 cm^{-1} están

fuertemente influenciados por la red de enlaces de hidrógeno en el AB en bulk y que los modos más bajos están dominados por el movimiento colectivo, por lo que ocurre una fuerte contribución dispersiva en modos acústicos por debajo de 100 cm^{-1} . Proponemos que las dos frecuencias reportadas en este trabajo están relacionadas con el movimiento colectivo, y estas bandas aparecen cuando la temperatura disminuye.

Por medio de una simulación, usando DFT (Density Functional Theory) en la región de baja frecuencia, encontraron once modos vibracionales [114], reportando bandas en 77.2 , 92.9 , 103.4 y 143.8 cm^{-1} para la región de baja frecuencia a baja temperatura (15 K). Los resultados son similares a los reportados en este trabajo, excepto por las bandas en 60 y 69 cm^{-1} , figura 25a, pero la banda de 77.2 cm^{-1} , asociada con el modo L-1 en el trabajo referido, podría corresponder a la banda observada en este experimento en 69 cm^{-1} , la cual podría estar desplazada posiblemente debido a la pureza AB (97% , en este trabajo). La banda en 60 cm^{-1} , no fue informada en el cálculo anterior. En este caso es posible que las bandas de 60 y 69 cm^{-1} , sean una sola y que aparezcan por efecto de la temperatura, o que se presente una nueva banda de menor frecuencia.

Cabe resaltar que la observación y discriminación de estas bandas fue posible gracias a la aplicación de la técnica PCA a los datos Raman, donde PCA1 muestra las bandas sobresalientes de todos los espectros, por lo que básicamente mantiene la forma del espectro Raman. La figura 25b muestra el corrimiento Raman y el cambio de sus intensidades en función de la temperatura. Observamos que en promedio, las bandas están en 60 y 69 cm^{-1} como lo indica el PCA1, y el comportamiento es el mismo para ambas bandas.

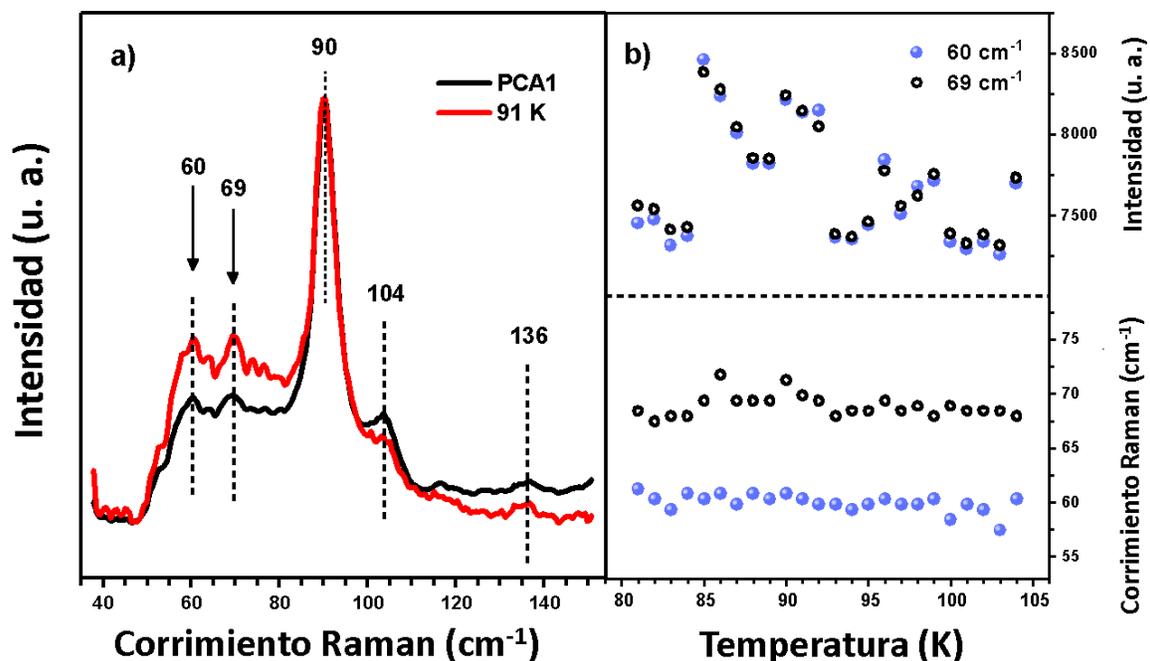


Figura 25. Espectro Raman de la fase ortorrómbica de AB a 91 K, en la región de bajas frecuencias, línea roja. PCA 1 en la región de bajas frecuencias. línea negra. Se observan bandas en 60 y 69 cm^{-1} , similares a las reportadas en 92, 103 y 143 cm^{-1} [19](a). Movimiento de las bandas (en el recuadro de abajo) y sus intensidades en función de la temperatura (b).

5.2 Liberación de hidrógeno

5.2.1 Espectroscopía Raman en alta temperatura

La evolución de los espectros Raman en función de la temperatura, la mostramos en la figura 26, desde temperatura ambiente hasta 1300 °C. Observamos los cambios de intensidad de los espectros Raman conforme aumenta la temperatura. El primer paso de liberación ocurre alrededor de 100 °C, posteriormente, los espectros reducen su intensidad y toman una forma distinta, lo que se asocia con la liberación de hidrógeno, produciendo un cambio en la estructura molecular, llevando a la formación de especies BH_2NH_2 , probablemente, mediante reacciones de acoplamiento con AB para producir dímeros lineales o cíclicos de AB (es decir, $\text{NH}_3\text{BH}_2\text{NH}_2\text{BH}_3$ o ciclodiborazano (CDB, $(\text{NH}_2\text{BH}_2)_2$), B-(ciclodiborazanil)-amino borano (BCDB) y ciclotriborazano (CTB, $(\text{NH}_2\text{BH}_2)_3$) y BCDB, formada después de los 90 °C, como lo comprueban estudios de RMN [188, 189].

Durante el intervalo de temperaturas de 150 a 1300 °C, observamos el crecimiento de dos bandas muy anchas en 1593 y 3143 cm⁻¹, estas se pueden asociar con la pérdida de periodicidad de la estructura del AB, causada por la liberación de una gran cantidad de hidrógeno (alrededor del 12 % del peso de AB) y por el proceso de relajación vibracional que las moléculas experimentan en diferentes temperaturas. En donde, los modos vibracionales inicialmente excitados, llegan a un estado vibracional de menor energía, para un nuevo sistema. También, debemos considerar la formación de nitruro de boro hexagonal por encima de 1000 °C [190]. Cabe mencionar que al recuperar el material luego de estas altas temperaturas se obtuvo un material poroso. Por otro lado, a 350 °C, se observó una ignición ligeramente azul en el material cuando se calentó en el aire, probablemente se deba a la liberación de gases altamente inflamables como la borazina y el diborano.

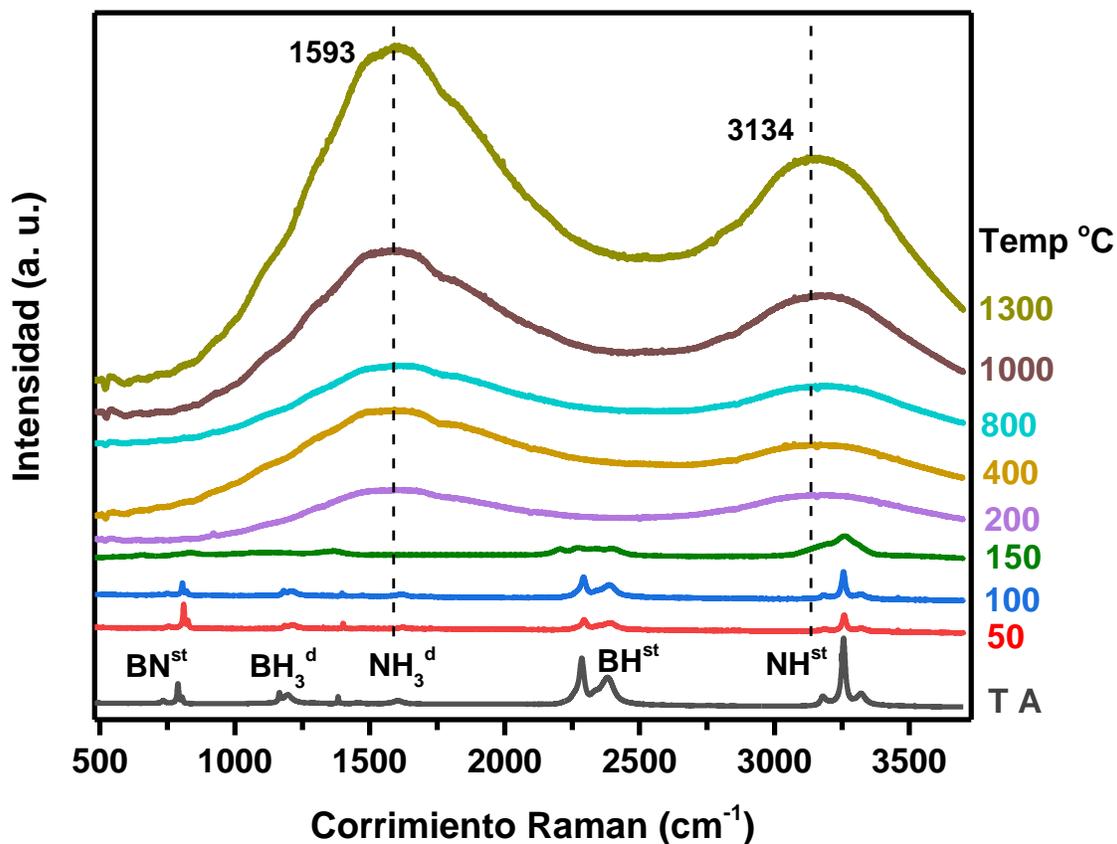


Figura 26. Secuencia de espectros Raman en función de la temperatura, en el intervalo de temperatura ambiente (TA) a 1300 °C. En el último paso de liberación, después de 150 °C, solo se observa el crecimiento de las bandas alrededor de 1593 y 3134 cm⁻¹, (st, stretch, d deformation).

5.2.2 Primer paso de liberación de hidrógeno

Para enfocarnos en el primer paso de liberación de AB, obtuvimos la secuencia de espectros Raman en función de la temperatura, con las cuatro tasas de calentamiento. En la figura 27 mostramos la serie de espectros Raman para la rampa de calentamiento de 30 °C/min, en las cuatro regiones espectrales del AB, en ellos observamos una disminución de intensidad en las bandas, cuando la temperatura incrementa, bajo estas condiciones el AB se aproxima al primer paso de liberación de hidrógeno, que registramos alrededor de 100 °C. En la secuencia de espectros Raman notamos la disminución en intensidad de las bandas localizadas en 730, 785 y 803 cm^{-1} (región R1) y 3190, 3250 y 3315 cm^{-1} (región R4), al incrementar la temperatura.

Para la región R2 (modos vibracionales de BH_3 y NH_3) y la región R3 (modos vibracionales de BH), también la intensidad disminuye al aumentar la temperatura. Sin embargo, después de 100 °C, observamos la formación de dos bandas, localizadas en 1576 y 1090 cm^{-1} , justo después del primer paso de liberación de hidrógeno, estas bandas corresponden a la formación de especies con NH_2 y están asociadas con la formación de poli-aminoborano ($(\text{NH}_2\text{BH}_2)_n$ PAB), formado en temperaturas debajo de 120 °C [191, 192], estas dos bandas son más evidentes para las rampas de calentamiento de 1, 2 y 10 °C/min (ver apéndice IV). En la región tres, una nueva banda también se forma en 2460 cm^{-1} , después del primer paso de liberación, con poca intensidad para los espectros de la figura 27, pero más evidente en los espectros correspondientes a las tasas de calentamiento de 1,2 y 10 °C/min (ver apéndice IV), esta banda es característica del modo vibracional BH stretching en la formación de polyiminoborano ($(\text{BHNH})_n$, PIB), formado en temperaturas por encima de 120 °C, lo cual sugiere la formación de estos subproductos [192].

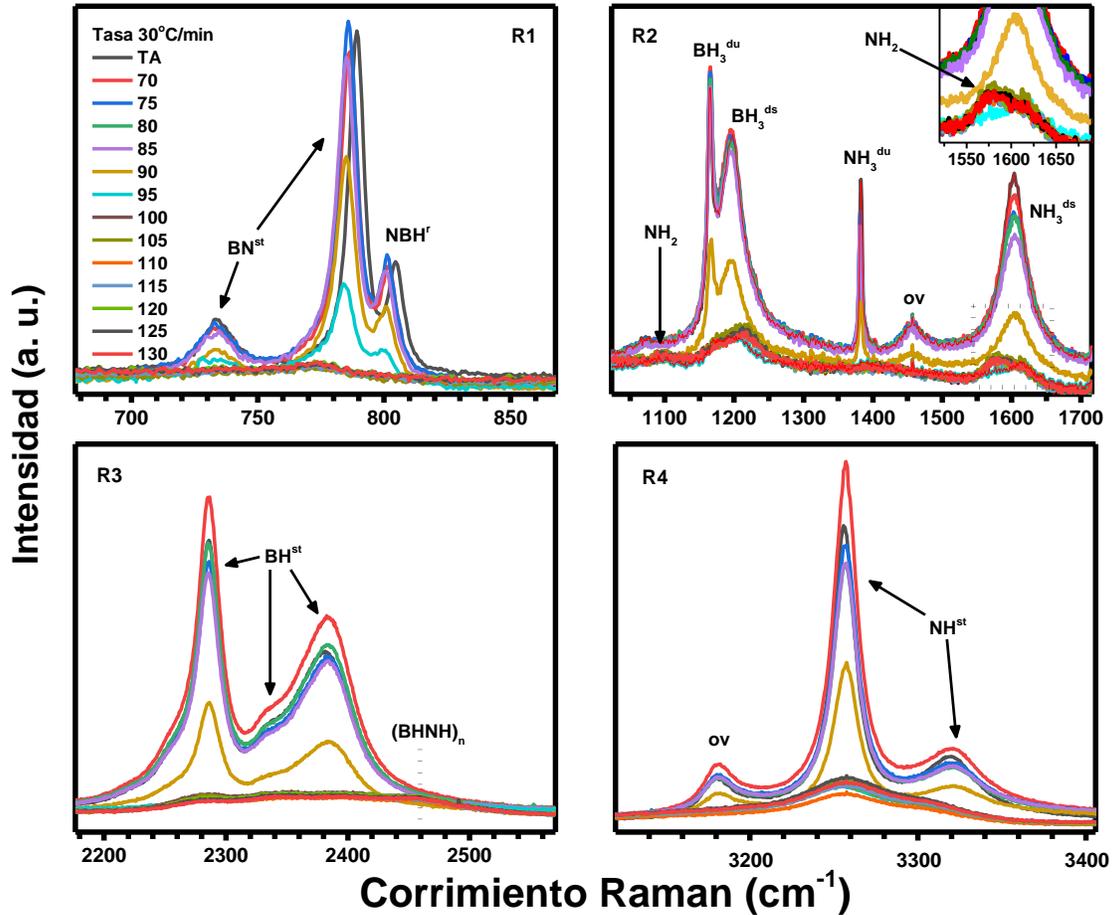


Figura 27. Secuencia de espectros Raman en alta resolución, en función de la temperatura, para las cuatro regiones espectrales del AB, con rampa de calentamiento de 30 °C/min. En el recuadro de la región dos, se señala la banda en 1576 cm^{-1} , que corresponde a la formación de subproductos con especies NH_2 [22, 191, 192]. En la región tres, está señalada la banda en 2459 cm^{-1} , que corresponde a la formación de $(\text{BHNH})_n$ [192].

El corrimiento Raman de las cuatro rampas de calentamiento, en las cuatro regiones espectrales, lo mostramos en la figura 28. Observamos las bandas que indican la formación de especies con NH_2 y $(\text{BHNH})_n$. La temperatura de liberación de hidrógeno en el primer paso, para cada rampa, tuvo lugar en el intervalo de 95 a 100 °C.

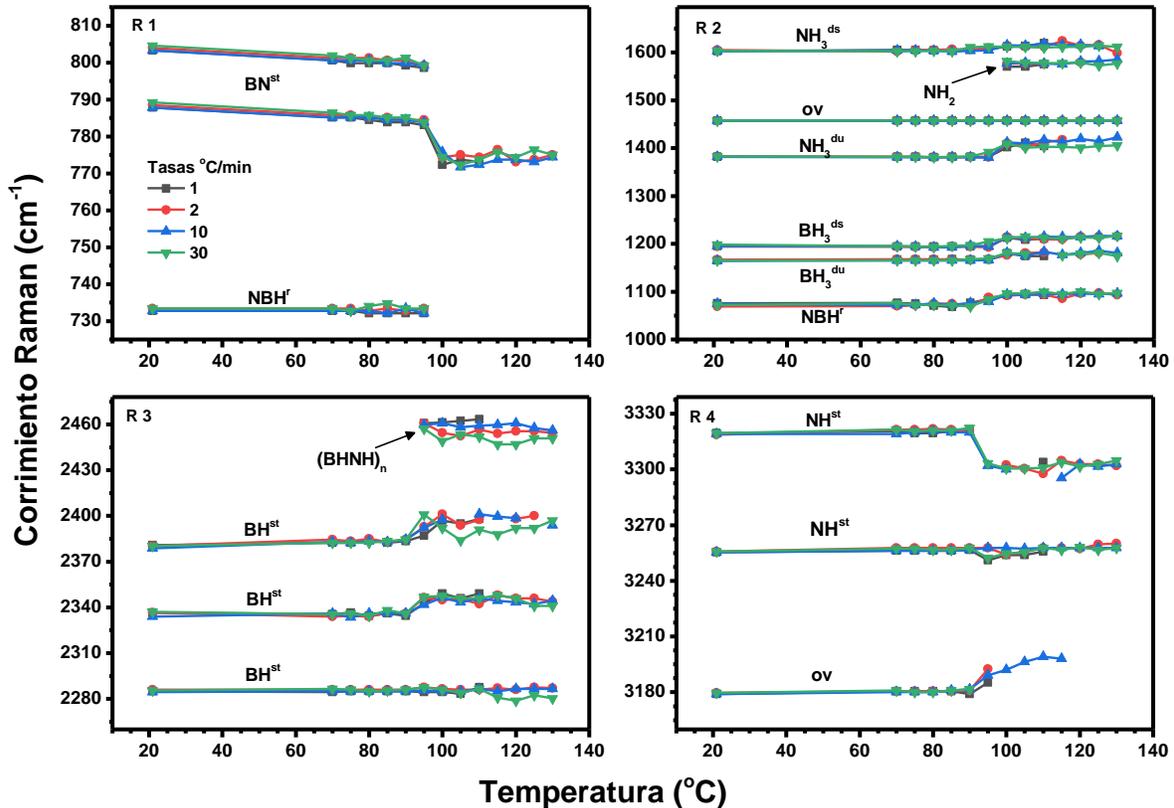


Figura 28. Corrimiento de las bandas del AB, en función de la temperatura, para el primer paso de liberación, en las cuatro regiones espectrales de AB. Se indica con flechas, la aparición de nuevas bandas para especies con NH_2 [22] y formación de $(\text{BHNH})_n$.

5.2.3 Análisis de componentes principales del primer paso de liberación de hidrógeno

Los espectros Raman fueron promediados y linealizados para su evaluación por el método PCA. Para el primer paso de liberación de hidrógeno, los datos mostraron que el 96 % de toda la variación espectral podría explicarse por dos componentes principales, figura 29. El primer componente principal, PCA1, con una varianza espectral entre 89 y 98 %; y la segunda componente, PCA2, con una varianza espectral entre 1 y 7 %, lo que indica que las señales Raman de los modos de vibración tienen desplazamientos, desapariciones o apariciones. La evolución en el PCA para los modos vibracionales BN (región R1), BH3 (región R2 (de 920 a 1300 cm^{-1})), NH3 (región R2 (de 1301 a 1700 cm^{-1})), BH (región R3) y NH (región R4) lo mostramos en la figura 29; los diferentes colores (negro, rojo,

azul y verde) muestran diferentes rampas de calentamiento AB (1, 2, 10 y 30 °C/min, respectivamente), lo que indica que la evolución de los espectros Raman la podemos observar y discriminar en el tiempo y con la temperatura. Asimismo, podríamos proponer un proceso de liberación de hidrógeno del material en función del tiempo de calentamiento (largo o corto): cuanto mayor sea el tiempo de calentamiento (1 °C/min), más lento será el cambio de los espectros Raman y esto el proceso está asociado con un lento reordenamiento de moléculas de AB. Por otro lado, un tiempo de calentamiento corto (30 °C/min) implica que los espectros Raman cambien rápidamente y, por tanto, que el reordenamiento de las moléculas de AB y la liberación de hidrógeno sean más rápidos.

Del análisis de los espectros Raman, podemos determinar que un desplazamiento de una banda hacia la derecha indica que se inclina hacia la región de menor energía, es decir, un modo vibracional necesita menos energía para realizar la vibración, posiblemente debido a la energía adquirida por las moléculas de AB, durante el proceso de calentamiento; por lo tanto, el estado de energía fundamental de las moléculas puede cambiar a medida que aumenta la temperatura y, de esta forma, observamos un movimiento de bandas hacia la región de menor energía, cuando hacemos la comparación entre los espectros obtenidos a diferentes temperaturas. Además, podemos considerar que el movimiento de una banda también está asociado con un cambio en la geometría de las moléculas, lo que conduce a un reordenamiento molecular en el material (en este caso, AB en el proceso de liberación), que observamos en los PCAs como una secuencia de puntos con un gran intervalo de dispersión en PCA 1 y PCA 2, hasta el momento de la ruptura del enlace o liberación de hidrógeno, lo que implica un cambio repentino en la forma de los espectros, ya que ocurre después del momento de la liberación, que registramos a 95 °C para las cuatro tasas de calentamiento, donde los puntos se concentraron en un área reducida en las gráficas de PCA, figura 29.

Al enfocarnos en las cuatro regiones espectrales que mostramos en la figura 29, antes del punto de liberación de hidrógeno, para las tasas de calentamiento de 1 y 10 °C/min, observamos una dispersión de puntos más amplia y gradual, que

puede estar asociada con un reordenamiento molecular más lento. Para las tasas de calentamiento de 2 y 30 °C/min, observamos una distribución de puntos con una secuencia más uniforme; es decir, los valores PCA de esos puntos no muestran cambios rápidos, sino que se mueven en intervalos cortos de PCA 1 y PCA 2. Sin embargo, los puntos para la tasa de calentamiento de 30 °C/min muestran una trayectoria más uniforme y se ubican en intervalos cortos de PCA 1 y PCA2; por lo tanto, para esta velocidad de calentamiento, consideramos un reordenamiento molecular rápido. El reordenamiento molecular puede verse influido por la formación de diborano antes de alcanzar la temperatura de liberación [193] u otros subproductos como el poliaminoborano (PAB) o el poliminoborano (BHNH)_n. En la figura 29, para las tasas de calentamiento de 1, 2 y 30 °C/min, también observamos puntos cercanos al área de la elipse punteada; estos puntos indican espectros demasiado cercanos al momento de la liberación. Después de la liberación, observamos una concentración de puntos para cada tasa de calentamiento en las cuatro regiones, que mostramos dentro de la elipse punteada en la figura 29. Esto indica que los espectros correspondientes a los puntos no presentan muchos cambios entre ellos.

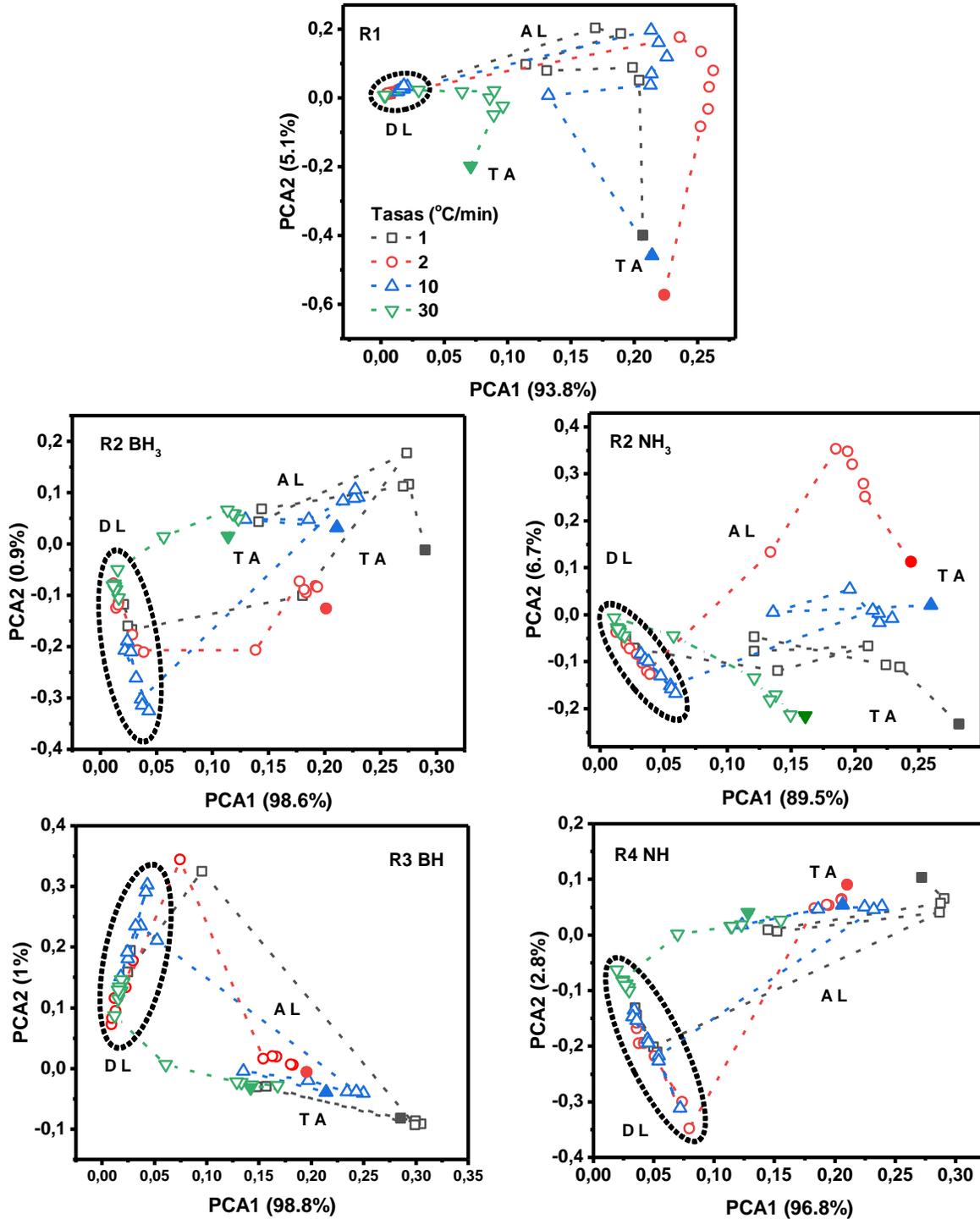


Figura 29. Análisis PCA de las cuatro distintas regiones espectrales del AB, en el primer paso de liberación con diferentes tasas de calentamiento. Para cada región, los puntos dentro de la elipse punteada, indican los espectros después de la liberación (DR) y los puntos fuera (AR, Antes de la liberación), representan los espectros Raman obtenidos desde temperatura ambiente figuras llenas, hasta el momento en que inicia la liberación de hidrógeno (95 °C).

5.3 Análisis computacional

5.3.1 Introducción

El siguiente análisis lo realizamos con el propósito de comprender el comportamiento del AB al calentarlo, es decir, cual es la conducta experimental antes del primer paso de liberación. Los cálculos en Gaussian los realizamos optimizando geoméricamente una sola molécula de AB y obteniendo su espectro Raman, para usarlo como referencia al realizar las modificaciones. Posteriormente, en la molécula de AB modificamos el ángulo relativo entre los enlaces BH_3 y NH_3 (cada 10° hasta 60°) tomando como eje el enlace BN, figura 16a. Cambiamos la longitud del enlace BN, alargándolo (0.1, 0.2 y 0.3 Å) y acortándolo (0.05, 0.1 y 0.15 Å), figura 16b. Modificamos cada ángulo que forman el enlace BN con dos enlaces BH y NH, de forma individual, figura 16c y d (cada 10° hasta llegar a 30°) y de forma conjunta (cada 5° hasta llegar a 30°) figura 16e. Además de los valores obtenidos por los cálculos para cada modo vibracional, como un criterio de cercanía al valor experimental de las bandas, consideramos la diferencia de:

$$\text{BH}_3^{\text{du}} - \text{BH}_3^{\text{ds}} = \Delta\text{BH}_3$$

$$\text{NH}_3^{\text{du}} - \text{NH}_3^{\text{ds}} = \Delta\text{NH}_3$$

Estos valores se indican en el último renglón de cada tabla. Este criterio nos indica la diferencia de dos modos vibracionales en la molécula de AB, que también corresponden a dos estados de excitación, determinados por su geometría y distribución electrónica en la molécula. Por esta razón consideramos que, al comparar esta diferencia con los datos obtenidos en los cálculos, nos puede indicar una similitud en la distribución electrónica o en la geometría de la molécula de AB, con el comportamiento experimental observado antes del primer paso de liberación. En las tablas señalamos en verde, los resultados que muestran más parecido con los valores experimentales, salvo por un factor de corrección.

La descripción de colores que se usa para describir las tablas es la siguiente:

En azul, aumento del valor de las bandas.

En rosa, disminución del valor de las bandas.

Inversión de modos du y ds.

En verde, los valores que se aproximan más a los datos experimentales.

5.3.2 Rotación de los grupos BH_3 y NH_3

De los resultados obtenidos por las modificaciones en la molécula de AB, en los ángulos y enlaces realizados con el programa Gaussian, nos enfocamos en observar solo las bandas BH_3^{du} , BH_3^{ds} , NH_3^{du} y NH_3^{ds} (región 2), figura 30, de los espectros Raman obtenidos. Podemos notar que al modificar el ángulo relativo entre los tres enlaces NH y BH, respectivamente, los datos muestran un corrimiento de las bandas para los enlaces BH_3 , como experimentalmente observamos. Para las bandas relacionadas con los tres enlaces NH, los valores obtenidos por los cálculos para la banda NH_3^{du} se van reduciendo muy poco al aumentar el ángulo de giro más de 20° . Para los valores obtenidos por los cálculos de la banda NH_3^{ds} , observamos que, prácticamente permanecen constantes, como lo indica la tabla 4, los resultados de estos cálculos los mostramos en el apéndice V.

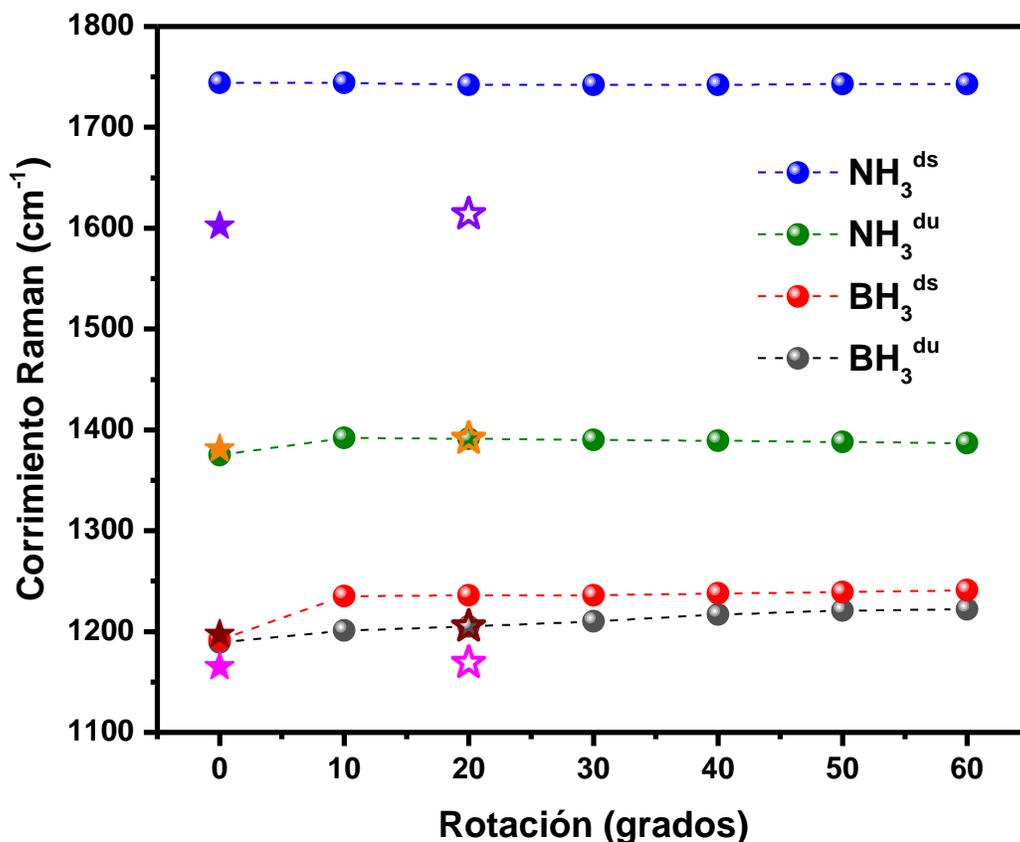


Figura 30. Datos calculados para el ángulo relativo entre los enlaces BH₃ y NH₃. A temperatura ambiente, las estrellas completas en magenta, vino, naranja y violeta corresponden a los valores experimentales de los modos vibracionales BH₃^{du}, BH₃^{ds}, NH₃^{du}, y NH₃^{ds}, respectivamente. Las estrellas vacías en magenta, vino, naranja y violeta corresponden a los valores experimentales de los modos vibracionales BH₃^{du}, BH₃^{ds}, NH₃^{du}, y NH₃^{ds}, obtenidos a 95 °C, respectivamente. Los datos experimentales a 95 °C se ubican en la posición

Tabla 4. Rotación relativa de los enlaces BH y NH, respecto al eje en BN.

Modo	R T (cm ⁻¹)	95 °C (cm ⁻¹)	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°
BH ₃ ^{du}	1165	1169	1189	1201	1205	1210	1217	1221	1222
BH ₃ ^{ds}	1197	1205	1192	1235	1236	1236	1238	1239	1241
NH ₃ ^{du}	1381	1391	1375	1392	1391	1390	1389	1388	1387
NH ₃ ^{ds}	1602	1614	1744	1744	1742	1742	1742	1743	1743
		ΔBH ₃ =36	3	10	31	26	21	18	21
		ΔNH ₃ =223	369	351	351	352	353	355	356

5.3.3 Modificación del enlace BN

Al modificar la distancia del enlace B-N con un aumento en su distancia, figura 31 y tabla 5, los valores de du muestran un corrimiento contrario a la tendencia experimental, los valores del modo ds prácticamente permanecen fijos, para ambos enlaces, BH_3 y NH_3 . Al reducir el valor del enlace, los valores obtenidos para el modo du , muestran la tendencia experimental, sin embargo, solo obtenemos un resultado para el caso del modo BH_3^{ds} , cuando reducimos el enlace 0.05 Å, pero se presentan los modos invertidos, por lo cual consideramos que esto no puede ocurrir en la molécula. Para el caso de NH_3^{du} , muestran la tendencia experimental, los valores de NH_3^{ds} prácticamente permanecen sin cambio. Los espectros Raman y las tablas de los modos vibracionales, los mostramos en el material suplementario de la referencia [193].

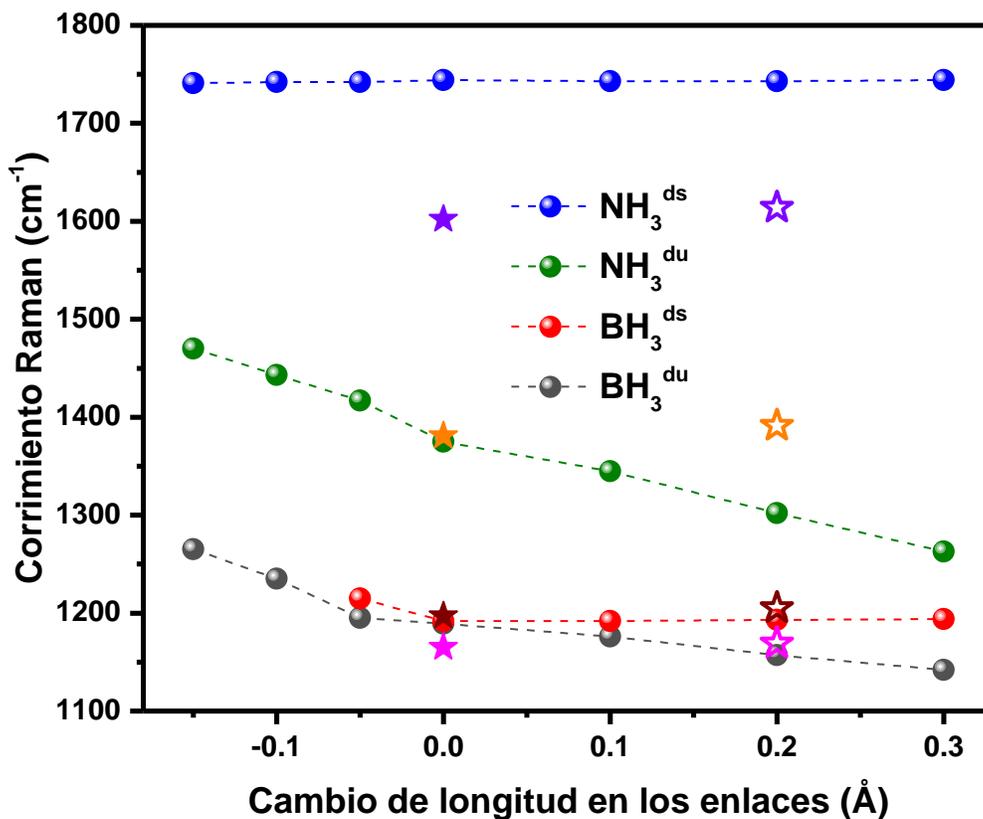


Figura 31. Las esferas de colores muestran los datos calculados para el cambio de longitud del enlace BN. Las estrellas de colores (completas) muestran los datos experimentales a temperatura ambiente (posición de longitud cero). Las estrellas de colores (vacías) muestran los datos experimentales a una temperatura de 95 °C. Los colores: magenta, vino, naranja y violeta corresponden a los modos vibratorios BH_3^{du} , BH_3^{ds} , NH_3^{du} y NH_3^{ds} , respectivamente.

Tabla 5. Modificación de longitud del enlace B-N *.

Modo	R T	95 °C (cm ⁻¹)	0	+0.1	+0.2	+0.3	-0.05	0.1	0.15
BH ₃ ^{du}	1165	1169	1189	1176	1157	1142	1215	1235	1265
BH ₃ ^{ds}	1197	1205	1192	1192	1193	1194	1195		
NH ₃ ^{du}	1381	1391	1375	1345	1302	1263	1417	1443	1470
NH ₃ ^{ds}	1602	1614	1744	1743	1743	1744	1742	1742	1741
		Δ BH ₃ =36	3	16	36	52	20		
		Δ NH ₃ =223	369	298	341	481	325	299	271

* El aumento "+" y reducción "-" en B-N está en angstroms Å.

5.3.4 Modificación de los ángulos de BH₂ y NH₂, de forma separada

En la tabla 6, presentamos los valores de las bandas BH₃^{du}, BH₃^{ds}, NH₃^{du} y BH₃^{ds}, cuando modificamos de forma individual el ángulo que forman dos de los enlaces BH y NH, con el enlace BN. En la figura 32, observamos que los valores muestran un corrimiento similar al experimental, salvo para el caso de los modos BH₃^{ds}, los valores son contrarios a la tendencia experimental. Cuando se modificamos 10 grados del par de enlaces BH, notamos una mayor cercanía con los valores experimentales, sobre todo para las bandas BH₃^{du}, BH₃^{ds}. Por otra parte, cuando modificamos los enlaces NH, los modos BH₃^{du} y BH₃^{ds} aparecen invertidos, nuevamente, razón por la cual, consideramos que esta modificación no puede ocurrir en la molécula de AB antes de la liberación, los espectros Raman y los valores de los modos vibracionales, de esta modificación, los mostramos en el apéndice V.

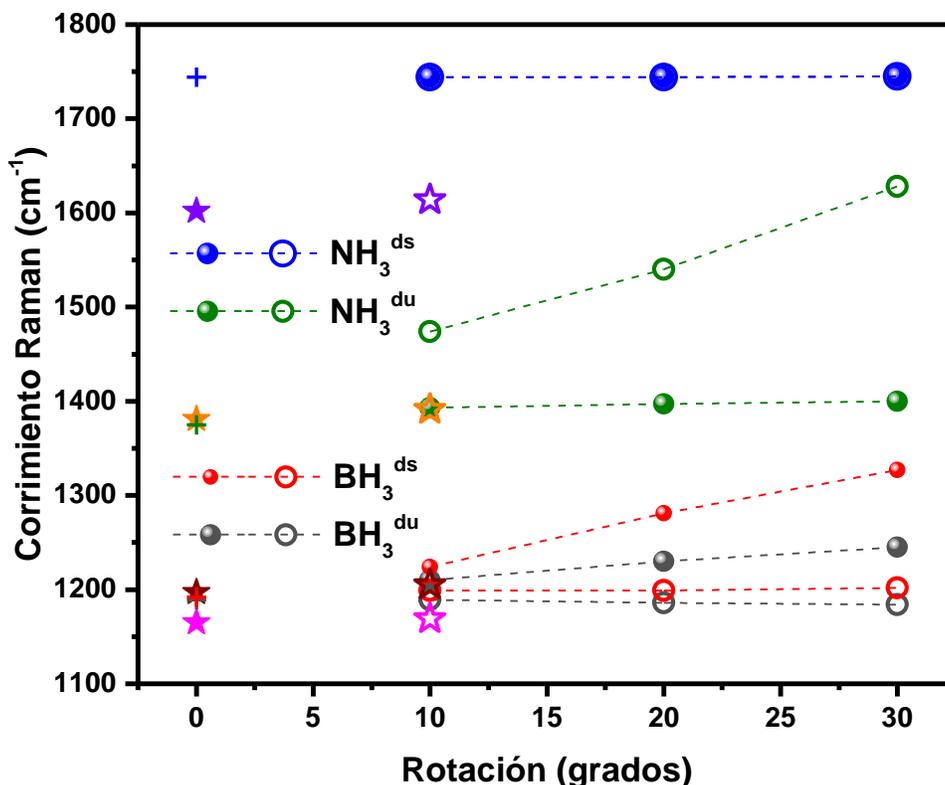


Figura 32. Datos calculados para el cambio individual de los ángulos de enlace BH y NH. Las esferas indican cambios en dos enlaces BH. Los círculos vacíos indican cambios en dos enlaces NH. Las estrellas de colores (llenas) muestran los datos experimentales a temperatura ambiente (posición de ángulo cero). Las estrellas de colores (vacías) muestran los datos experimentales a una temperatura de 95 °C. Los colores magenta, vino, naranja y violeta corresponden a los modos vibratorios BH_3^{du} , BH_3^{ds} , NH_3^{du} y NH_3^{ds} , respectivamente. Los datos experimentales a 95 °C se pueden colocar en una posición muy cercana a los datos calculados, según los valores de ΔBH_3 y ΔNH_3 . Los datos calculados sin modificación en la molécula AB se representan con una cruz.

Tabla 6. Ángulo BH_2 y NH_2 por separado

Modo	R T	95 °C			10°			20°		
		(cm^{-1})	0°	BH2	BH2	BH2	NH2	NH2	NH2	
BH_3^{du}	1165	1169	1189	1210	1230	1245	1199	1199	1202	
BH_3^{ds}	1197	1205	1192	1224	1281	1327	1189	1186	1184	
NH_3^{du}	1381	1391	1375	1393	1397	1400	1474	1540	1628	
NH_3^{ds}	1602	1614	1744	1744	1744	1745	1780	1812	1840	
		$\Delta BH_3=36$	3	14	51	82	10	1	18	
		$\Delta NH_3=223$	369	351	348	345	296	272	212	

5.3.5 Modificación de los ángulos de BH_2 y NH_2 , de forma conjunta

En los valores obtenidos cuando modificamos, al mismo tiempo, los ángulos que forma el enlace BN con dos de los enlaces BH y NH, tabla 7, observamos también que mantienen el comportamiento experimental, y los valores que más se acercan a los experimentales antes de la liberación son los obtenidos para 10 y 15 grados, en específico para las bandas BH_3^{du} , BH_3^{ds} , nuevamente, figura 33. Consideramos una mayor cercanía a los datos experimentales, los datos obtenidos para la modificación de 15, debido a que la diferencia ΔBH_3 es igual a la experimental. Todos los datos para esta modificación, espectros Raman y valores de los modos vibracionales, los mostramos en el material suplementario de la referencia [193].

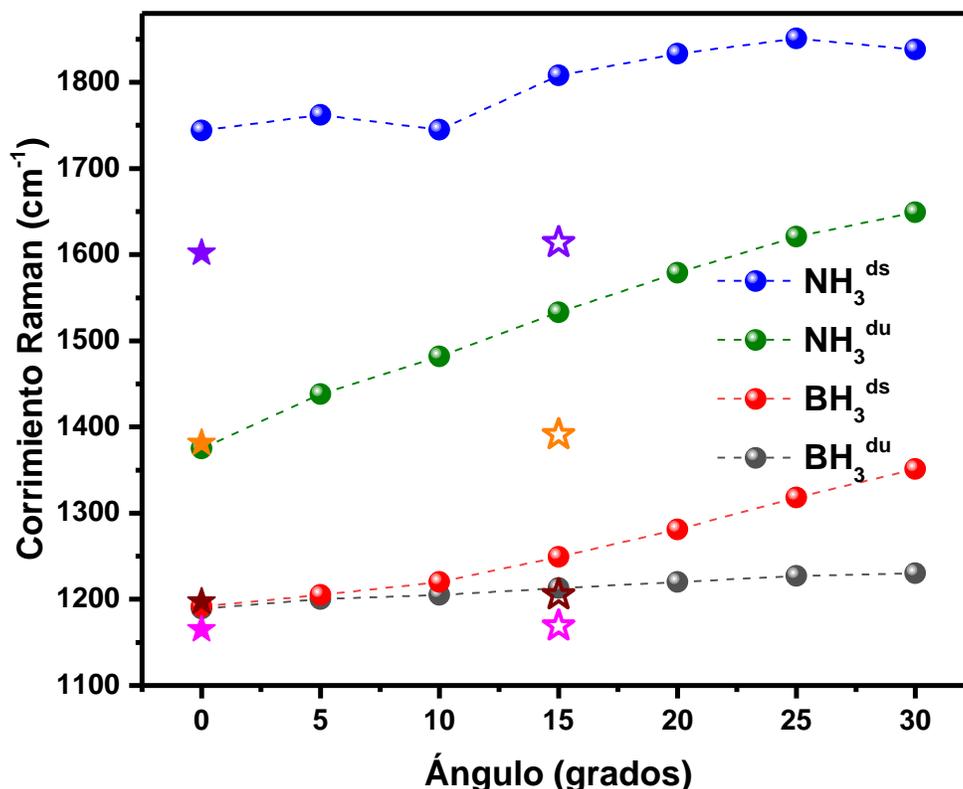


Figura 33. Datos calculados para el cambio conjunto de los ángulos de enlace BH y NH. Las estrellas de colores (completas) muestran los datos experimentales a temperatura ambiente (posición de ángulo cero). Las estrellas de colores (vacías) muestran los datos experimentales a una temperatura de 95 °C. Los colores magenta, vino, naranja y violeta corresponden a los modos vibracionales BH_3^{du} , BH_3^{ds} , NH_3^{du} y NH_3^{ds} , respectivamente. Los datos experimentales a 95 °C se pueden colocar en una posición muy cercana a los datos calculados, según los valores de ΔBH_3 y ΔNH_3 .

Tabla 7. Modificación de los ángulos de dos enlaces BH y NH, de forma conjunta.

Modo	R T	95 °C	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°
	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)							
BH ₃ ^{du}	1165	1169	1189	1200	1205	1213	1220	1227	1230
BH ₃ ^{ds}	1197	1205	1192	1205	1220	1249	1281	1318	1351
NH ₃ ^{du}	1381	1391	1375	1438	1482	1533	1579	1621	1649
NH ₃ ^{ds}	1602	1614	1744	1762	1745	1808	1833	1851	1838
		Δ BH ₃ =36	3	5	15	36	81	91	121
		Δ NH ₃ =223	369	324	263	275	254	230	189

5.3.6 Combinación de dos modificaciones

Después de obtener los valores anteriores, decidimos realizar más cálculos modificando la molécula de AB, combinando algunas de los parámetros de las columnas en verde que aparecen en las tablas. En la molécula de AB se giraron 20° en ángulo relativo los tres enlaces BH y NH, y consideramos, que al hacer este giro en, la molécula tendría que experimentar un alargamiento de la longitud del enlace BN de 0.2 Å. El resultado de esta modificación lo presentamos en la tabla 8.

Tabla 8. Molécula de AB con modificaciones BN +0.2 Å, rotación BH3 y NH3 20°

Modo	R T	95 °C	Sin cambio	Modificada
	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)		
BH ₃ ^{du}	1165	1169	1189	1212
BH ₃ ^{ds}	1197	1205	1192	1230
NH ₃ ^{du}	1381	1391	1375	1394
NH ₃ ^{ds}	1602	1614	1744	1739
		Δ BH ₃ =32	3	18
		Δ NH ₃ =221	369	345

Los valores obtenidos para los modos vibracionales BH₃^{du} y BH₃^{ds}, son muy cercanos a los experimentales. Los obtenidos para los enlaces NH₃, no son tan

cercanos a los experimentales, sin embargo, el comportamiento del modo NH_3^{du} , en los cálculos anteriores, mantuvo mucha variación, sólo en los valores obtenidos en la tabla 1, mantuvo valores más cercanos a los experimentales, por lo cual, no esperaríamos un valor próximo al experimental para este modo, y podemos deducir que este modo es muy sensible a las modificaciones realizadas en la molécula de AB. El modo NH_3^{ds} en este caso tuvo un valor un poco más lejano al valor experimental, sin embargo, prácticamente se mantuvo en los valores anteriores alrededor de 1744 cm^{-1} .

5.4 Resultado del diseño y manufactura de la celda termo-óptica

5.4.1 Introducción

Con el objetivo de realizar un estudio del AB en el momento de liberación de hidrógeno, diseñamos una celda Termo-Óptica en la cual podamos hacer espectroscopía Raman y obtener medidas de conducción eléctrica del material *in situ*. Dentro del diseño también incluimos las conexiones necesarias para tener atmósfera controlada, medidor de presión, conexiones para practicar vacío y conexiones eléctricas para control de temperatura y medidas eléctricas con el modelo de cuatro puntas.

De acuerdo con los materiales utilizados en el almacenamiento de hidrógeno, el diseño de la celda Termo-Óptica lo realizamos en acero inoxidable 316, ya que este material resiste la corrosión y la fragilidad por hidrógeno. Para evitar contaminación dentro y fuera de la celda, determinamos que todas las piezas de acero inoxidable tuvieran acabado a espejo, también fue necesario un material aislante para fijar las conexiones eléctricas y evitar en la medida de lo posible, la posibilidad de contaminación, bajo estas condiciones decidimos utilizar teflón como material de soporte para las conexiones eléctricas y para las muestras de AB, ya que el teflón, además de ser aislante eléctrico, no permite que se adhieran residuos con facilidad en su superficie. A continuación, hacemos una descripción de los elementos de la celda y presentamos imágenes de los elementos manufacturados.

El maquinado de la celda, lo llevamos a cabo en un torno paralelo a bajas revoluciones para evitar en lo posible el calentamiento del acero y el desgaste del

filo de los buriles (Co-Ni), se usó como lubricante aceite industrial de uso regular. El acabado a espejo se realizó con lijas de carburo de silicio del número de 220, 320, 500 y 1000, puliendo el metal en el torno en ambas direcciones de giro para mejorar el acabado, el pulido final fue con pasta fina aplicada en el metal con tela de algodón. Los barrenos en la celda los realizamos en una máquina fresadora para asegurar la perpendicularidad y tener mayor precisión en la profundidad. Usamos brocas para metal de diferentes diámetros, los cortes en metal los lubricamos con aceite industrial de uso regular y los cortes en teflón los hicimos sin lubricante y con las brocas libres de aceite. Las cuerdas NPT de $\frac{1}{4}$, las realizamos con un machuelo y grasa animal como lubricante. La limpieza de los componentes de la celda las realizamos en dos etapas, primero lavamos todas las piezas con detergente y agua, para eliminar la grasa y aceite de su superficie, las enjuagamos con agua y las secamos con franela de microfibra, las limpiamos con alcohol isopropílico para eliminar remanentes de grasa o sales; la segunda parte consistió de un lavado en bandeja ultrasónica con agua destilada como medio, el secado lo realizamos con franela de microfibra; las piezas fueron guardadas para su armado, en bolsas selladas de plástico para evitar contaminación.

5.4.2 Cuerpo de la celda

El cuerpo de la celda consiste de un disco cilíndrico con una cavidad interna en donde entra una base de teflón para el soporte de la muestra. En el borde superior de la cavidad interna, maquinamos una rosca para la tapa que describimos más adelante. En la parte superior, tiene un canal cuadrado de 7.17cm diámetro interno, 7.59 cm diámetro externo y 1.35mm de profundidad, para un O-ring de 1.75mm de espesor y diámetro externo de 3 “, para sellar con la tapa. En el cuerpo de la celda realizamos cinco barrenos con cuerda interna tipo NPT de $\frac{1}{4}$, para las conexiones mecánicas por medio de niples con cuerda exterior NPT de $\frac{1}{4}$, figura 34, para tres llaves de paso, dos de estas se utilizan en la entrada y salida de gases, respectivamente, que se controla por medio de un regulador de flujo, la tercera llave se une a una conexión KF, acoplada a una bomba y un sensor de vacío; en otra entrada con cuerda interna NPT de $\frac{1}{4}$, se puede acoplar un medidor de presión o cancelarla cuando practiquemos vacío; la

quinta entrada con cuerda NTP de $\frac{1}{4}$ es para acoplar un atravesador eléctrico de diez puntas, con base aislante y soporte metálico de acero inoxidable 316, de las cuales, solo se utilizan ocho, dos para alimentar un elemento calefactor, dos para un termopar y cuatro para realizar medidas de voltaje o corriente, utilizando el modelo de cuatro puntas, en estas cuatro conexiones del atravesador, se unen internamente cuatro alambres de oro de veinticuatro quilates.



Figura 34. Cuerpo de la celda con los 5 barrenos con cuerda interna NTP $\frac{1}{4}$ para conexión de llaves, vacío, medidor de presión y atravesador eléctrico.

5.4.3 Tapa de la celda

Consiste de un disco de 97 mm de diámetro y 6.4 mm de espesor, con un barreno pasado en el centro de 9.9 mm de diámetro, que sirve como ventana. En la cara exterior tiene una caja de 32 mm de diámetro y 4.4 mm de profundidad con cuerda interna de 20 hilos por 1", para sujetar una sobretapa que presiona al vidrio intercambiable con sus correspondientes empaques de teflón de 13.9 mm de diámetro y 0.35mm de espesor, dentro de otra cavidad de 14 mm de diámetro y 3.3 mm de profundidad. En la cara interior, de la tapa principal, sobresale un

disco de 57.5 mm de diámetro y 4.1 mm de espesor con cuerda exterior de veinte hilos por pulgada, que entra en la cavidad del cuerpo de la celda, este disco tiene caja de 48.5 mm y una profundidad de 1.6 mm, la base de esta caja, sella con el tubo de teflón que soporta las cuatro puntas de oro, de esta manera se forma una cámara interna en donde estará la muestra y los gases generados al calentarse el AB. La tapa y sobre tapa la mostramos en la figura 35.

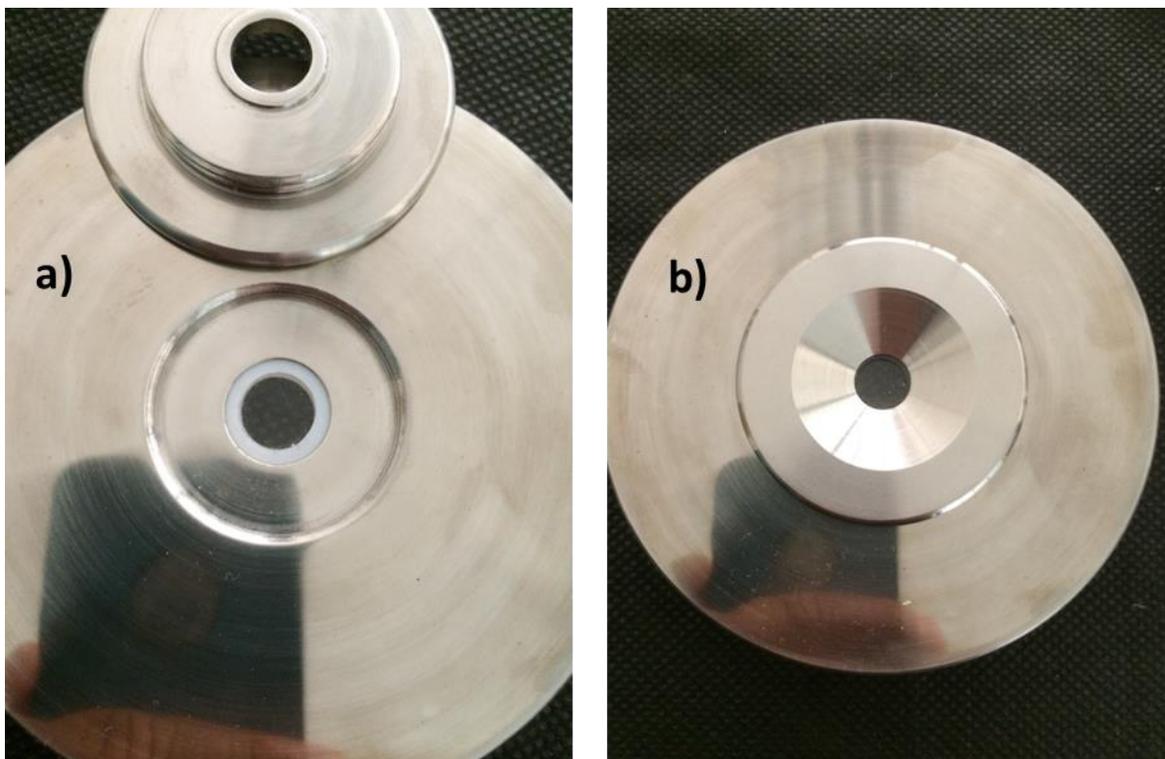


Figura 35. Tapa de la celda con ventana de vidrio y empaques de teflón al centro, en la parte superior mostramos la sobretapa con cuerda (a). Tapa y sobretapa armada, al centro tiene una cavidad cónica para permitir el acercamiento del objetivo del microscopio del espectrómetro Raman (b).

5.4.4 Base interna de teflón

La parte superior de esta base consta de una pista de conexiones de 54 mm de diámetro y de 3.4 mm de espesor, con una caja de 29.8 mm de diámetro y 5 mm de profundidad, en la parte inferior un disco de 36.5 mm de diámetro y 5.1 mm de espesor, con una caja de 22.7 mm de diámetro 3.5 mm de, ambos formando una sola pieza, figura 36. En la caja se ajusta la base móvil para la muestra, ésta

mantiene fijas las conexiones del termopar y las del elemento calefactor. La pista de conexiones es una superficie plana con canales que sirven de guía para los alambres de oro y los correspondientes para el termopar y el elemento calefactor, que provienen del atravesador eléctrico.

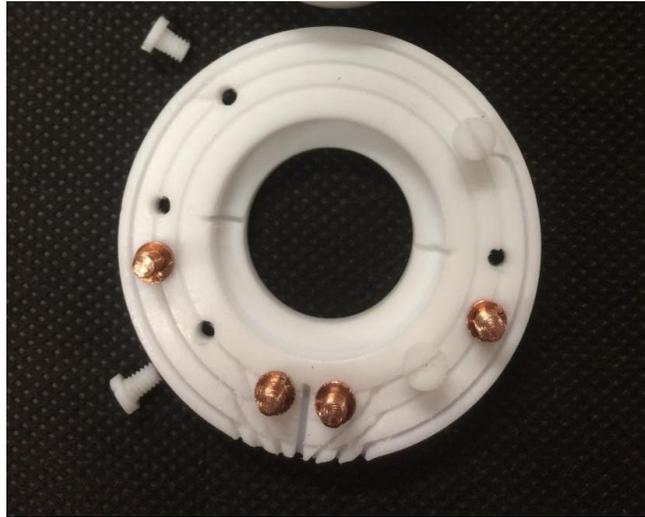


Figura 36. Base interna de teflón con canales 3 circulares de 0.4 mm de profundidad separados por 3.3 mm sobre la pista de conexiones. En la parte de la figura en donde están los dos postes de cobre juntos, los canales son más profundos para tomar los alambres que provienen del atravesador.

Para mantener el contacto eléctrico de los cuatro alambres de oro, los dos del termopar y los dos del elemento calefactor, con las conexiones de la base de la muestra; colocamos en la pista de conexiones, cuatro tornillos de teflón para los alambres de oro y cuatro tornillos de cobre, que mantienen el contacto eléctrico al apretarlos con los alambres que provienen del atravesador eléctrico. Para los alambres de cobre del elemento calefactor y los dos del termopar, se utilizaron postes de cobre para atornillarse en un extremo sobre la pista de conexiones y en el otro extremo se fijan los alambres correspondientes con una tuerca de cuerda interna de 1/8" de diámetro interno y cuarenta hilos por pulgada. Los tornillos son de teflón con cabeza para destornillador plano y los postes de cobre utilizados en esta zona tienen un octavo de pulgada de diámetro y cuerda externa de cuarenta

hilos por pulgada, figura 37.



Figura 37. Tornillos de teflón de 1/8" de diámetro y cuerda de 40 hilos por pulgada, con cabeza para destornillador plano (a). Postes con rondanas y tuerca de ajuste, todos de cobre (b).

5.4.5 Base móvil del portamuestras

La base en donde se coloca la muestra consta de un cilindro superior de teflón de 22.75 mm de diámetro, tiene una altura de 6.9 mm con una caja de 12.7mm de diámetro y una profundidad de 5.9 mm, dejando una pestaña en la parte superior de 9.8mm de diámetro y 1 mm de espesor, cuya función es mantener fijo al elemento calefactor con ayuda de una capa de silicón de 1 de espesor, que permite el paso de calor a la muestra. El cilindro inferior, consta de un disco de 22.75 mm de diámetro y 4.1 mm de espesor, en el cual ajusta un cilindro metálico de 10.5 mm de diámetro y 8.4 mm de altura, hueco, con pared de 0.31 mm y tapado en el extremo superior, figura 38, este cilindro metálico de acero inoxidable 316, es rodeado con dos capas de 8 vueltas de alambre de Ni-Cr de 0.35 mm de diámetro equidistantes a lo largo del cilindro y aisladas eléctricamente con tres capas de teflón en cinta.

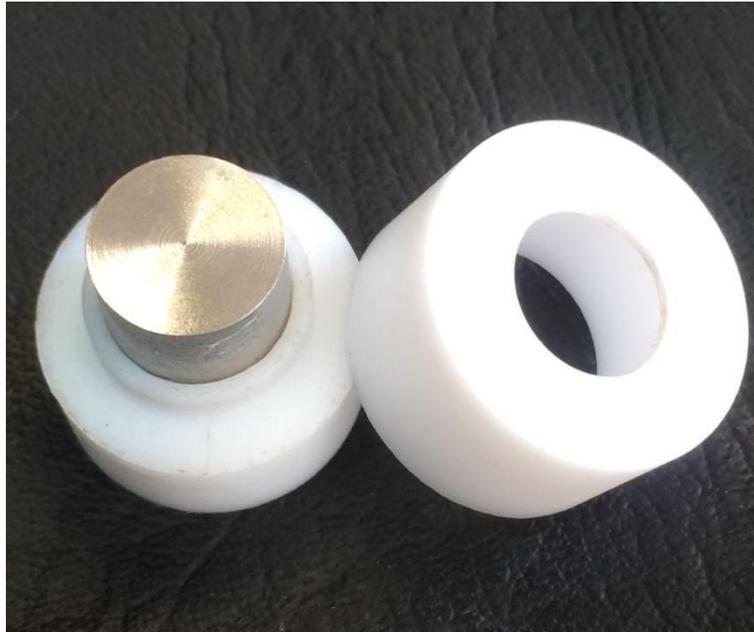


Figura 38. Cilindros acoplables de la sección central de la base del porta muestras móvil. Se observa el cilindro hueco metálico que se rodea del elemento calefactor.

Los dos cilindros anteriores, están acoplados para entrar en una base tubular de 29.8 mm de diámetro exterior, 22.72 mm de diámetro interior y 10.15 mm de altura, este cilindro tubular, es el soporte para las cuatro puntas de oro de 24 k, los alambres de oro atraviesan la pared tubular en una altura fija, dirigiendo los alambres de oro radialmente hacía el centro de la muestra; para asegurar el contacto de los alambres de oro con la muestra, la altura de cada punta es regulada con un tornillo de teflón, figura 39. Los tornillos en esta zona del portamuestras, son de teflón de un octavo de pulgada y cuarenta hilos por pulgada, con cabeza plana. La base tubular también tiene como función mantener fijas las conexiones del termopar y las del elemento calefactor, para ello, se pasan los alambres en el espacio entre los dos cilindros, descritos inicialmente, en donde se coloca la muestra, después salen en forma radial atravesando la base tubular, llegando al final, a la pista de conexiones eléctricas para ser conectado con los alambres correspondientes que provienen del atravesador eléctrico.

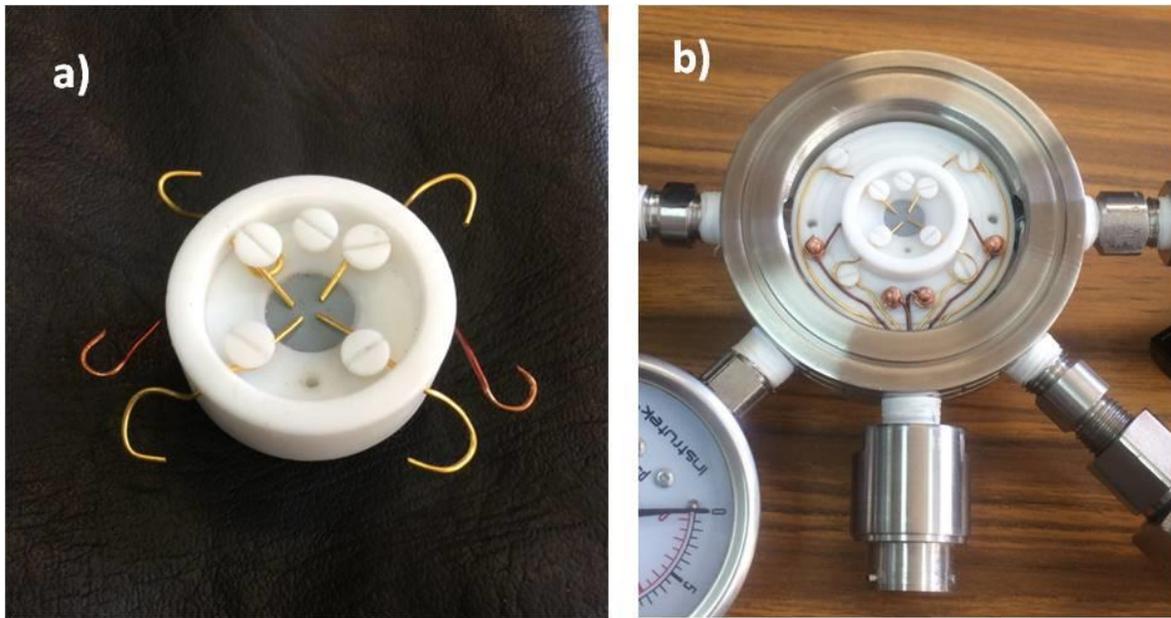


Figura 39. Base móvil con conexiones de alambres de oro y de cobre (a). Base interna de teflón, con las conexiones eléctricas de la base móvil y las del atravesador eléctrico, colocadas en el cuerpo de la celda (b).

El elemento calefactor es el alambre de Ni-Cr de 0.35 mm de diámetro, unido por los extremos a alambres de cobre de 0.7 mm de diámetro. El termopar es de tipo K con alambres de 0.2 mm, conectado a la pista de conexiones por medio de postes de cobre de 1/8" de diámetro, con los alambres correspondientes que provienen del atravesador eléctrico.

5.4.6 Pruebas preliminares

Una vez que terminamos el cuerpo de la celda con las tapas y la base de teflón interna, realizamos la primera prueba sobre las dimensiones, en el microscopio del espectrómetro Raman, esta prueba consistió en colocar la celda en la base del microscopio y verificar que había suficiente espacio vertical para realizar un enfoque con el objetivo 50x, este enfoque lo realizamos sin la tapa de la celda y posteriormente con la tapa de la celda. En ambos casos las dimensiones permitieron un enfoque sobre la base de teflón, figura 40b. En lo que respecta a las conexiones radiales NPT, observamos suficiente espacio alrededor de la celda, para colocar las conexiones para flujo de gases, vacío medidor de presión y el atravesador eléctrico.

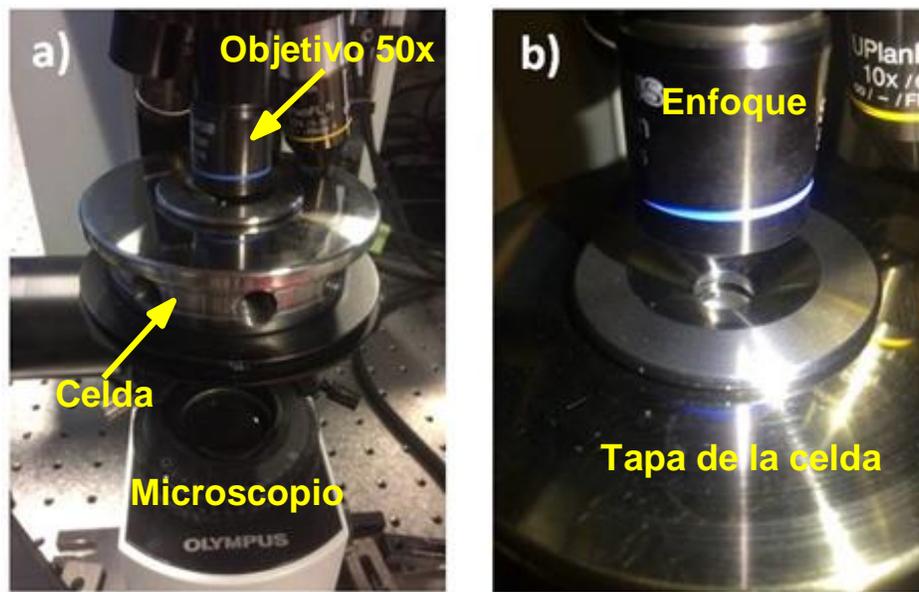


Figura 40. Celda en el microscopio Raman, se observa espacio alrededor de la celda, para las conexiones complementarias (a). Espacio vertical para el enfoque en la celda (b).

Las llaves de paso correspondientes al medidor de flujo de gases y la conexión para vacío las acoplamos con los nipples de cuerda externa NPT, también conectamos un medidor de presión, con un máximo límite máximo de presión de 30 PSI, y se conectó el atravesador de conexiones eléctricas, todas las conexiones con cuerda, fueron cubiertas con cinta teflón para asegurar el sello. El O-ring del cuerpo de la celda y los empaques de teflón de la ventana, fueron cubiertos con una capa muy delgada de grasa de silicón, especial para vacío. Fabricamos también, un nipple de aluminio para conectar la manguera de la bomba de vacío mecánica con la conexión de vacío acoplada en las conexiones de la celda, figura 41. Una vez que se conectaron todos los elementos de la celda, iniciamos la segunda prueba, esta consiste en practicar vacío en el interior de la celda, después de 7 minutos de encender la bomba, el sensor de vacío indicó la mínima lectura, que fue de 2.91 Torr, figura 42, en otros momentos se repitió el mismo procedimiento y siempre se alcanzaron niveles de vacío alrededor los 2.91 Torr, es el mínimo nivel que logramos alcanzar, independiente de dejar conectada la bomba por más tiempo.



Figura 41. Celda Termo-Óptica con las conexiones de vacío, eléctricas y de presión, antes de realizar las primeras pruebas.

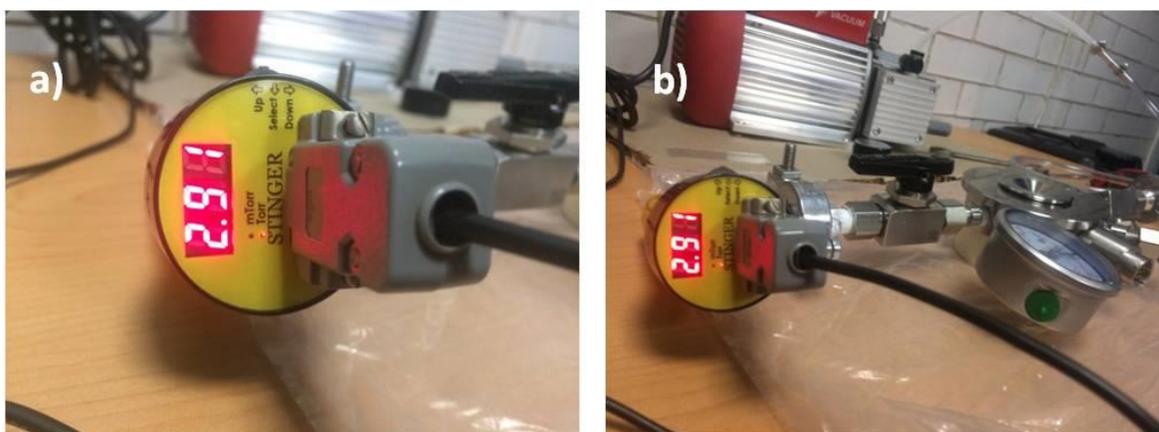


Figura 42. Sensor de vacío acoplado en la celda, indicando la mínima lectura, después de 7 minutos de iniciada la prueba de vacío (a). Celda con todos los elementos conectados en el momento de la prueba de vacío (b).

CAPÍTULO 6

6. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

Las conclusiones en esta tesis están divididas en tres secciones: las referentes a los resultados experimentales y su análisis mediante el método de componentes principales, PCA; las corridas computacionales; y finalmente los resultados en la manufactura de la celda Termo-Óptica

6.1 Resultados experimentales del amonio borano bajo carga térmica y análisis mediante el método de componentes principales PCA.

A través de este estudio queda claro que la molécula de amonio borano bajo carga térmica posee una fase estable y una fase inestable; lo cual es una ventaja para su control térmico lo que hace que el material sea considerado viable y usado como fuente de hidrógeno, debido a su capacidad de almacenar hidrógeno en su fase estable (a baja temperatura) y liberar hidrógeno en su fase inestable (a alta temperatura, mayor a 95°C). A continuación, resaltamos los resultados y conclusiones:

Del estudio vibracional del AB a baja temperatura en el intervalo de 244 a 184 K, y con ayuda de la técnica de Análisis de Componentes Principales, se determina que la temperatura de transición de fase de estructura tetragonal a ortorrómbica del amonio borano, se encuentra alrededor de los 212 K.

Se demuestra que el AB presenta una zona de estabilidad estructural, en su fase ortorrómbica, entre 99 y 83 K. Esta información es importante al realizar estudios del AB en su fase ortorrómbica.

Se observó la formación, en la región de bajas frecuencias, de dos nuevas bandas Raman en 60 y 69 cm^{-1} , no reportadas experimentalmente en la literatura,

pero posiblemente correspondientes a las obtenidas por cálculos computacionales realizados con DFT por C. Ziparo et al., 2012. Con esta observación, la descripción de los modos vibracionales de la estructura del AB, es más completa. Lo cual es importante para conocer el comportamiento estructural del AB y para su manejo en bajas temperaturas.

Se aplicó y se propone el método de Análisis de Componentes Principales, como un método indirecto para determinar cambios estructurales en una muestra; ya que puede discriminar o encontrar diferencias poco evidentes entre espectros muy similares entre sí.

Del estudio vibracional del AB a alta temperatura, en el intervalo de temperatura ambiente a 1300 °C, se verificó la existencia de tres pasos de liberación de hidrógeno, en 95, en 150 y después de 200 °C. Con lo cual podemos manejar el AB estudiado con mayor precisión en la temperatura, en sus etapas de liberación.

Entre 150 y 1000 °C se observó la formación de dos bandas muy anchas (centradas en 1593 ± 0.34 y 3134 ± 0.34 cm^{-1}). Ambas se asocian al proceso de relajación vibracional de las especies moleculares formadas, como son las moléculas NH_2BH_2 y NHBH . Estas bandas nos indican el comportamiento vibracional del AB y los subproductos en alta temperatura.

En el intervalo de 90 a 130 °C, se registró la formación de dos bandas muy sutiles (1576 ± 0.34 y 1090 ± 0.34 cm^{-1}); así como, el corrimiento y disminución de las señales Raman cuando la temperatura aumenta. Ambas se asocian con la liberación de hidrógeno y al cambio de la estructura molecular de NH_3BH_3 , en subproductos con especies NH_2BH_2 . El surgimiento e intensidad de estas bandas, se relaciona probablemente con la formación de subproductos a las tasas de calentamiento en el primer paso de liberación de hidrógeno del AB.

Se observó la formación de poliiminoborano $(\text{BHNH})_n$ con la formación de una banda situada a 2459 ± 0.34 cm^{-1} ; esta banda es más evidente para las tasas de calentamiento de 1, 2 y 10 °C/min. Con base en lo anterior, una tasa de calentamiento como la de 30 °C/min o mayor, en el proceso de liberación de hidrógeno, probablemente se asocia a una menor formación de poliiminoborano.

6.2 Modelado con software

Con base en la simulación molecular realizada a través del software Gaussian, se concluye que antes del inicio del primer paso de liberación de hidrógeno, la molécula de AB experimenta una rotación de 5 grados entre los grupos BH_3 y NH_3 , con el enlace BN como eje. Así también, un cambio de 10° en el ángulo formado por dos enlaces BH con el enlace BN. Esta información, podríamos exitar los enlaces BH y NH mencionados, en la molécula de AB, para predisponerla a un estado de liberación.

Mediante el análisis de componentes principales, se logró determinar y discriminar la temperatura (95°C), a la que se produce el primer paso de liberación de hidrógeno en la molécula AB.

Se asoció la distribución de puntos (espectros), en las gráficas de PCA antes del primer paso de liberación de hidrógeno, con la formación de subproductos y el reordenamiento molecular del amonio borano. Demostrando que el proceso de liberación de hidrógeno se asocia a una tasa de calentamiento para tener una distribución centrada de puntos en PCA. Indicando un proceso que involucra menor energía para su reordenamiento molecular. El exceso de energía se direcciona hacia la liberación de hidrógeno, como ocurre con la tasa de calentamiento de $30^\circ\text{C}/\text{min}$. Por esta razón, se concluye que a alta tasa de calentamiento mayor o igual a $30^\circ\text{C}/\text{min}$, es adecuada para mejorar el proceso de liberación de hidrógeno en la molécula de AB.

6.3 Resultados de la manufactura de la celda Termo-Óptica

Se diseñó y se construyó una celda Termo-Óptica para el estudio de la liberación de hidrógeno. La celda Termo-Óptica cuenta con las conexiones mecánicas para realizar mediciones con atmósfera controlada, vacío (hasta de 2.91 Torr), y presión (hasta de 30 psi). Además cuenta con una ventana óptica para realizar espectroscopia. La celda esta instrumentada para realizar estudios de AB en el proceso de liberación de hidrógeno y de otros compuestos a diferentes condiciones de temperatura y presión y seguir su evolución con espectroscopia Raman u otras. La base de la cámara cuenta con cuatro electrodos de oro de 24K para realizar medidas eléctricas en función de la temperatura. Dichas medidas

son un indicador de la concentración de hidrógeno liberado.

Obviamente, los estudios sobre amonio borano continuarán desarrollándose para su uso particular, por ejemplo para su uso en la industria automotriz. Aquí, la liberación de hidrógeno estaría asistida por otras fuentes de energía como la fotovoltaica y térmica. En esta dirección, los avances en los últimos años, buscan materiales que liberen hidrógeno gas a la menor temperatura y sin la formación de subproductos no deseados. Otra es confinar el amonio borano en materiales porosos como las zeolitas, buscando reducir la formación de subproductos, así se confeccionan materiales viables como fuente de energía y estables en condiciones de temperatura y presión ambiente.

REFERENCIAS

- [1] Qi Wang, Fangyu Fu, Sha Yang, Marta Martinez Moro, Maria de los Angeles Ramirez, Sergio Moya, Lionel Salmon, Jaime Ruiz, and Didier Astruc. Dramatic Synergy in CoPt Nanocatalysts Stabilized by “Click” Dendrimers for Evolution of Hydrogen from Hydrolysis of Ammonia Borane. *ACS Catal.* (2019), 9, 1110–1119. DOI: 10.1021/acscatal.8b04498
- [2] Tian Y. Grid-connected energy storage systems: benefits, planning and operation. Ann Arbor: Michigan State University (2018), 13423254.
- [3] Lu B, Blakers A, Stocks M. 90-100% renewable electricity for the South west interconnected system of Western Australia. *Energy* (2017), 122: 663-74. DOI: 10.1016/j.energy.2017.01.077
- [4] McCormick BA. Modelling and transient simulation of solarpowered hydrogen energy storage systems. Ann Arbor: Queen’s University (Canada); (2018). 11010668 M.A.Sc.
- [5] A. a. I. P. Infrastructure Partnerships Australia. RETHINKING cities: a strategy for integrated infrastructure. Sydney: ARUP; (2012).
- [6] Schuetze T., Lee J. W., Lee T. G. Sustainable urban (re-) Development with building integrated energy, water and waste systems. *Sustainability* (2013); 5:1114. DOI: 10.3390/su5031114
- [7] Yamada Y., Yano K., Xu Q., Fukuzumi S. Cu/Co₃O₄ nanoparticles as catalysts for hydrogen evolution from ammonia borane by hydrolysis, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 16456–16462. DOI: 10.1021/jp104291s
- [8] McBain J. W. The mechanism of the adsorption (“sorption”) of hydrogen by carbon. *Philos Mag Ser.* (1909), 6 18(108):916–935
- [9] Frolich P. K., White A. Adsorption of methane and hydrogen on charcoal at high pressure. *Ind Eng Chem.* (1930), 22(10):1058–1060. DOI: 10.1021/ie50250a014
- [10] Carpetis C., Peschka W. A study on hydrogen storage by use of cryoadsorbents. *Int J Hydrogen Energy* (1980), 5:539–554. DOI: 10.1016/0360-3199(80)90061-0
- [11] Agarwal R. K., Noh J. S., Schwarz J. A., Davini P. Effect of surface acidity of activated carbon on hydrogen storage. *Carbon* (1987), 25(2):219–226. DOI: 10.1016/0008-6223(87)90119-9
- [12] Chahine R., Bose T. K. Low-pressure adsorption storage of hydrogen. *Int J Hydrogen Energy* (1994), 19(2):161–164. DOI: 10.1016/0360-3199(94)90121-X
- [13] Férey G. Hybrid porous solids: past, present, future. *Chem Soc Rev* (2008)37:191–214. DOI:10.1039/B618320
- [14] Dillon A. C., Jones K. M., Bekkedahl T. A., Kiang C. H., Bethune D. S., Heben M. J. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. *Nature* (1997), 386:377–379. DOI: 10.1038/386377a0
- [15] Rowsell J. L. C., Millward A. R., Park K. S., Yaghi O. M. Hydrogen sorption in functionalized metal-organic frameworks. *J Am Chem Soc.* (2004), 126:5666–5667
- [16] Wong-Foy A. G., Matzger A. J., Yaghi O. M. Exceptional H₂ saturation uptake in microporous metal-organic frameworks. *J Am Chem Soc.* (2006), 128:3494–3495

- [17] Dinca M, Dailly A, Liu Y, Brown CM, Neumann DA, Long J. R. Hydrogen storage in a microporous metal-organic framework with exposed Mn²⁺ coordination sites. *J Am Chem Soc* (2006), 128:16876–16883
- [18] C.W. Hamilton, R.T. Baker, A. Staubitz, I. Manners, B-N compounds for chemical hydrogen storage, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 279–293.
- [19] Shore SG, Parry RW. The crystalline compound ammoniaborane, H₃NBH₃. *J. Am. Chem. Soc.* (1955); 77:6084-5.
- [20] Schlesinger HI, Burg AB. Hydrides of boron. VIII. The structure of the diammoniate of diborane and its relation to the structure of diborane. *J Am Chem Soc* (1938);60:290-9.
- [21] Wang, P. Solid-state thermolysis of ammonia borane and related materials for high-capacity hydrogen storage. *Dalt. Trans.* (2012), 41, 4296.
- [22] Umit B. Demirci. Ammonia borane, a material with exceptional properties for chemical hydrogen storage. *International journal of hydrogen energy* 42 (2017) 9978-10013, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.01.154
- [23] Y. Lin, W.L. Mao, High-pressure storage of hydrogen fuel: ammonia borane and its related compounds, *Chin. Sci. Bull.* 59 (2014) 5235–5240.
- [24] M.A. Wahab, H. Zhao, X.D. Yao, Nano-confined ammonia borane for chemical hydrogen storage, *Front. Chem. Sci. Eng.* 6 (2012) 27–33.
- [25] C.W. Hamilton, R.T. Baker, A. Staubitz, I. Manners, B-N compounds for chemical hydrogen storage, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 279–293.
- [26] M. Chandra, Q. Xu, A high-performance hydrogen generation system: transition metal-catalyzed dissociation and hydrolysis of ammonia–borane, *J. Power Sources* 156 (2006) 190–194.
- [27] M.J. Valero-Pedraza, V. Gascón, M.A. Carreón, F. Leardini, J.R. Ares, A. Martín, M. Sánchez-Sánchez, M.A. Bañares, Operando Raman-mass spectrometry investigation of hydrogen release by thermolysis of ammonia borane confined in mesoporous materials, *Microporous Mesoporous Mater.* 226 (2016) 454–465, DOI: 10.1016/j.micromeso.2016.02.013.
- [28] A. Glüer, M. Förster, V.R. Celinski, J. Schmedt auf der Günne, M.C. Holthausen, S. IckSchneider, Highly Active Iron Catalyst for Ammonia Borane Dehydrocoupling at Room Temperature, *ACS Catal.* 5 (2015) 7214–7217.
- [29] S.D. Rassat, C.L. Aardahl, T. Autrey, R.S. Smith, Thermal stability of ammonia borane: a case study for exothermic hydrogen storage materials, *Energy & Fuels* 24 (2010) 2596–2606.
- [30] A. Paolone, F. Teocoli, S. Sanna, O. Palumbo, and T. Autrey. Temperature Dependence of the Infrared Spectrum of Ammonia Borane: Librations, Rotations, and Molecular Vibrations. *J. Phys. Chem. C* (2013), 117, 729-734. DOI:10. 021/jp3062898
- [31] Li H, Yang Q, Chen X, Shore SG. Ammonia borane, past as prolog. *J Organomet Chem* (2014);751:60-6.
- [32] Y. Song. New perspectives on potential hydrogen storage materials using high pressure

- Phys.Chem. Chem. Phys.,(2013),15, 14524-14547. DOI:10.1039/C3CP52154K
- [33] Peng B, Chen J. Ammonia borane as an efficient and lightweight hydrogen storage medium. *Energy Environ Sci* (2008);1:479-83. DOI: 10.1039/B809243P
- [34] Hamilton CW, Baker RT, Staubitz A, Manners I. B-N compounds for chemical hydrogen storage. *Chem Soc Rev* (2009);38:279-93. DOI: 10.1039/B800312M
- [35] Staubitz A, Robertson APM, Manners I. Ammonia-borane and related compounds as dihydrogen sources. *Chem Rev* (2010);110:4079-124. DOI: 10.1021/cr100088b
- [36] Wang P. Solid-state thermolysis of ammonia borane and related materials for high-capacity hydrogen storage. *Dalton Trans* (2012);41:4296-302. DOI: 10.1039/C2DT11778A
- [37] Moussa G, Moury R, Demirci UB, Sener T, Miele P. Boronbased hydrides for chemical hydrogen storage. *Int J Energy Res* (2013);37:825-42. DOI: 10.1002/er.3027
- [38] Graetz, J. New approaches to hydrogen storage, *Chem. Soc. Rev.* (2009), 38, 73. DOI: 10.1039/B718842K
- [39] Chen, P.; Zhu, M. Recent progress in hydrogen storage, *Mater. Today* (2008), 11 (12), 36-43. DOI: 10.1016/S1369-7021(08)70251-7
- [40] Oxana V. Komova, Olga V. Netskina, Anna M. Ozerova, Galina V. Odegova, Sergei S. Arzumanov and Valentina I. Simagina. The Effect of Storage-Induced Changes in Ammonia Borane on Hydrogen Release during Its Low-Temperature Thermolysis, *Inorganics* (2019), 7, 96; DOI:10.3390/inorganics7080096
- [41] Baitalow, F.; Baumann, J.; Wolf, G.; Jaenicke-Rößler, K.; Leitner, G. Thermal decomposition of B-N-H compounds investigated by using combined thermoanalytical methods. *Thermochim. Acta* (2002), 391, 159–168. DOI: 10.1016/S0040-6031(02)00173-9
- [42] Frueh, S.; Kellett, R.; Mallery, C.; Molter, T.; Willis, W.S.; King'ondo, C.; Suib, S.L. Pyrolytic decomposition of ammonia borane to boron nitride. *Inorg. Chem.* (2011), 50, 783–792. DOI: 10.1021/ic101020k
- [43] Al-Kukhun, A.; Hwang, H.T.; Varma, A. Mechanistic studies of ammonia borane dehydrogenation. *Int. J. Hydrog. Energy* (2013), 38, 169–179. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.09.161
- [44] Petit, J.-F.; Demirci, U.B. Mechanistic insights into dehydrogenation of partially deuterated ammonia borane NH₃BD₃ being heated to 200 °C. *Inorg. Chem.* (2019), 58, 489–494. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b02721
- [45] Nguyen, M.T.; Nguyen, V.S.; Matus, M.H.; Gopakumar, G.; Dixon, D.A. Molecular mechanism for H₂ release from BH₃NH₃, including the catalytic role of the Lewis acid BH₃. *J. Phys. Chem. A* (2007), 111, 679–690. DOI: 10.1021/jp066175y
- [46] Sigma-Aldrich “Mater. Matters” special issue 2007, Volume 2, Number 2, <http://www.scribd.com/doc/12703635/Hydrogen-Storage-Materials-Material-Matters-v2n2->.
- [47] Parry, R.W. Sheldon shore, small boranes, and ammonia. *Journal of Chemical Education* (2016) 74 (5), 512. DOI: 10.1021/ed074p512

- [48] Ramachandran, P.V., Kulkarni, A.S. The role of ammonia in promoting ammonia borane synthesis. *Dalton Transactions* (2016), 45 (41), 16433–16440. DOI: 10.1039/C6DT02925F
- [49] Shore, S.G., Boddeker, K.W. Large scale synthesis of $\text{H}_2\text{B}(\text{NH}_3)_2^+ \text{BH}_4^-$ and H_3NBH_3 . *Inorganic Chemistry*. (1964), 3 (6), 914–915. DOI: 10.1021/ic50016a038
- [50] Mayer, E. Symmetrical cleavage of diborane by ammonia in solution. *Inorganic Chemistry* (1972), 11 (4), 866–869. DOI: 10.1021/ic50110a044
- [51] Mayer, E. Conversion of dihydridodiammineboron (III) borohydride to ammonia-borane without hydrogen evolution. *Inorganic Chemistry* (1973), 12 (8), 1954–1955. DOI: 10.1021/ic50126a060
- [52] Jaska C.A., Temple K., Lough A.J., Manners I. Transition metal-catalyzed formation of boron-nitrogen bonds: Catalytic dehydrocoupling of amine-borane adducts to form amine boranes and borazines. *Journal of the American Chemical Society* (2003), 125 (31), 9424–9434. DOI: 10.1021/ja030160l
- [53] Chen G., Designan S., Rosei R., Rosei F., Ma D. Synthesis of Ni–Ru alloy nanoparticles and their high catalytic activity in dehydrogenation of ammonia borane. *Chemistry: A European Journal* (2012) 18 (25), 7925–7930. DOI: 10.1002/chem.201200292
- [54] Chen X., Bao X., Billet B., Shore, S.G., Zhao J.C. Large-scale and facile preparation of pure ammonia borane through displacement reactions. *Chemistry :A European Journal* (2012), 18 (38), 11994–11999. DOI: 10.1002/chem.201201342
- [55] Choi H.Y., Park S.J., Seo D., et al. Low-temperature synthesis of ammonia borane using diborane and ammonia. *International Journal of Hydrogen Energy* (2015), 40 (35), 11779–11784. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.03.100
- [56] Ramachandran PV, Gagare PD. Preparation of ammonia borane in high yield and purity, methanolysis and regeneration. *Inorg Chem* (2007);46,7810-7. DOI: 10.1021/ic700772a
- [57] Heldebrant DJ, Karkamkar A, Linehan JC, Autrey T. Synthesis of ammonia borane for hydrogen storage applications. *Energy Environ Sci* (2008);1,156-60. DOI: 10.1039/B808865A
- [58] Hu MG, Van Paasschen JM, Geanangel RA. New synthetic approaches to ammonia-borane and its deuterated derivatives. *J Inorg Nucl Chem* (1977);39:2147-50.
- [59] Figen AK, Piskin MB, Coskuner B, Imamoglu V. Synthesis, structural characterization, and hydrolysis of ammonia borane (NH_3BH_3) as a hydrogen carrier. *Int J Hydrogen Energy* (2013);38: 16215-28. DOI:10.1016/j.ijhydene.2013.10.033
- [60] Ramachandran PV, Mistry H, Kulkarni AS, Gagare PD. Ammonia-mediated, large scale synthesis of ammonia borane. *Dalton Trans* (2014); 43:16580-3. DOI:10.1039/C4Dt02467B
- [61] Ramachandran PV, Kulkarni AS. The role of ammonia in promoting ammonia borane synthesis. *Dalton Trans* (2016);45:16433-40. DOI: 10.1039/C6DT02925F
- [62] Ramachandran PV, Kulkarni AS. Water-promoted, safe and scalable preparation of ammonia borane. *Int J Hydrogen Energy* (2017) 42, 1451-1455, DOI:10.1016/j.ijhydene.2016.06.231.
- [63] Shore SG, Parry RW. Chemical evidence of the structure of “diammoniate of diborane.” II. The preparation of ammoniaborane. *J Am Chem Soc* (1958);80,8-12. DOI: 10.1021/ja01534a003

- [64] Shore SG, Bödekker KW. Large scale synthesis of $\text{H}_2\text{B}(\text{NH}_3)_2^+\text{BH}_4^-$ and H_3NBH_3 . *Inorg Chem* (1964); 3, 914-5. DOI: 10.1021/ic50016a038
- [65] Mayer E. Conversion of dihydridodiammineboron(III) borohydride to ammonia-borane without hydrogen evolution. *Inorg Chem* (1973);12:1954-5. DOI: 10.1021/ic50126a060
- [66] Chen X, Bao X, Billet B, Shore SG, Zhao JC. Large-scale and facile preparation of pure ammonia borane through displacement reactions. *Chem. Eur. J.* (2012); 18:11994-9. DOI: 10.1002/chem.201201342
- [67] Shore SG, Chen X. Methods for synthesizing ammonia borane. US Patent 2009/0104102 A1. Apr. 23, 2009.
- [68] Jianchuan Wang, Christoph Freysoldt, Yong Du, and Lixian Sun, First-Principles Study of Intrinsic Defects in Ammonia Borane, *J. Phys. Chem. C* (2017), 121, 22680–22689, DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b07273
- [69] Wang, L.; Wu, Q.; Zhou, A. Structural and dynamical properties of phase I of solid ammonia borane. *J. Phys. Chem. C* (2014), 118, 19266–19272. DOI: 10.1021/jp502429t
- [70] R. H. Crabtree, P. E. M. Siegbahn, O. Eisenstein, A. L. Rheingold, T. F. Koetzle, *Acc. Chem. Res.* (1996), 29, 348. DOI:10.1021/AR950150S
- [71] W. T. Klooster, T. F. Koetzle, P. E. M. Siegbahn, T. B. Richardson, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* (1999), 121, 6337. DOI:10.1021/JA9825332.
- [72] Mark E. Bowden, Graeme J. Gainsford, and Ward T. Robinson, Room-Temperature Structure of Ammonia Borane, *Aust. J. Chem.* (2007), 60, 149–153 DOI: 10.1071/CH06442
- [73] Moireau MC, Veillard A. Quantum mechanical calculations on barriers to internal rotation. *Theor Chim Acta (Berl)* (1968);11:344-57.
- [74] Umeyama H, Morokuma K. Molecular orbital studies of electron donor-acceptor complexes. 3. Energy and charge decomposition analyses for several strong complexes: OCBH_3 , H_3NBH_3 , $\text{CH}_3\text{H}_2\text{N-BH}_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{N-BH}_3$, and $\text{H}_3\text{N-BF}_3$. *J Am Chem Soc* (1976); 98:7208-20. DOI:10.1021/ja00439a018
- [75] Dixon M, Palke WE. Calculation of electric field gradients, electric fields, diamagnetic shielding, dipole moment, second moment, and diamagnetic susceptibility of BH_3NH_3 . *J Chem Phys* (1974) ;61:2250-4. DOI: 10.1063/1.1682299
- [76] Crabtree R. H., Siegbahn P.E.M., Eisenstein O, Rheinhold A.L., Koetzle T.F. A new intermolecular interaction: unconventional hydrogen bonds with element-hydride bonds as proton acceptor. *Acc Chem Res* (1996) ;29:348-54. DOI:10.1021/ar950150s
- [77] Mitranisovic P. M. Invariant description of the behavior of electrons in donor-acceptor molecules. *Chem Phys Lett* (2004) ;392:419-27. DOI: 10.1016/j.cplett.2004.05.085
- [78] Gao L, Fang H, Li Z, Yu X, Fan K. Liquefaction of solid-state BH_3NH_3 by gaseous NH_3 . *Inorg Chem* (2011);50:4301-6. DOI: 10.1021/ic200373g
- [79] Palke WE. Calculation of the internal rotation barrier and its derivative in BH_3NH_3 . *J Chem Phys* (1972) ;56:5308-12. <http://hdl.handle.net/1811/8692>

- [80] Abboud JLM, Nemeth B, Guillemin JC, Burk P, Adamson A, Nerut ER. Dihydrogen generation from amine/boranes: synthesis, FT-ICR, and computational studies. *Chem Eur J* (2012);18:3981-91. DOI: 10.1002/chem.201102611
- [81] Popelier PLA. Characterization of a dihydrogen bond on the basis of the electron density. *J Phys Chem A* (1998);102:1873-8. DOI: 10.1021/jp9805048
- [82] Veillard A, Levy B, Daudel R, Gallais F. Structure électronique du borazane BH₃NH₃. *Theor Chim Acta (Berl)* (1967); 8:312-8
- [83] Tinland B. An ab initio SCF-LCAO-MO study of the electronic structures of borazane, BH₃NH₃. *J Mol Struct* (1969);3:244-9.
- [84] Armstrong D. R., Perkins P. G. Calculation of the electronic structures and the gas-phase heats of formation of BH₃,NH₃ and BH₃,CO. *J Chem Soc A* (1969):1044-8. DOI: 10.1039/J19690001044
- [85] Hoffmann R. Extended Hückel theory. III. Compounds of boron and nitrogen. *J Chem Phys* (1964);40:2474-80. DOI: 10.1063/1.1725550
- [86] Ghosh DC. A zero differential overlap study of chemical binding in ammonia-borane and carbonyl-borane. *Proc Indian Acad Sci Chem Sci* (1984);93:33-46. DOI: 10.1007/BF02841981
- [87] Choudhury I, Mahata A, Pathak B. Additives in protichydric hydrogen storage compounds: a molecular study. *RSC Adv* (2014);4:52785-95. DOI: 10.1039/C4RA09778E
- [88] Peyerimhoff SD. Further study of umbrella vs bridged geometries; SCF-MO and CI calculations for C₂H₆⁺⁺ and ammonia borane. *J Chem Phys* (1968);49:312-25. DOI: 10.1063/1.1669825
- [89] Fujimoto H, Kato S, Yamabe S, Fukui K. Molecular orbital calculations of the electronic structure of borazane. *J Chem Phys* (1974);60:572-8. DOI: 10.1063/1.1681075
- [90] Lillestolen TC, Wheatley RJ. Atomic charge densities generated using an iterative stockholder procedure. *J Chem Phys* (2009);131. 144101(1-6). DOI: 10.1063/1.3243863
- [91] Mitoraj MP. Bonding in ammonia borane: an analysis based on the natural orbitals for chemical valence and the extended transition state method (ETS-NOCV). *J Phys Chem A* (2011);115:14708-16. DOI: 10.1021/jp209712s
- [92] Plumley J. A., Evanseck J. D. Covalent and ionic nature of the dative bond and account of accurate ammonia borane binding enthalpies. *J Phys Chem A* (2007);111:13472-83. DOI: 10.1021/jp074937z
- [93] Røeggen I. An analysis of electron donor-acceptor complexes: BH₃CO and BH₃NH₃. *Chem Phys* (1992);162:271-84. DOI: 10.1016/0301-0104(92)85005-F
- [94] Perkins PG, Stewart JJ. The mechanism of formation of the complexes BF₃,NH₃ and BH₃,NH₃. *Inorg Chim Acta* (1969);4:40-2. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)93236-5
- [95] Bühl M, Steinke T, von Ragué Schleyer P, Boese R. Solvation effects on geometry and chemical shifts. An ab initio/IGLOreconciliation of apparent experimental inconsistencies on H₃B NH₃. *Angew Chem Int Ed Engl* (1991);30:1160-1. DOI: 10.1002/anie.199111601

- [96] Suenram R. D., Thorne L. R. Microwave spectrum and dipole moment of BH_3NH_3 . *Chem Phys Lett* (1981);78:157-60. DOI: 10.1016/0009-2614(81)85575-3
- [97] Zhang X., Sun S. L., Xu H. L., Su Z. M. Ammonia borane in an external electric field: structure, charge transfer, and chemical bonding. *RSC Adv* (2015);5:65991-7. DOI: 10.1039/C5RA10156E
- [98] Dill JD, Schleyer PR, Pople JA. Molecular orbital theory of the electronic structure of organic compounds. XXIV. Geometries and energies of small boron compounds. Comparisons with carbocations. *J Am Chem Soc* (1975);97:3402-9. DOI: 10.1021/ja00845a021
- [99] Binkley JS, Thorne LR. A theoretical study of the properties of BH_3NH_3 . *J Chem Phys* (1983);79:2932-40. DOI: 10.1063/1.446117
- [100] Brint P, Sangchakr B, Fowler PW. Ab initio study of the vibrational frequencies of H_nBNHH_n ($n = 1, 2, 3$) and related compounds. *J Chem Soc Faraday Trans 2* (1989) ;85:29-37. DOI: 10.1039/F29898500029
- [101] Leboeuf M., Russo N., Salahub D. R., Toscano M. A density functional study of borane and alane monoammoniate. *J Chem Phys* (1995);103:7408-13. DOI: 10.1063/1.470312
- [102] McKee M. L. Ab initio study of the formation of $\text{H}_2\text{B}=\text{NH}_2$ from NH_3 and B_2H_6 . *J Phys Chem* (1991);96:5380-5.
- [103] Jagielska A, Moszynski R, Piela L. Ab initio theoretical study of interactions in borazane molecule. *J Chem Phys* (1999);110:947-54. DOI: 10.1063/1.478139
- [104] Frost A. A. Floating spherical Gaussian orbital model of molecular structure. VII. Borazane and diborane. *Theor Chim Acta* (1970);18:156-61.
- [105] Yurtsever E, Shillady D. Careful neglect of small two electron integrals applied to borazane and diazirine. *Chem Phys Lett* (1974);25:605-7. DOI: 10.1016/0009-2614(74)85380-7
- [106] Thorne LR, Suenram RD, Lovas FJ. Microwave spectrum, torsional barrier, and structure of BH_3NH_3 . *J Chem Phys* (1983);78:167-71. DOI:10.1063/1.444528
- [107] Dillen J, Verhoeven P. The end of a 30-year-old controversy? A computational study of the BN stretching frequency of $\text{BH}_3\text{-NH}_3$ in the solid state. *J Phys Chem A* (2003); 107:2570-7. DOI: 10.1021/jp027240g
- [108] Weaver J. R., Shore S. G., Parry R. W. Dipole moment of ammonia-borane. *J Chem Phys* (1958); 29:1-2. DOI: 10.1063/1.1744402
- [109] Mark E. Bowden.; Graemer J. Gainsford; Ward T. Robinson. Room Temperature Structure of Ammonia Borane. *Aust. J. Chem.* (2007), 60, 149-153. DOI: 10.1071/CH06442
- [110] E. L. Lippert, W. N. Lipscomb. The Structure of NH_3BH_3 , *J. Am. Chem. Soc.* (1956), 78, 503. DOI:10.1021/JA01583A075
- [111] E. W. Hughes, The Cristal Structure of Ammonia Borane NH_3BH_3 *J. Am. Chem. Soc.* (1956), 78, 502. DOI:10.1021/ JA01583A074.
- [112] J. Wang, C. Freysoldt, Y. Du, and L. Sun. First-Principles Study of Intrinsic Defects in Ammonia Borane. *J. Phys. Chem. C* (2017), 121, 22680-22689. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b07273
- [113] Ang Liu and Yang Song. In Situ High-Pressure and Low-Temperature Study of Ammonia

- Borane by Raman Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*. 116 (2012) 2123–2131. DOI: /10.1021/jp205962g
- [114] C. Ziparo, D. Colognesi, A. Giannasi, and M. Zoppi. Raman Spectra of Ammonia Borane: Low Frequency Lattice Modes. *J. Phys. Chem. A*. 116 (2012) 8827–8832. DOI: 10.1021/jp303968p
- [115] Nancy J. Hess, Mark E. Bowden, Vencislav M. Parvanov, Chris Mundy, Shawn M. Kathmann, Gregory K. Schenter, and Tom Autrey Spectroscopic studies of the phase transition in ammonia borane: Raman spectroscopy of single crystal NH₃BH₃ as a function of temperature from 88 to 330 K *J. Chem. Phys.* 128, 034508 (2008); DOI: /10.1063/1.2820768
- [116] C. F. Hoon and E. C. Reynhardt. Molecular dynamics and structures of amine boranes of the type R₃N.BH₃. I. X-ray investigation of H₃N.BH₃ at 295K and 110K, *J. Phys. C: Solid State Phys.* (1983), 16, 6129. DOI:10.1088/0022-3719/16/32/007
- [117] Anne Staubitz, Alasdair P. M. Robertson, and Ian Manners. Ammonia-Borane and Related Compounds as Dihydrogen Sources, *Chem. Rev.* (2010), 110, 4079–4124. DOI: 10.1021/cr100088b
- [118] Filinchuk, Y.; Nevidomskyy, A. H.; Chernyshov, D.; Dmitriev, V. High-pressure phase and transition phenomena in ammonia borane NH₃BH₃ from x-ray diffraction, Landau theory, and *ab initio* calculations. *Phys. Rev. B* (2009), 79, 214111 DOI: 10.1103/PhysRevB.79.214111
- [119] Chen, J. H.; Couvy, H.; Liu, H. Z.; Drozd, V.; Daemen, L. L.; Zhao, Y. S.; Kao, C. C. *In situ* X-ray study of ammonia borane at high pressures. *Int. J. Hydrogen Energy* (2010), 35, 11064. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.07.085
- [120] Kumar, R. S.; Ke, X. Z.; Zhang, J. Z.; Lin, Z. J.; Vogel, S. C.; Hartl, M.; Sinogeikin, S.; Daemen, L.; Cornelius, A. L.; Chen, C. F.; Zhao, Y. S. Pressure induced structural changes in the potential hydrogen storage compound ammonia borane: A combined X-ray, neutron and theoretical investigation. *Chem. Phys. Lett.* (2010), 495, 203. DOI: 10.1016/j.cplett.2010.06.044
- [121] Ang Liu and Yang Song, *In Situ High-Pressure and Low-Temperature Study of Ammonia Borane by Raman Spectroscopy*, *J. Phys. Chem. C* (2012), 116, 2123–2131, doi.org/10.1021/jp205962g
- [122] Wang, L. C.; Bao, K.; Meng, X.; Wang, X. L.; Jiang, T. T.; Cui, T. A.; Liu, B. B.; Zou, G. Structural and dynamical properties of solid ammonia borane under high pressure. *J. Chem. Phys.* (2011), 134, 024517. DOI: 10.1063/1.3528724
- [123] I. Kuppenko, L. Dubrovinsky, V. Dmitriev and N. Dubrovinskaia. *In situ* Raman spectroscopic study of the pressure induced structural changes in ammonia borane. *J. Chem. Phys.*, (2012), 137, 074506. DOI: 10.1063/1.4746074
- [124] Yongzhou S., Jiu Hua C., Vadym D., Shah N., Caroline B. Behavior of decomposed ammonia borane at high pressure. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 84 (2015) 75–79. DOI: 10.1016/j.jpccs.2014.12.004
- [125] Yongzhou Sun, Jiu Hua Chen, Vadym Drozd, Shah Najiba, Caroline Bollinger. Behavior of

- decomposed ammonia borane at high pressure. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 84 (2015) 75–79. DOI: 10.1016/j.jpcs.2014.12.004
- [126] Krishna Kharel, Radhika Gangineni, Özge Günaydın-Sen. Low temperature phase transition studies of ammonia borane-polyacrylamide composites. *Materials Chemistry and Physics* 216 (2018) 354-364. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2018.04.055
- [127] Myrna H. Matus, Kevin D. Anderson, Donald M. Camaioni, S. Thomas Autrey, and David A. Dixon. Reliable Predictions of the Thermochemistry of Boron-Nitrogen Hydrogen Storage Compounds: $B_xN_xH_y$, $x = 2, 3$. *J. Phys. Chem. A* (2007), 111, 4411-4421. DOI:10.1021/jp070931y
- [128] Katelyn M. Dreux, Louis E. McNamara, John T. Kelly, Ashley M. Wright, Nathan I. Hammer, and Gregory S. Tschumper. Probing Dative and Dihydrogen Bonding in Ammonia Borane with Electronic Structure Computations and Raman under Nitrogen Spectroscopy. *J. Phys. Chem. A* (2017), 121, 31, 5884–5893. DOI: 10.1021/acs.jpca.7b03509
- [129] J. Goubeau and E. Ricker, Borinhydrazin und seine Pyrolyseprodukte. *Zeitschrift F Anorganische Und Allgemeine Chemie*, (1961), 310(3), 123–142. DOI:10.1002/zaac.19613100303
- [130] S. Trudel and D. F. R. Gilson, High-Pressure Raman Spectroscopic Study of the Ammonia–Borane Complex. Evidence for the Dihydrogen Bond. *Inorg. Chem.* (2003) 42, 2814. DOI: 10.1021/ic026275s
- [131] R. Custelcean and Z. A. Dreger, Dihydrogen Bonding under High Pressure: A Raman Study of BH_3NH_3 Molecular Crystal. *J. Phys. Chem. B* (2003), 107, 9231. DOI: 10.1021/jp035267+
- [132] W. Sawodny and J. Goubeau, Z. Schwingungsspektren und Kraftkonstanten einiger Verbindungen des Typs $X_3Z←NR_3$ *Phys. Chem., Neue Folge* (1965) 44, 227. DOI: 10.1524/zpch.1965.44.3_4.227
- [133] J. Smith, K. S. Seshadri, and D. White. Infrared spectra of matrix isolated BH_3NH_3 , BD_3ND_3 , and BH_3ND_3 . *J. Mol. Spectrosc* (1973), 45, 327. DOI: 10.1016/0022-2852(73)90205-1
- [134] R. C. Taylor, Vibrational Frequencies, Assignments, and Force Constants for Some Compounds Containing Boron-Nitrogen Dative Bonds *Adv. Chem. Ser.* (1964), 42, 59. DOI: 10.1021/ba-1964-0042.ch006
- [135] D. G. Allis, M. E. Kosmowski, and B. S. Hudson. The Inelastic Neutron Scattering Spectrum of $H_3B:NH_3$ and the Reproduction of Its Solid-State Features by Periodic DFT. *J. Am. Chem. Soc.* (2004)126, 7756. DOI: 10.1021/ja048215m
- [136] R. C. Taylor. Vibrational Frequencies, Assignments, and Force Constants for Some Compounds Containing Boron-Nitrogen Dative Bonds. *Boron-Nitrogen. Adv. Chem. Ser.* (1964), 42, 59. DOI: 10.1021/ba-1964-0042.ch006
- [137] D. G. Allis, M. E. Kosmowski, and B. S. Hudson. Allis, D. G., Kosmowski, M. E., & Hudson, B. S. (2004). The Inelastic Neutron Scattering Spectrum of $H_3B:NH_3$ and the Reproduction of Its Solid-State Features by Periodic DFT. *J. Am. Chem. Soc.* (2004), 126 (25), 7756. DOI:

10.1021/ja048215m

- [138] Xiaochen W, Thomas N, Amit K, Isobel K, Yuewen S, Thomas O, Shanshan W, Alex W, a Mercè P, Harish B, Andrew S, Jamie H. Oligomeric aminoborane precursors for the chemical vapour deposition growth of few-layer hexagonal boron nitride. *Cryst EngComm*, (2017), 19, 285. DOI: 10.1039/C6CE02006B
- [139] R.A. Geanangel and W.W. Wendlandt. The Thermal Light Emission of $\text{NH}_3 \text{BH}_3$. *Thermochimicu Acta*, 113 (1987) 383-385. DOI: 10.1016/0040-6031(87)88341-7
- [140] Anne Staubitz, Alasdair P. M. Robertson, and Ian Manners Ammonia-Borane and Related Compounds as Dihydrogen Sources. *Chem. Rev.* (2010), 110, 4079–4124. DOI: 10.1021/cr100088b
- [141] J. F. Mao, Z. P. Guo, X. B. Yu and H. K. Liu. Improved Hydrogen Storage Properties of NaBH_4 Destabilized by CaH_2 and $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$. *J. Phys. Chem. C*, (2011), 115, 9283–9290. DOI: 10.1021/jp2020319
- [142] J. Graetz, J. J. Reilly, V. A. Yartys, J. P. Maehlen, B. M. Bulychev, V. E. Antonov, B. P. Tarasov and I. E. Gabis, Aluminum hydride as a hydrogen and energy storage material: Past, present and future. *J. Alloys Compd.*, (2011), 509, S517–S528. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.11.115
- [143] Jean-Fabien Petit, Philippe Miele, Umit B. Demirci. Ammonia borane $\text{H}_3\text{N-BH}_3$ for solid-state chemical hydrogen storage: Different samples with different thermal behaviors. *International journal of hydrogen energy* 41 (2016) 15462-15470. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.06.097
- [144] Tesis para obtener el grado Ph, Karim, Growth and characterization of BN thin films deposited by PACVD Dublin, City University, 1993.
- [145] R. Liepins, B. Jorgensen, R. Jahn, R. A. Geanangel and R. Komm, Proceedings of 1st Annual Int'l Conf. of Plasma, Chemistry and Technol, San Diego CA, USA, (1982), 171-174.
- [146] Hirscher M. Handbook of hydrogen storage: New materials for future energy storage. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; (2010). ISBN: 978-3-527-32273-2
- [147] Hu MG, Geanangel RA, Wendlandt WW. The thermal decomposition of ammonia borane. *Thermochim Acta* (1978); 23, 249-55. DOI: 10.1016/0040-6031(78)85066-7
- [148] Baumann J, Baitalow F, Wolf G. Thermal decomposition of polymeric aminoborane $(\text{H}_2\text{BNH}_2)_x$ under hydrogen release. *Thermochim Acta* (2005); 430, 9-14. DOI: 10.1016/j.tca.2004.12.002
- [149] Wolf G, Baumann J, Baitalow F, Hoffmann FP. Calorimetric process monitoring of thermal decomposition of B-N-H compounds. *Thermochim Acta* (2000); 34, 19-25. DOI:10.1016/S0040-6031(99)00365-2
- [150] S. K. Konovalov and B. M. Bulychev, The P,T-State Diagram and Solid Phase Synthesis of Aluminum Hydride.. *Inorg. Chem.*, (1995), 34, 172–175. DOI: 10.1021/ic00105a029
- [151] S. I. Orimo, Y. Nakamori, J. R. Eliseo, A. Zuttel and C. M. Jensen, Complex Hydrides for Hydrogen Storage. *Chem. Rev.*, (2007), 107, 4111–4132. DOI: 10.1021/cr0501846

- [152] Summerscales OT, Gordon JC. Regeneration of ammonia borane from spent fuel. *Dalton Trans* (2013); 42, 10075-84. DOI: 10.1039/c3dt50475a.
- [153] Frueh S, Kellett R, Mallery C, Moller T, Willis WS, Kong'onde C, Pyrolytic decomposition of ammonia borane to boron nitride. *Inorg Chem* (2011); 50: 783-92. DOI: 10.1021/ic101020k
- [154] Mayer E. Symmetrical cleavage of diborane by ammonia in solution. *Inorg Chem* 1972;11, 866-9. DOI: 10.1021/ic50110a044
- [155] U B Dimirci 2017, Ammonia borane, a material with exceptional properties for chemical hydrogen storage. *International journal of hydrogen energy* 42 (2017) 9978-10013. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.01.154
- [156] Choudhury I, Mahata A, Pathak B. Additives in protichydric hydrogen storage compounds: a molecular study. *RSC Adv* 2014; 4: 52785-95. DOI: 10.1039/C4RA09778E
- [157] Shaw WJ, Linehan JC, Szymczak N, Heldebrant NJ, Yonker C, Camaioni DM. In situ multinuclear NMR spectroscopic studies of the thermal decomposition of ammonia borane in solution. *Angew Chem Int Ed* (2008); 47:7493-6. DOI: 10.1002/anie.200802100
- [158] Kostka JF, Schellenberg R, Baitalow F, Smolinka T, Mertens F. Concentration-dependent dehydrogenation of ammonia-borane/triglyme mixtures. *Eur J Inorg Chem* 2012; 2012:49-54. DOI: 10.1002/ejic.201100795
- [159] Baumann J, Baitalow F, Wolf G. Thermal decomposition of polymeric aminoborane (H₂BNH₂)_x under hydrogen release. *Thermochim Acta* 2005; 430:9-14. DOI: 10.1016/j.tca.2004.12.002
- [160] Zhang X, Kam L, Williams TJ. Dehydrogenation of ammonia borane through the third equivalent of hydrogen. *Dalton Trans* 2016; 45:7672-7. DOI: 10.1039/C6DT00604C
- [161] Kim SK, Han WS, Kim TJ, Kim TY, Nam SW, Mitoraj M, et al. Palladium catalysts for dehydrogenation of ammonia borane with preferential BH activation. *J Am Chem Soc* 2010; 132:9954-5. DOI: 10.1021/ja101685u
- [162] Baker RT, Gordon JC, Hamilton CW, Henson NJ, Lin PH, Maguire S, et al. Iron complex-catalyzed ammonia-borane dehydrogenation. A potential route toward BN-containing polymer motifs using earth-abundant metal catalysts. *J Am Chem Soc* 2013; 134:5598-609. DOI: DOI: 10.1021/ja210542r
- [163] Rosin A, Bottari G, Lozana-Vila AM, Paneque M, Peruzzini M, Rossi A, et al. Catalytic amine-borane dehydrogenation by a PCP-pincer palladium complex: a combined experimental and DFT analysis of the reaction mechanism. *Dalton Trans* (2013); 42:3533-41. DOI: 10.1039/C2DT32273K
- [164] De Benedetto S, Carewska M, Cento C, Gislou P, Pasqualini M, Scaccia S, et al. Effect of milling and doping on decomposition of NH₃BH₃ complex. *Thermochim Acta* (2006); 441:184-90. DOI:10.1016/j.tca.2005.12.004
- [165] Gutowska A, Li L, Shin Y, Wang CM, Li XS, Linehan JC, et al. Nanoscaffold mediates hydrogen release and the reactivity of ammonia borane. *Angew Chem* (2005); 117:3644-8.

- [166] Long, D. A. (Derek Albert) autor The Raman effect: a unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules / Chichester : Wiley, (2002). ISBN 0471490288
- [167] D. A. Long. Early history of the Raman effect, *International Reviews in Physical Chemistry*, (1988), 7:4, 317-349, DOI: 10.1080/01442358809353216
- [168] Ferraro and K. Nakamoto, *Introductory Raman Spectroscopy*. Elsevier Science, Second edition, 2002. ISBN: 978-0-12-254105-6
- [169] Chantry G. W., Gebbie H. A., Helson C. Interferometric Raman Spectroscopy Using Infra-Red Excitation. *Nature* (1964), 203, 1052. DOI: 10.1038/2031052a0
- [170] Hirschfeld T., Chase D. B. FT-Raman Spectroscopy: Development and Justification. *Appl. Spectrosc.* (1986), 40, 133. DOI: 10.1366/000370286450953
- [171] Libro, *An Introduction to Statistical Learning: with Applications in R* Gareth James Daniela Witten Trevor Hastie Robert Tibshirani (Springer Texts in Statistics) ISBN 978-1-4614-7137-0
- [172] Abdi, Hervé, and Lynne J. Williams. "Principal Component Analysis." John Wiley and Sons, Inc. *WIREs Comp Stat*, (2010), 2: 433–59. DOI: org/10.1002/wics.101
- [173] A tutorial on Principal Components Analysis, Lindsay I Smith February 26, 2002.
- [174] Process improvement using data (Kevin Dun) Mayo (2022). Página web <https://learnche.org/pid/latent-variable-modelling/principal-component-analysis/index>
- [175] Tesis para obtener el grado Ph. M.J. van Setten, *Complex Hydrides, A collection of Density Functional studies*, (2008) Radboud Universiteit Nijmegen, ISBN/EAN 978-90-6464-254-8
- [176] Magnasco, V. Post-hartree-fock methods. *Elementary molecular quantum mechanics*. Elsevier, (2013) 681-722. DOI:10.1016/B978-0-444-62647-9.00016-6
- [177] Car, R. y Parrinello, M. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Physical Review Letters*, (1985), 55(22): 2471-2474, DOI:10.1103/PhysRevLett.55.2471
- [178] Qin W., Li X., Bian W. W., Fan X. J. y Qi J. Y. Density functional theory calculations and molecular dynamics simulations of the adsorption of biomolecules on graphene surfaces. *Biomaterials*, (2010) 31(5): 1007-1016. DOI:10.1016/j.biomaterials.2009.10.013
- [179] Oukhrib R., Abdellaoui Y., Berisha A., Abou Oualid H., Halili J., Jusufi K., Ait El Had M., Bourzi H., El Issami S., Asmary F. A., Parmar V. S. y Len C. DFT, Monte Carlo and molecular dynamics simulations for the prediction of corrosion inhibition efficiency of novel pyrazolynucleosides on Cu (111) surface in acidic media. *Scientific Reports*, (2021) 11(1): 3771. DOI:10.1038/s41598-021-82927-5
- [180] Bhoskar T., Kulkarni O. K., Kulkarni N. K., Patekar S. L., Kakandikar G. M. y Nandedkar V. M. Genetic algorithm and its applications to mechanical engineering: A review. *Materials Today: Proceedings*, (2015) 2 (4-5): 2624-2630. DOI:10.1016/j.matpr.2015.07.219
- [181] Kumar R.S., Ke X., Zhang J., Lin Z., Vogel S.C., Hartl M., Sinogeikin S., Daemen L., Cornelius A.L., Chen C., Zhao Y., Pressure induced structural changes in the potential hydrogen storage compound ammonia borane: a combined X-ray, neutron and theoretical investigation, *Chem. Phys. Lett.* 495 (2010) 203–207, DOI:10.1016/j.cplett.2010.06.044.

- [182] Liu A., Song Y., In situ high-pressure and low-temperature study of ammonia borane by Raman spectroscopy, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 2123–2131, DOI: 10.1021/jp205962g.
- [183] Song Y., New perspectives on potential hydrogen storage materials using high pressure, *Phys. Chem.* 15 (2013) 14524, DOI:10.1039/C3CP52154K.
- [184] Hoon C. F., Reynhardt E.C., Molecular dynamics and structures of amine boranes of the type R₃N.BH₃. I. X-ray investigation of H₃N.BH₃ at 295K and 110K, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 16 (1983) 6129. DOI:10.1088/0022-3719/16/32/007
- [185] S.M. Kathmann, C.J. Mundy, G.K. Schenter, T. Autrey, P.C. Aeberhard, B. David, M.O. Jones, T. Ramirez-Cuesta, Understanding vibrational anharmonicity and phonon dispersion in solid ammonia borane, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 5926–5931, DOI:10.1021/jp207540x
- [186] K.M. Dreux, L.E. McNamara, J.T. Kelly, A.M. Wright, N.I. Hammer, G.S. Tschumper, Probing dative and dihydrogen bonding in ammonia borane with electronic structure computations and Raman under nitrogen spectroscopy, *J. Phys. Chem. A* 121 (2017) 5884–5893, DOI:10.1021/acs.jpca.7b03509.
- [187] S.M. Kathmann, V. Paronov, G.K. Schenter, A.C. Stowe, L.L. Daemen, M. Hartl, J. Linehan, N.J. Hess, A. Karkamkar, T. Autrey, Experimental and computational studies on collective hydrogen dynamics in ammonia borane: incoherent inelastic neutron scattering, *J. Chem. Phys.* 130 (2009), 024507. DOI:10.1063/1.3042270.
- [188] A.C. Stowe, W.J. Shaw, J.C. Linehan, B. Schmid, T. Autrey, In situ solid state ¹¹B MAS-NMR studies of the thermal decomposition of ammonia borane: mechanistic studies of the hydrogen release pathways from a solid state hydrogen storage material, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (15) (2007) 1831, DOI:10.1039/b617781f.
- [189] W.J. Shaw, J.C. Linehan, N.K. Szymczak, D.J. Heldebrant, C. Yonker, D. M. Camaioni, R. Tom Baker, T. Autrey, In Situ Multinuclear NMR Spectroscopic Studies of the Thermal Decomposition of Ammonia Borane in Solution, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 7493–7496, DOI:10.1002/anie.200802100
- [190] S. Frueh, R. Kellett, C. Mallery, T. Molter, W.S. Willis, C. King'ondo, S.L. Suib, Pyrolytic decomposition of ammonia borane to boron nitride, *Inorg. Chem.* 50 (3) (2011) 783–792, DOI:10.1021/ic101020k.
- [191] M.J. Dresser, P.A. Taylor, R.M. Wallace, W.J. Choyke, J.T. Yates, The adsorption and decomposition of NH₃ ON Si (100)—detection of the NH₂(a) species, *Surf. Sci.* 218 (1) (1989) 75–107, DOI:10.1016/0039-6028(89)90621-3.
- [192] R.S. Chellappa, T. Autrey, M. Somayazulu, V.V. Struzhkin, R.J. Hemley, High- Pressure Hydrogen Interactions with Polyaminoborane and Polyiminoborane, *Chem. Phys. Chem.* 11 (2010) 93–96, DOI:10.1002/cphc.200900829.
- [193] A. Al-Kukhun, H.T. Hwang, A. Varma, Mechanistic studies of ammonia borane dehydrogenation, *Int. J. Hydrog. Energy* 38 (2013) 169–179, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.09.161.

[194] R. Hinojosa-Nava, E.V. Mejía-Uriarte, A.R. Vázquez-Olmos, R.Y. Sato-Berrú, Study of the first step of hydrogen release in ammonia borane using high-resolution Raman spectroscopy and different heating ramps, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (2022) DOI: 10.1016/j.saa.2022.121776



Contents lists available at ScienceDirect

Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy

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

Ammonia borane structural study by temperature through high-resolution Raman spectroscopy and principal component analysis

R. Hinojosa-Nava*, E.V. Mejía-Urriarte, R.Y. Sato-Berrú

Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior S/N, Ciudad Universitaria, 04510 Mexico City, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 December 2019

Received in revised form 25 June 2020

Accepted 26 June 2020

Available online 02 July 2020

Keywords:

Ammonia borane

Phase transition

Raman spectroscopy

Principal component analysis

ABSTRACT

The structural change by temperature of the ammonia borane has been studied through Raman spectroscopy and principal components analysis (PCA). Its phase transition, from tetragonal to orthorhombic, was observed at 212 K. In addition, between 99 and 83 K, a zone of structural stability was observed. These behaviors could be observed thanks to the application of the PCA technique to the Raman data. Here, we can find a characteristic Raman signal which can also be associated with the orthorhombic structure. Also using the PCA technique, we have observed two Raman bands in the low frequency region, below 100 cm^{-1} , which could be associated with the lattice vibrational contribution.

© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Nowadays, hydrogen and fuel cells are considered the energy solutions for the 21st century. These technologies will significantly contribute to a reduction in the environmental impact, enhanced energy security and the creation of new energy industries. Hydrogen and fuel cells could be utilized in transportation, in heat and power generation and energy storage systems. Hydrogen storage requires a great technological advance, and this is likely to occur in the most viable option for hydrogen, compressed or liquid, that is, in the storage of hydrogen in solids or liquids.

Ammonia borane (AB) is a compound of great importance due to its high hydrogen content, with six hydrogen atoms per molecule (19.6 wt %) [1,2]. Also, it is a solid and stable material at room temperature, with a moderate hydrogen release temperature around 358 K [3–5]. Due to these characteristics, this compound gets a lot of attention and has been proposed as a material that can store hydrogen to be used in fuel cells [6,7]. But much research and development are still needed to understand the physical and chemical processes governing hydrogen storage and release, and to improve hydrogen absorption/desorption mechanism. Ammonia borane was synthesized in 1955 [8] and has been studied by X-ray diffraction [9], Raman spectroscopy [10], neutron diffraction [11,12], computational and experimental calculations [13,14] among others. At room temperature, AB shows a tetragonal crystalline structure belonging to the $I4mm$ space group, with two molecules occupying the unit cell [11,15]. The studies consulted have reported the phase

transition, of tetragonal to orthorhombic, at 225 K [16] and 205 K [10] by X-ray diffraction; at 220 K by infrared spectroscopy [5] and differential scanning calorimetry [17]. By Raman spectroscopy, Hess et al. [11] observed that the tetragonal to orthorhombic phase transition at 225 K was clearly evident from the increase in the number of vibrational modes, some of the modes expected from group theoretical analysis in the orthorhombic phase appeared to emerge 10–15 K below the phase transition temperature. The delayed appearance of vibrational modes may suggest the presence of an intermediate phase.

In Raman spectroscopy, the shift, disappearance and appearance of the Raman peaks have been used for the determination of the phase transition region. In general, this is done by frequency of the Raman peaks plotted as a function of temperature. Sometimes this region is not clear but by applying the PCA technique it is possible to obtain a phase transition temperature with good accuracy. In where, principal component analysis is a powerful mathematical technique whose goal is to reduce the dimensionality of a data matrix; with which we can generate a new set of orthogonal variables called principal components (PCs). The first principal component (PC1) is a single axis in space. When each observation is registered on the first principal component, the resulting values form a new variable; and their variance is the maximum among all possible choices of this axis. The second principal component (PC2) is another axis in space, perpendicular to the first one. It is recommended that for the sum of the variances of the first few PCs exceed 80% of the total variance from original data [20,21]. The PCA has been widely used for experimental data classification and in various investigations [22–27].

It is necessary to understand the physical and chemical processes that govern the storage and release of hydrogen, and thus improve the absorption/desorption mechanism of hydrogen. For this reason, we

* Corresponding author.
E-mail address: hino36@ciencias.unam.mx (R. Hinojosa-Nava).



Contents lists available at ScienceDirect

Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy

Journal homepage: www.journals.elsevier.com/spectrochimica-acta-part-a-molecular-and-biomolecular-spectroscopy



Study of the first step of hydrogen release in ammonia borane using high-resolution Raman spectroscopy and different heating ramps

R. Hinojosa-Nava^{a,b,*}, E.V. Mejía-Urriarte^a, A.R. Vázquez-Olmos^a, R.Y. Sato-Berrú^a

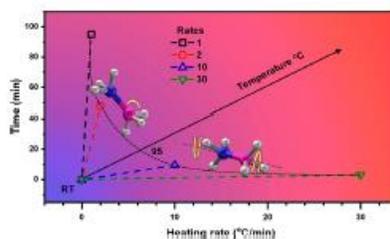
^a Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (UNAM)

^b Facultad de Ciencias (UNAM), Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior S/N, Ciudad Universitaria, 04510, México City, México

HIGHLIGHTS

- Recording of the three AB release steps with Raman spectroscopy.
- AB behavior in the first release step with different heating rates, by means of PCA.
- Molecular dynamics proposal of AB before the first release step.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Keywords:
Ammonia borane
Raman spectroscopy
PCA
Molecular simulation

ABSTRACT

Ammonia borane, as a source of hydrogen, has attracted much attention due to its high hydrogen content, low molecular weight, and high stability in solution. However, the process and enhancement of hydrogen release must be done practically under ambient conditions. For this work, Raman spectroscopy, principal component analysis (PCA), and molecular simulation were applied to study the hydrogen release process of ammonia borane. Three stages of release were observed from room temperature to 1300 °C. The shift, the appearance, and the disappearance of the Raman bands were evident in the whole process. In-situ monitoring of Raman and PCA, with four different heating rates between 70 and 130 °C, was done; ammonia borane showed visible variations in its first release step, in which a fast rate helped reduce distortion in the release process. Finally, molecular simulation of ammonia borane using the Density Functional Theory (DFT) in calculations showed that dihedral rotation and stretching of the hydrogen bonds can occur before the first release step.

1. Introduction

Hydrogen energy is considered the most promising clean energy source in the 21st century. Currently, materials with high hydrogen

content receive a lot of attention as they represent a viable and safe way to handle, store and transport hydrogen; among these is ammonia borane (AB, NH_2BH_3), synthesized in 1955 [1] with high hydrogen content (19.6 % wt) [2-4]. Conceived as an attractive source of hydrogen

* Corresponding author.

E-mail address: hino36@ciencias.unam.mx (R. Hinojosa-Nava).

<https://doi.org/10.1016/j.saa.2022.121776>

Received 28 February 2022; Received in revised form 8 August 2022; Accepted 17 August 2022

Apéndice I: Hidrógeno en diferentes materiales

Hidruros simples

Se trata de un compuesto binario entre un metal e hidrógeno, tiene la fórmula general MH_x , formado por la reacción directa entre el hidrógeno y un metal (M). El hidrógeno almacenado por el mecanismo químico, puede ser liberado como moléculas de hidrógeno en una reacción inversa, producida por energía térmica. Por su bajo peso atómico, los metales alcalinos y alcalinotérreos, son usados comúnmente para aplicaciones de almacenamiento de hidrógeno, en estos casos, debido a la mayor electronegatividad del hidrógeno, la naturaleza del enlace es considerada iónica. Sin embargo, la interacción con otros tipos de hidruros metálicos simples, como en los hidruros de metales de transición, se considera metálica o intersticial. En estos casos, los hidruros son aleaciones intersticiales que se forman entre el metal y el átomo de hidrógeno, ya que el metal permanece en sus posiciones de red cristalina originales mientras el hidrógeno se inserta en sus sitios intersticiales. Algunos ejemplos de hidruros metálicos simples, son: LiH, NaH, MgH_2 , AlH_3 y CaH_2 , por mencionar algunos [1].

El hidruro de litio (LiH) es el hidruro más simple y ligero que contiene hidrógeno, con un favorable contenido de hidrógeno del 12,6%. A pesar del alto contenido de hidrógeno, la cinética irreversible, para su rehusó y la alta temperatura de liberación de (1000 K), limitan su aplicación. Tiene una estructura cristalina $Fm3m$, en condiciones de presión y temperatura ambiente, su densidad es de $0.78 \frac{g}{cm^3}$. Muchos estudios de este material se han realizado en alta presión, incluso con un isótopo de litio (LiD), 36 *GPa* para el LiH y 94 *GPa*, mostrando mucha estabilidad estructural [2, 3]. La extremadamente alta estabilidad estructural y compresibilidad de LiH, sugieren que puede tener limitaciones para el almacenamiento de hidrógeno, pero puede desempeñar un papel importante cuando combinado con otros hidruros metálicos en forma de hidruros complejos hidruros.

El hidruro de sodio (NaH) tiene una capacidad de almacenamiento de 4.2 % de su peso en hidrógeno, un porcentaje en peso relativamente bajo. Sin embargo,

también tiene una temperatura de descomposición mucho más baja que LiH, es decir, 698 K, y tiene una cinética reversible relativamente buena [1]. Es posible producir y estabilizar a presión un compuesto de hidruro de sodio con un mucho mayor contenido de hidrógeno, por ejemplo, polihidruro de sodio (NaH_n , $n > 1$) a presiones de hasta 25 *GPa* [4]. Esta investigación hace que se tenga más interés sobre el almacenamiento de hidrógeno basado en hidruro de sodio materiales.

A partir de magnesio metálico se puede obtener hidruro de magnesio (MgH_2), con un 7,6% de su peso en H_2 . El magnesio metálico es relativamente barato y, por lo tanto, se ha investigado ampliamente como material de almacenamiento de hidrógeno. Aunque su temperatura de liberación de hidrógeno es de 603 K, considerada relativamente baja, el mayor problema para su aplicación es la baja cinética de reversibilidad [5,6].

El hidruro de calcio (CaH_2) contiene solo 4,8% en peso de H_2 y tiene una temperatura de descomposición relativamente alta de 873 K. Por lo tanto, rara vez se usa como material para almacenar hidrógeno, a pesar de su cinética de reversibilidad, relativamente buena. Sin embargo, se ha reportado que CaH_2 es un buen desestabilizador para otros materiales, como: NaBH_4 , en aplicaciones de almacenamiento de hidrógeno [7,8].

El hidruro de aluminio, o alano (AlH_3), tiene una alta capacidad gravimétrica de hidrógeno del 10.0% y un contenido volumétrico de 148 g/L. Además, tiene una temperatura de liberación de hidrógeno, relativamente baja (423 K) y otras propiedades favorables para el almacenamiento de hidrógeno, como el bajo costo del aluminio y el bajo impacto ambiental en su obtención. Sin embargo, la producción de AlH_3 o el proceso de hidrogenación, por lo general, requiere la aplicación de alta presión y otras condiciones extremas.⁷⁷ Estos requerimientos limitan el uso del alano como un material práctico de almacenamiento de hidrógeno. Por lo tanto, se ha investigado sobre métodos alternativos para producir alano con éxito [9-11].

Alanatos

Los alanatos son una clase de complejos híbridos metálicos, con fórmula general $\text{M}(\text{AlH}_4)_x$, donde M es un metal alcalino o alcalinotérreo, tal como Li, Na, K, Mg y

Ca. Debido a su alto contenido gravimétrico, los alanatos son materiales propuestos para almacenar hidrógeno y la forma de liberación es por la siguiente reacción:



En los alanatos, el metal alcalino o alcalinotérreo tiene carga positiva, por lo que interactúa con el grupo (AlH₄) iónicamente. El anión AlH₄⁻, está formado por un enlace covalente Al-H, que juega un papel muy importante en el proceso de almacenamiento y liberación de hidrógeno. Bajo presión, la distribución de la densidad de carga, así como el enlace metal-hidrógeno pueden verse significativamente influenciados y, por lo tanto, la estabilidad y la dinámica, así como la cinética de los alanatos, pueden ser completamente diferentes. Aunque muchos alanatos están disponibles comercialmente o mediante una ruta de síntesis, solo LiAlH₄ y NaAlH₄ han sido investigados bajo alta presión [12,13].

El alanato de litio (LiAlH₄) tiene una alta capacidad gravimétrica, es de 10.5% en peso de H₂ y, por lo tanto, ha sido ampliamente estudiado para el almacenamiento de hidrógeno. Sin embargo, dos problemas principales son la cinética lenta y la pobre reversibilidad de hidrogenación-dehidrogenación. Como resultado, se ha hecho un gran esfuerzo para mejorar estos aspectos, como el uso de un dopante o catalizador a base de Ti [12, 14].

Con 7,4% en peso de H₂, el alanato de sodio (NaAlH₄) tiene un rendimiento y mecanismo de almacenamiento de hidrógeno similar al de LiAlH₄, pero tiene una temperatura de liberación más alta (aprox. 523 K) que LiAlH₄. Sin embargo, se puede lograr una cinética de absorción-desorción mejor y una hidrogenación-deshidrogenación reversible mediante el uso de un catalizador a base de metales de transición, por ejemplo, Ti, que ofrece aplicaciones prácticas y prometedoras para el almacenamiento de hidrógeno [15].

Borohidruros

Borohidruros alcalinos y alcalinotérreos (M (BH₄)_n), donde M = Li, Na y K con n = 1; o M = Mg o Ca con n = 2, son otra clase de hidruros metálicos complejos que tienen amplias aplicaciones de almacenamiento de hidrógeno debido a su bajo

peso atómico y su alto contenido de hidrógeno [16]. Sin embargo, esta clase de hidruros metálicos complejos generalmente tiene una temperatura de descomposición muy alta debido a los fuertes enlaces covalentes que hay entre BH_4^- y los enlaces iónicos que se forman entre el metal y BH_4 . Por lo tanto, se ha hecho un gran esfuerzo para "desestabilizar" este tipo de materiales, por ejemplo, mediante la introducción de un catalizador o mediante la modificación de la composición al reaccionar con otro hidruro metálico. Algunos ejemplos de borohidruros son: LiBH_4 , NaBH_4 , KBH_4 y $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$.

Amidas

Las amidas, con fórmula: $[\text{M}(\text{NH}_2)_x]$, o imidas $[\text{M}(\text{NH})_x]$, son una clase relativamente nueva de hidruros metálicos complejos y livianos de nitrógeno, con un enorme interés para ser usados en el almacenamiento de hidrógeno [17-20], inspirados en el trabajo pionero de P. Chen, a principios de este siglo. Debido al contenido relativamente bajo de hidrógeno en comparación con otros hidruros metálicos complejos, la mayoría de los estudios se realizaron en amidas a base de litio y bajo condiciones de alta presión [21,22]. Unos ejemplos de amidas son: LiNH_2 y NaNH_2 .

Hidruros químicos

Similar a los hidruros metálicos complejos, los hidruros químicos también contienen una gran cantidad de hidrógeno. La diferencia es que esta clase de materiales no contiene elementos metálicos y, por lo tanto, están compuestos con enlaces covalentes en la naturaleza. Como resultado, los hidruros químicos, generalmente se usan como materiales de almacenamiento de hidrógeno, de forma unidireccional, es decir, solo en procesos de dehidrogenación. Los materiales representativos en esta categoría son diborano y amonio borano.

El diborano (B_2H_6) es el hidruro de boro estable más simple, con un contenido de hidrógeno extremadamente alto (22% de su peso). En comparación con otros hidruros, tiene una temperatura de descomposición muy baja con calor de formación positivo, por lo que la dehidrogenación es fácilmente espontánea debido a su inestabilidad termodinámica. Sin embargo, a pesar de estas propiedades deseables, el diborano por sí solo no se propone como material de

almacenamiento de hidrógeno, desde una perspectiva técnica, debido al costo y otros problemas de seguridad en los residuos que forma. En cambio, se ha estudiado más debido a su peculiar estructura química [23]. Debido a la deficiencia de electrones, por ejemplo, tiene enlaces puente de hidrógeno que se encuentran solo en la familia de los boranos. Especialmente a altas presiones, se ha propuesto que se puede transformar en una fase estable, con una estructura que contenga una densidad de hidrógeno muy alta, bajo estas perspectivas, su aplicación para almacenamiento de hidrógeno es una posibilidad muy interesante [24].

Referencias

- [1] Yang Song, New perspectives on potential hydrogen storage materials using high pressure. *Phys.Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15, 14524, DOI: 10.1039/c3cp52154k
- [2] A. Lazicki, P. Loubeyre, F. Occelli, R. J. Hemley and M. Mezouar, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2012, 85, 054103.
- [3] P. Loubeyre, R. Le Toullec, M. Hanfland, L. Ulivi, F. Datchi and D. ausermann, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1998, 57, 10403–10406
- [4] P. Baettig and E. Zurek, *Phys. Rev. Lett.*, 2011, 106, 237002.
- [5] G. Wu, J. Zhang, Q. Li, Y. Wu, K. Chou and X. Bao, *Comput. Mater. Sci.*, 2010, 49, S144–S149.
- [6] F. Aguey-Zinsou and J.-R. Ares-Fernandez, *Energy Environ. Sci.*, 2010, 3, 526–543
- [7] V. C. Y. Kong, D. W. Kirk, F. R. Foulkes and J. T. Hinatsu, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2003, 28, 205–214.
- [8] J. F. Mao, Z. P. Guo, X. B. Yu and H. K. Liu, *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115, 9283–9290
- [9] J. Graetz and J. J. Reilly, *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 22181–22185
- [10] J. Graetz, J. J. Reilly, V. A. Yartys, J. P. Maehlen, B. M. Bulychev, V. E. Antonov, B. P. Tarasov and I. E. Gabis, *J. Alloys Compd.*, 2011, 509, S517–S528
- [11] S. K. Konovalov and B. M. Bulychev, *Inorg. Chem.*, 1995, 34, 172–175
- [12] S. I. Orimo, Y. Nakamori, J. R. Eliseo, A. Zuttel and C. M. Jensen, *Chem. Rev.*, 2007, 107, 4111–4132.
- [13] R. S. Kumar, et al., *Chem. Phys. Lett.*, 2008, 460, 442.
- [14] A. Andreasen, T. Vegge and A. S. Pedersen, *J. Solid State Chem.*, 2005, 178, 3672–3678.
- [15] T. J. Frankcombe, *Chem. Rev.*, 2012, 112, 2164–2178.
- [16] 166 S. Y. Zaginaichenko, Z. A. Matysina, D. V. Schur and A. D. Zolotarev, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, 37, 7565–7578.
- [17] 167 A. Michigoe, T. Hasegawa, N. Ogita, T. Ichikawa, Y. Kojima, S. Isobe and M. Udagawa, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2012, 81, 094603
- [18] 168 J. C. Wang, Y. Du, H. H. Xu, C. Jiang, Y. Kong, L. X. Sun and Z. K. Liu, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2011, 84, 024107.
- [19] 169 P. Chen, Z. T. Xiong, J. Z. Luo, J. Y. Lin and K. L. Tan, *Nature*, 2002, 420, 302–304.
- [20] H. W. Li, Y. G. Yan, S. Orimo, A. Zuttel and C. M. Jensen, *Energies*, 2011, 4, 185–214.
- [21] P. Chen, Z. T. Xiong, J. Z. Luo, J. Y. Lin and K. L. Tan, *Nature*, 2002, 420, 302–304.
- [22] D. H. Gregory, *J. Mater. Chem.*, 2008, 18, 2321–2330.
- [23] R. B. Liao, *Struct. Chem.*, 2012, 23, 525–527. Interpreting the electronic structure of the hydrogen-bridge bond in B₂H₆ through a hypothetical reaction, DOI: 10.10007/s11224-011-9877-
- [24] T. W. Barbee III, A. K. McMahan, J. E. Klepeis and M. Van Schilfgaarde, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1997, 56, 5148–5155.

Apéndice II: Factor de grupo de amonio borano

El análisis de grupos de factores de la simetría de las moléculas es útil para predecir el número, la simetría y la actividad de los modos vibracionales. Para los cristales moleculares, es particularmente útil predecir el impacto de la simetría cristalina en el espectro vibracional observado. Nuestra discusión sobre el análisis de factores de grupos del espectro vibracional del AB comienza con una breve revisión del análisis teórico de grupos de la molécula NH_3BH_3 libre con simetría C_{3v} . Siguiendo el procedimiento de análisis molecular [1], la representación reducible de la molécula de NH_3BH_3 en el grupo puntual C_{3v} , usando coordenadas cartesianas es $24E+0C_3+4\sigma_v$. La representación irreducible de los ocho átomos es $6A_1+2A_2+8E$, que representa 24 grados de libertad que es igual a $3n$, donde n es el número de átomos en la molécula. Al considerar el espectro vibracional de la molécula libre, se restan las representaciones irreducibles rotacional A_2+E y traslacional A_1+E . La representación irreducible resultante de NH_3BH_3 molecular es $5A_1 + A_2 + 6E$, lo que da como resultado $3n-6=18$ grados de libertad. Doce de estas son frecuencias vibracionales únicas y 11 son Raman activas [2].

Normalmente, el espectro vibracional de un cristal molecular, como el AB, tiene contribuciones de las vibraciones de la red, los movimientos de liberación y las vibraciones intramoleculares, que se originan en la molécula libre. Para seguir correctamente el impacto de la red cristalina en el espectro vibracional de un cristal molecular, se deben considerar las relaciones de simetría entre la simetría de la molécula libre, la simetría del sitio que ocupa la molécula en el cristal y el grupo espacial general del cristal. Esto se hace fácilmente siguiendo el procedimiento de análisis de factor de grupo [3, 4] para las estructuras tetragonal y ortorrómbica de NH_3BH_3 , respectivamente.

Análisis de factor de grupo de la fase tetragonal de AB

El espectro Raman observado de NH_3BH_3 en la fase tetragonal [5, 6] es notablemente similar al observado para la molécula libre [2] en la que no hay aumento en el número de modos de vibración observados. Además, el análisis de factor de grupo de la molécula libre, proporciona una descripción sorprendentemente precisa del espectro vibracional del AB sólido. Sin embargo,

este no es el caso general de los cristales moleculares. El espectro vibracional de los cristales moleculares generalmente tiene contribuciones de modos de la red cristalina, acústicos y de libración, además de las vibraciones intramoleculares observadas para la molécula libre, lo que da como resultado un aumento general en el número de modos vibracionales. Trabajos previos han explicado la similitud de la molécula libre y el espectro vibracional cristalino tetragonal, que resulta del desorden de orientación de los seis átomos de hidrógeno asociados con los grupos NH₃ y BH₃ alrededor del eje cuádruple C₄ del grupo espacial tetragonal [6]. Sin embargo, un análisis de factor de grupo para la fase tetragonal del AB, revela que hay varios factores que actúan juntos para hacer que la molécula libre y el espectro vibracional de la fase sólida tetragonal sean notablemente similares. La fase tetragonal de NH₃BH₃ pertenece al grupo espacial de *I4 mm* con simetría de factor de grupo *C_{4v}*. Hay dos moléculas de NH₃BH₃ en la celda unitaria cristalográfica (*Z=2*) y dos puntos de la red cristalina en el grupo espacial de *I4 mm*, por lo tanto, hay una molécula de NH₃BH₃ en la celda espacial de Bravais ($Z^B=Z/LP=1$) y los grados de libertad vibracionales para la fase tetragonal de AB, se puede calcular $3n (Z^B)-3=21$, donde $Z^B=1$ y $n=8$. Esto es mayor que los 18 grados de libertad vibratorios calculados para la molécula libre.

La molécula de AB está en el sitio *2a* Wyckoff con simetría de *4mm* o *C_{4v}*. La coincidencia entre la simetría del sitio y la simetría del factor de grupo, elimina una posible fuente de modos vibracionales adicionales, porque el número y la simetría de los modos de la red y acústico serán idénticos y, por lo tanto, se cancelarán entre sí cuando se sumen los modos vibracionales. El análisis de factor de grupo de los movimientos de libración, predice que los modos tendrán simetría *A₂+E* y contribuirán con tres grados de libertad. El modo *E* está degenerado, por lo que solo se deben observar dos frecuencias vibracionales distintas, que se originan en los modos *E* y *A₂*; sin embargo, la representación *A₂* no es Raman activa. Así, el movimiento de libración de NH₃BH₃ se manifestará en el espectro Raman, como un único modo degenerado.

El análisis de factor de grupos de las vibraciones intramoleculares del AB tetragonal es menos obvio porque no existe una relación subgrupo-supergrupo

entre los grupos puntuales C_{3v} y C_{4v} . Sin embargo, se puede establecer una correlación entre los dos grupos de puntos, comparando los caracteres de los operadores de simetría compartidos, en la representación irreducible de las especies vibracionales o identificando una correlación a través de un supergrupo, que contiene ambos grupos puntuales y preservar la alineación de operaciones de simetría comunes [3, 4]. $C_{\infty v}$ es un supergrupo que contiene C_{3v} y C_{4v} como subgrupos y conserva la alineación del eje de rotación y los planos de espejo. Las representaciones irreducibles C_{3v} A_1 , A_2 y E , se conservan en el grupo puntual C_{4v} . Como se derivó anteriormente, la representación irreducible de los modos vibracionales de la molécula libre de NH_3BH_3 es $5A_1+A_2+6E$. En resumen, la representación irreducible de las vibraciones intramoleculares de la molécula de AB en la fase tetragonal también es $5A_1+A_2+6E$ y coincidentemente es la misma que la representación irreducible de la molécula libre.

Por lo tanto, la representación total irreducible de la fase tetragonal de AB es $5A_1+2A_2+7E$, que representa correctamente los $21=3n-3$ grados de libertad. Así, la diferencia en las representaciones irreducibles entre la molécula libre y la fase tetragonal es la inclusión de los modos libracionales, A_2+E . En términos de espectro Raman, solo el modo E adicional es activo en Raman, pero es probable que tenga una frecuencia baja porque es un modo de libración.

Por lo tanto, la similitud en el espectro Raman entre la molécula libre y la fase tetragonal resulta de al menos cuatro factores, además del desorden de orientación, esto es, sitio idéntico y simetría del factor de grupo puntual, correlación directa coincidente entre la molécula libre y las representaciones irreducibles del sitio, sin aumentar en el número de moléculas en la celda de Bravais e inactividad Raman o degeneración de modos adicionales en la fase tetragonal.

Análisis de factor de grupo de AB ortorrómbico

Al enfriar monocristales de AB por debajo de la temperatura de transición de fase, se observan varios modos adicionales en el espectro Raman. El origen de los modos adicionales se atribuye a la división de los modos doblemente degenerados [7,6]. La fase ortorrómbica de AB pertenece al grupo espacial

$Pmn2_1$ con simetría C_{2v} para el factor de grupo. Hay dos moléculas de AB en la celda unitaria por lo que $Z=2$ y un punto de red (LP) en el grupo espacial $Pmn2_1$, por lo tanto, hay dos moléculas de AB en la celda espacial de Bravais ($Z^B=Z/LP=2$). Los grados de libertad vibracional para el NH_3BH_3 ortorrómbico se pueden calcular con $3n(Z^B)-3=45$, donde $Z^B=2$ y $n=8$.

En la fase ortorrómbica, la molécula AB presenta 2a posiciones de Wyckoff con simetría m o C_s . El grupo puntual C_s es un subgrupo del factor de grupo C_{2v} . En el factor de grupo C_{2v} , las vibraciones de la red de la molécula AB están representadas por las especies $4A'+2A''$ que están correlacionadas con las especies A_1+B_2 y A_2+B_1 , respectivamente. La representación irreducible de los modos acústicos en el factor de grupo C_{2v} es $A_1+B_2+B_1$. Por lo tanto, la representación irreducible de las especies vibracionales para fase ortorrómbica de AB es $A_1+A_2+B_2$. Una correlación similar de la contribución libraciónal, da como resultado $A_1+2A_2+2B_1+2B_2$.

El análisis de factor de grupos de las vibraciones intramoleculares de AB es sencillo ya que existe una relación de subgrupo y supergrupo, entre los grupos puntuales C_{3v} , C_s y C_{2v} , los cuales, representan las simetrías de la molécula libre, el sitio y el factor de grupo, respectivamente. La ubicación del NH_3BH_3 en la simetría del sitio C_s da como resultado la correlación de las especies C_{3v} A_1 y A_2 con las especies C_s A' y A'' , respectivamente, y el desdoblamiento de las especies degeneradas C_{3v} E , en especies C_s A' y A'' , lo que da como resultado $22A'+14A''$, lo que representa el doble de los grados de libertad predicha por análisis anteriores [7, 6], debido a que en la celda unitaria se duplica el número de átomos. Sin embargo, la división del factor de grupo C_{2v} da como resultado una división adicional de las especies C_s A' y A'' . Por lo tanto, la representación irreducible de las especies vibracionales de la molécula libre de NH_3BH_3 es $5A_1+A_2+6E$, que se convierte en $11A_1+7A_2+7B_1+11B_2$ dentro del factor de grupo C_{2v} . Sumando las contribuciones vibracionales de la red y las contribuciones de los modos de libración de la red, a las contribuciones intramoleculares, la representación irreducible total de la fase ortorrómbica de NH_3BH_3 es $13A_1+10A_2+9B_1+13B_2$, que representa correctamente los $3n(Z^B)-3=45$ grados de libertad. La

teoría de grupos predice que todas estas especies son Raman activas.

El análisis de factor de grupos proporciona varias explicaciones para el aumento en el número de modos vibracionales a lo largo de la transición de fase, el aumento en el número de moléculas de NH_3BH_3 en la celda de Bravais y el aumento del número de modos E degenerados. Las discusiones previas [7, 6] de la transición de fase tetragonal a ortorrómbica en términos de la degeneración prevista, para los modos vibracionales, no han tenido en cuenta el impacto total del factor de grupo de C_{2v} en el espectro vibracional.

Es probable que las contribuciones de las vibraciones de la red y las contribuciones de los modos de libración, puedan tener lugar por debajo del límite de bajas frecuencias (menor de 500 cm^{-1}). Esto está respaldado por mediciones que mostraron que el modo torsional $C_{3v}A_2$ está en aproximadamente 320 cm^{-1} [7]. La representación de estos modos en el factor de grupo de C_{2v} también estará por debajo del límite de bajas frecuencias. Por lo tanto, es posible que se observe solo un subconjunto de las vibraciones intramoleculares en los espectros Raman de la fase ortorrómbica de NH_3BH_3 , específicamente $11A_1+6A_2+6B_1+11B_2$ o 28 modos vibracionales.

Referencias

- [1] A. Vincent, *Molecular Symmetry and Group Theory*, 2nd ed. _Wiley, New York, 2001_, p. 202.
- [2] J. Smith, K. S. Seshadri, and D. White, *J. Mol. Spectrosc.* **45**, 327 _1973_.
- [3] W. G. Fateley, N. T. McDevitt, and F. F. Bentley, *Appl. Spectrosc.* **25**, 155 _1971_.
- [4] W. G. Fateley, F. R. Dollish, N. T. McDevitt, and F. F. Bentley, *Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations: The Correlation Method* _Wiley-Interscience, New York, 1972_, p. 222
- [5] S. Trudel and D. F. R. Gilson, *Inorg. Chem.* **42**, 2814 _2003_.
- [6] R. Custelcean and Z. A. Dreger, *J. Phys. Chem. B* **107**, 9231 _2003_.
- [7] D. G. Allis, M. E. Kosmowski, and B. S. Hudson, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 7756 _2004_.

Apéndice III: Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)

La idea central de la teoría de funcionales de la densidad (DFT) es una variante de la mecánica cuántica, y como los métodos basados en funciones de onda, algunos métodos DFT no usan parámetros empíricos, y son formados por primeros principios. Sin embargo, a diferencia de los métodos que usan funciones de onda, en lugar de utilizar funciones de onda orbitales aproximadas, DFT utiliza el conocimiento de la densidad electrónica general para calcular las propiedades deseadas. Los métodos basados en DFT, han ganado mucho reconocimiento, debido a los avances teóricos que permiten hacer cálculos con mucha precisión, en menor o igual tiempo de cómputo, comparado con los métodos basados en funciones de onda como la teoría Hartree Fock (HF) [1].

Los mejores resultados para la energía total se obtienen separando el funcional de energía $E[n(r)]$ según Kohn y Sham [2]

$$E[n(r)] = T_0[n(r)] + \int dr n(r) \left\{ V_{ext}(r) + \frac{1}{2} V_c(r) \right\} + E_{xc}[n(r)] \dots \dots \dots (1)$$

donde $T_0[n(r)]$ es la energía cinética que tendría un sistema con densidad $n(r)$ si no hubiera interacción electrón-electrón, $V_{ext}(r)$ un potencial externo y $V_c(r)$ el potencial clásico de Coulomb para electrones. El término final $E_{xc}[n(r)]$, se denomina funcional de correlación de intercambio y contiene, por definición, todas las contribuciones no contenidas en el anterior. Kohn y Sham, demostraron que existe tal función de correlación de intercambio, que proporciona la energía correcta de un sistema con densidad $n(r)$ en un potencial externo $V_{ext}(r)$. Sin embargo, la prueba no incluye cómo se ve el funcional de correlación de intercambio. En la llamada aproximación de densidad local (LDA) se aproxima localmente por la de un gas de electrones homogéneo. Las aproximaciones más elaboradas y precisas también contienen gradientes de densidades de electrones. Actualmente las más utilizadas son las denominadas aproximaciones generalizadas de gradiente (GGA).

En la teoría de Kohn-Sham, la densidad electrónica se parametriza en términos de orbitales de electrones que no interactúan, $n(r) = \sum_{n=1}^N |\phi_n(r)|^2$. La energía cinética en puede escribirse como:

$$T_0[n(r)] = \sum_{n=1}^N \int dr \phi_n^*(r) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \phi_n(r) \quad (2)$$

Aplicando el principio variacional (La energía variacional principal, siempre es establecida por alguna densidad electrónica) $\frac{\delta E[n(r)]}{\delta n(r)} = 0$, a la ecuación 1, La podemos escribir como una variación en ϕ_n^* bajo la restricción de normalidad $\langle \phi_n | \phi_n \rangle = 1$

$$\delta \{ E[n(r)] - \sum_n \epsilon_n (\langle \phi_n | \phi_n \rangle = 1) \} = 0 \quad (3)$$

Esto finalmente lleva, después de diagonalizar $\epsilon_{m,n}$, a una ecuación similar a Schrödinger para partículas que no interactúan en un potencial local efectivo $V(r) = V_{axt}(r) + V_c(r) + \frac{\delta E_{xc}[n(r)]}{\delta n(r)}$:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right) \phi_n(r) = \epsilon_n \phi_n(r) \quad (4)$$

Estas ecuaciones se conocen como ecuaciones de Kohn-Sham y deben resolverse de manera autoconsistente. La energía total se obtiene sumando ϵ_n corrigiendo el doble contenido y sumando la energía electrostática de los núcleos. En la aproximación de Born-Oppenheimer los movimientos de los núcleos y los electrones están desacoplados. Esto hace posible tratar los núcleos de forma clásica, lo cual es una aproximación razonable en la mayoría de los casos. El potencial externo en las ecuaciones de Kohn-Sham se vuelve una función de las posiciones de los átomos. De esta forma podemos calcular la energía total de un sistema en función de las posiciones atómicas. Se puede encontrar una revisión general sobre DFT en la Ref. [3].

El funcional de energía de correlación-intercambio

La energía de intercambio E_x está relacionada con el cambio de dos electrones del mismo espín, mientras que la energía de correlación electrónica E_c está relacionada con la repulsión entre dos electrones de diferentes espines que ocupan el mismo orbital. Ambos efectos conducen a una menor superposición de densidad de electrones en comparación con el sistema de referencia. El funcional de energía correlación-intercambio E_{xc} , se puede escribir como la suma de un funcional de energía de intercambio y el funcional de energía de correlación, ambos negativos [4].

$$E_{xc} = E_x + E_c \quad (5)$$

De hecho, E_x es mucho más grande que E_c en magnitud. Para el átomo de argón, $E_c = -30.19$ Hartree, mientras que $E_x = -72$ Hartree [5].

El cálculo de E_{xc} y, por lo tanto, V_{xc} , ecuación (6), es muy crucial además de difícil.

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (6)$$

Desde sus inicios, la mayor parte de la investigación se ha centrado en esta parte de la teoría. Esta es la parte donde necesitamos alguna aproximación:

La aproximación de densidad local (Local Density Aproximation, LDA)

El LDA es la forma simple de aproximación utilizada para $E_{xc}[\rho]$. Esto se basa en un gas de electrones homogéneo o el sistema con la densidad de electrones $\rho(r)$ que varía sólo lentamente con la posición, por lo que podría considerarse uniforme. Para cada punto, sólo se considera la densidad de electrones "en ese punto", y de ahí el término "local". En LDA, el término de intercambio es una forma analítica simple obtenida mediante el uso de la simulación cuántica de Monte Carlo [6] como se muestra a continuación:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{4/3}(r) dr \quad (7)$$

El funcional de correlación se obtiene en el límite de alta densidad, es decir, el radio de Wigner-Seitz, $r_s < 1$ [7], como se indica a continuación:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = C_1 + C_2 \ln \ln r_s + r_s(C_3 + C_4 \ln \ln r_s) \quad (8)$$

donde C_1 , C_2 , C_3 y C_4 son algunas constantes arbitrarias. Para LDA, E_{xc} y, por lo tanto, V_{xc} se pueden determinar con precisión de la siguiente manera

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho] dr \quad (9)$$

donde E_{xc} es la energía de correlación de cambio por partícula de gas de electrones homogéneo

Gradiente de aproximación generalizado (GGA)

A diferencia del gas de electrones homogéneo, la densidad de electrones en el átomo o la molécula varía "mucho" y, por lo tanto, el LDA tiene limitaciones severas. Por ejemplo, LDA sobreestima la energía de enlace del sistema. Por lo tanto, no es suficiente considerar la densidad de electrones "localmente", sino que requiere algunos métodos "no locales". En métodos no locales, se consideran

tanto la densidad electrónica como sus primeras derivadas con respecto a la posición, es decir, el gradiente. El gradiente de $\rho(r)$ en un punto, proporciona el muestreo del valor de ρ , a una distancia infinitesimal más allá del punto "local" de la coordenada r [8]. Tal aproximación se denomina aproximación de Gradiente Generalizada (GGA) y estos funcionales se conocen como el funcional "gradiente corregido". Sin embargo, es aconsejable [9] que no se utilice el término "no local" al referirse a los funcionales de gradiente corregido.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)] dr \quad (10)$$

La forma general de GGA se expresa con en base a LDA, con un factor de mejora adicional $F(s)$ que modifica directamente la energía de la LDA:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, s] = \int \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r) F(s)] dr \quad (11)$$

dónde

$$s = \frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho^{\frac{4}{3}}(r)} \quad (12)$$

El valor típico de s se encuentra en el rango 1-3.

Se ha demostrado que la corrección de gradiente en el LDA es más efectiva. El GGA se adapta a casi todos los sistemas, para calcular la mayoría de las propiedades estructurales dentro del límite de error del 1-3% y, corrige la mayoría de los problemas de sobrestimación de enlaces, de LDA. Los cálculos prácticos de DFT se desarrollaron después de considerar el funcional de Becke 88 [10] para el término de energía de intercambio. Ejemplos de funcionales de correlación de energía con gradiente corregido, son el Lee-Yang-Parr (LYP) [11] y el funcional de Perdew y Wang 1991 (PW91) [12]. Un funcional GGA más nuevo es PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof, 1996) [13]. El PBE presenta la densidad local de electrones y su gradiente, y con un gradiente de segundo orden, se logra mejorar el factor.

Referencias

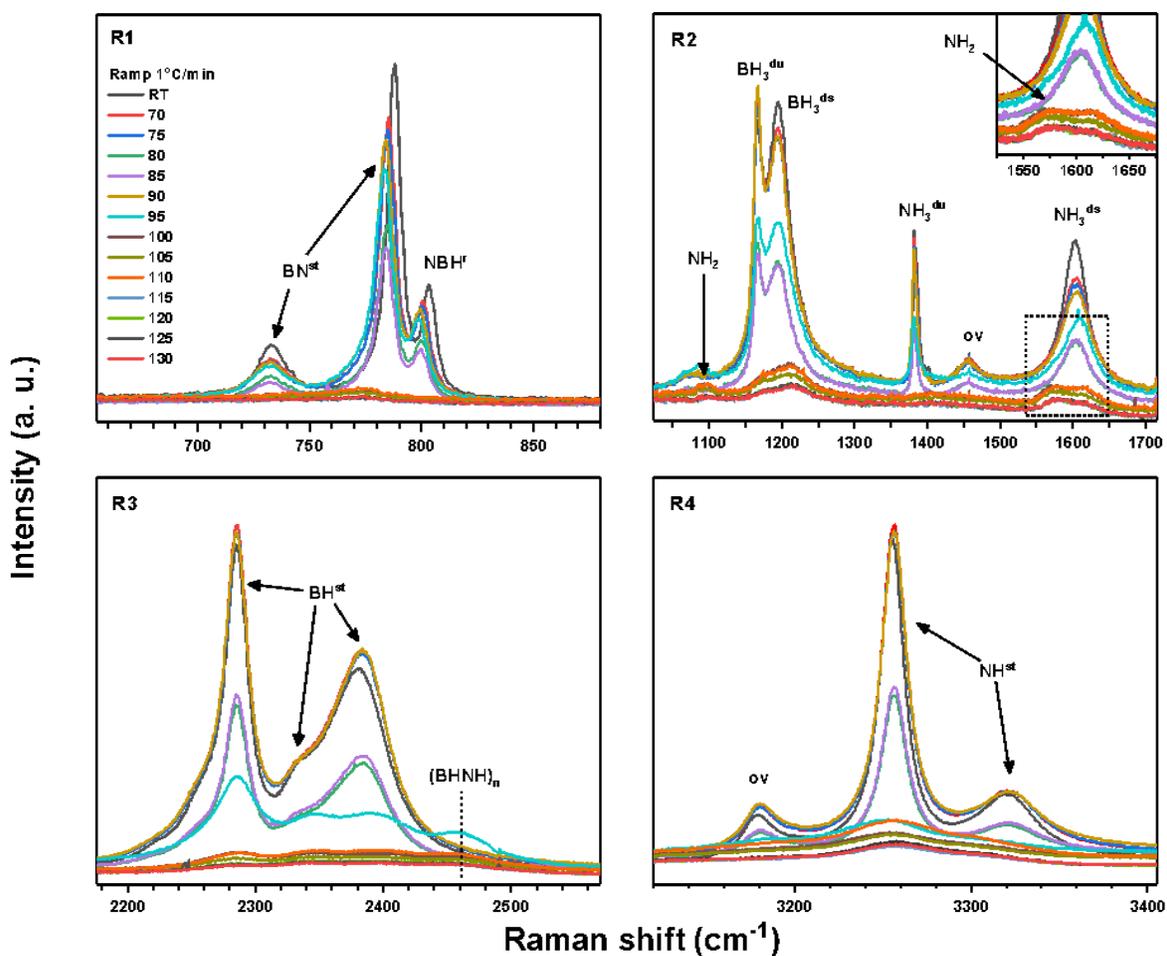
- [1] Complex Hydrides, A collection of Density Functionals studies, M. J. van Setten, ISBN/EAN 978-90-6464-254-8 (2013) [<http://hdl.handle.net/2066/45154>]
- [2] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [3] R. O. Jones and O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys. 61, 689 (1989).

- [4] DFT Based Studies on Bioactive Molecules, De Ambrish Kumar Srivastava, Neeraj Misra, Bentham Books (2021) ISBN:978-4998-37-6
- [5] Levine, I. N. Quantum Chemistry, Prentice Hall: Upper Saddle River, New Jersey, 2000.
- [6] Ceperley, D. M.; Alder, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. Phys. Rev. Lett. 1980, 45 566.
- [7] Perdew J. P., Zunger A., Self interaction to density-functional approximation for many electron systems. Phys. Rev. B Condens Matter. 1981,23, 5048.
- [8] Apostol T. M., Mathematical Analysis, Addison-Wesley: Reading, MA, 1957.
- [9] St. Amant A., Reviews in Computational Chemistry; Wiley VCH: New York, 1967, 7.
- [10] Becke A. D., Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. Phys. Rev. A Gen. Phys., 1988, 36 (6), 3098-30100. DOI:10.1103/PhysRevA.38.3098
- [11] Lee C., Yang W., Parr R. G., Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, Phys. Rev. B Condens. Matter., 1988, 37 (2), 785-789. DOI:10.1103/PhysRevB.37.785
- [12] Perdew J. P., Wang Y., Pair-distribution function and its coupling-constant average for the spin polarized electron gas. Rev. B Condens. Matter., 1992, 46 (20), 12947-12954, DOI: 10.1103/PhysRevB.46.12947
- [13] Perdew J. P., Burke K., Wang Y., Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole many electron system, Phys. Rev. B Condens. Matter., 1996, 54 (23), 16533-16539, DOI:10.1130/ PhysRevB54.16533

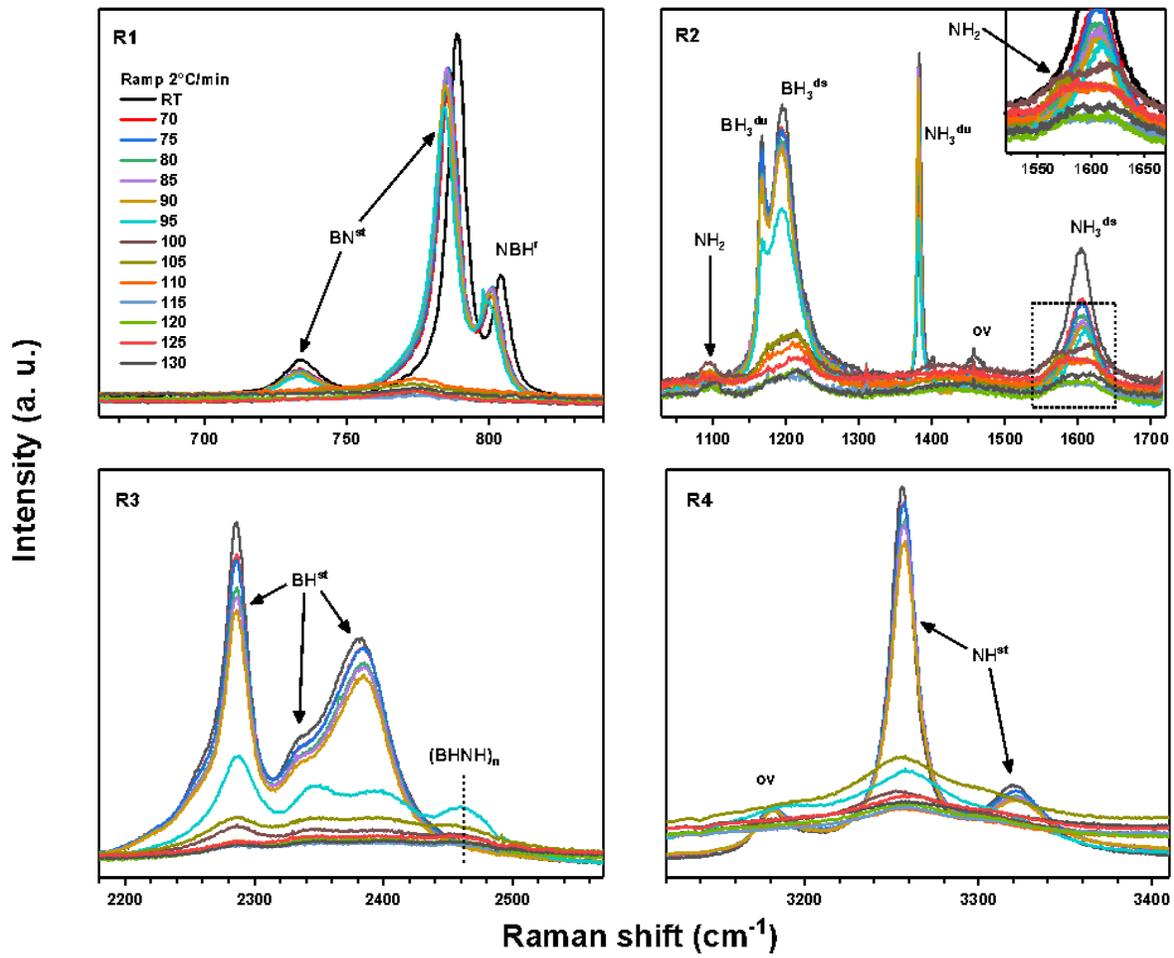
Apéndice IV: Espectros Raman con diferentes tasas de calentamiento

Resultados experimentales

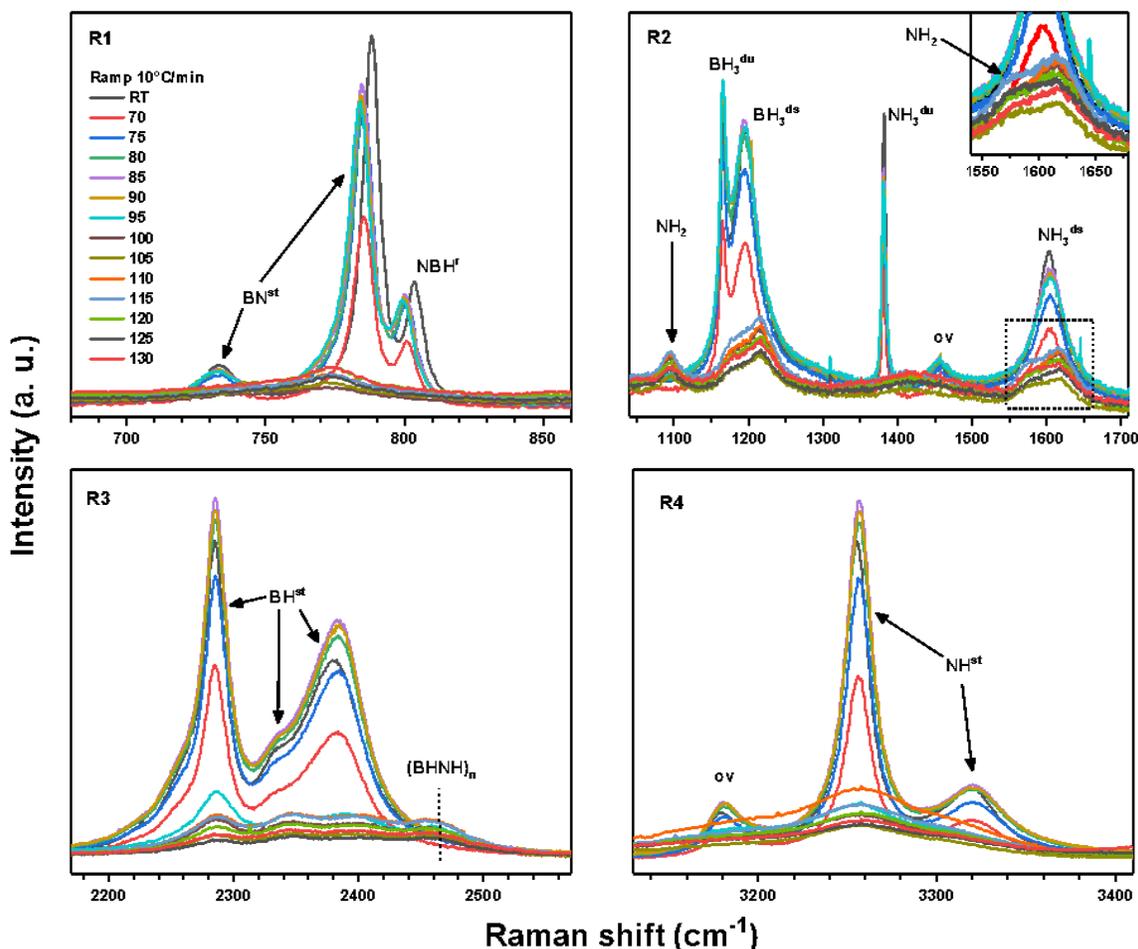
Secuencia de espectros Raman en alta resolución, en función de la temperatura, par a las cuatro regiones espectrales del AB. En el recuadro de la región dos, indicamos la banda en 1576 cm^{-1} , que corresponde a la formación de subproductos con especies NH_2 [1-3]. En la región tres, se señala la banda en 2459 cm^{-1} , la cual corresponde a la formación de $(\text{BHNH})_n$ [2].



Tasa de calentamiento $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$.



Tasa de calentamiento 2°C/min.



Tasa de calentamiento 10°C/min.

Referencias

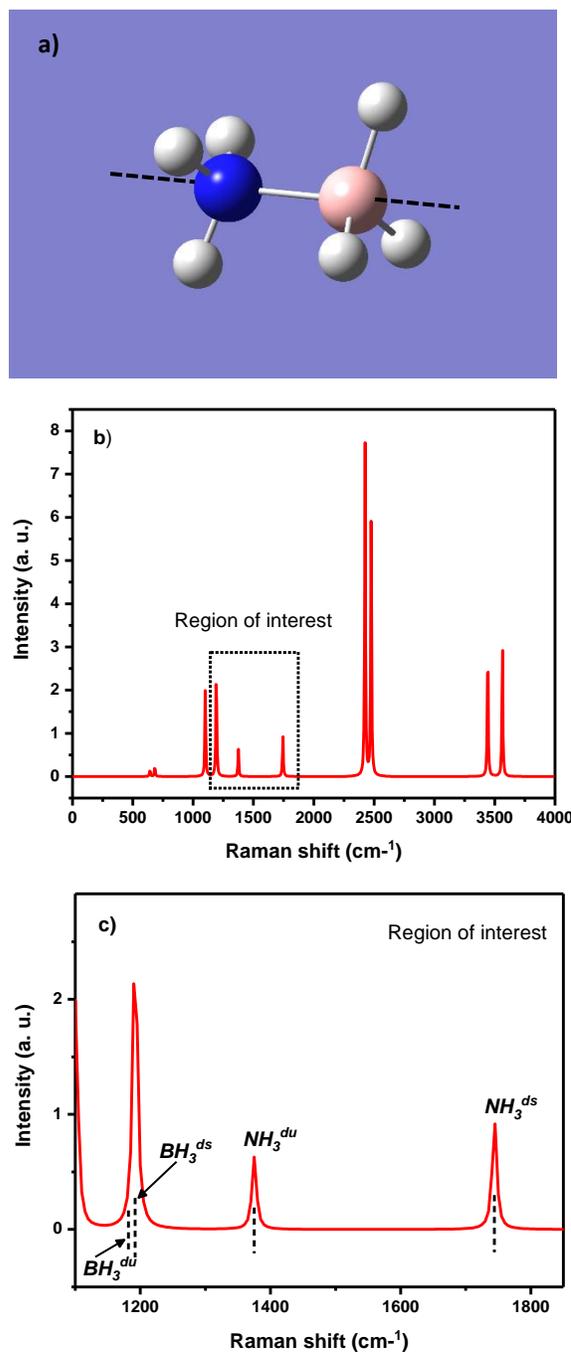
- [1] M.J. Dresser, P.A. Taylor, R.M. Wallace, W.J. Choyke, J.T. Yates, The adsorption and decomposition of NH₃ ON Si (100)—detection of the NH₂(a) species, *Surf. Sci.* 218 (1) (1989) 75–107, [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(89\)90621-3](https://doi.org/10.1016/0039-6028(89)90621-3).
- [2] R.S. Chellappa, T. Autrey, M. Somayazulu, V.V. Struzhkin, R.J. Hemley, High- Pressure Hydrogen Interactions with Polyaminoborane and Polyiminoborane, *Chem. Phys. Chem.* 11 (2010) 93–96, <https://doi.org/10.1002/cphc.200900829>.
- [3] M.J. Valero-Pedraza, V. Gascón, M.A. Carreón, F. Leardini, J.R. Ares, A. Martín, M. Sanchez-Sanchez, M.A. Bañares, Operando Raman-mass spectrometry investigation of hydrogen release by thermolysis of ammonia borane confined in mesoporous materials, *Microporous Mesoporous Mater.* 226 (2016) 454–465, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.02.013>

Apéndice V: Resultados computacionales

Cálculos de la rotación de los grupos BH_3 y NH_3

AB optimizada

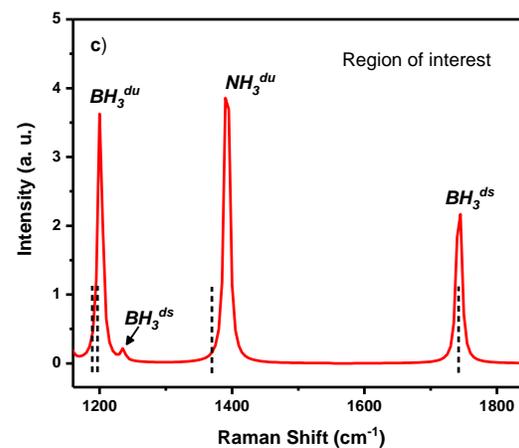
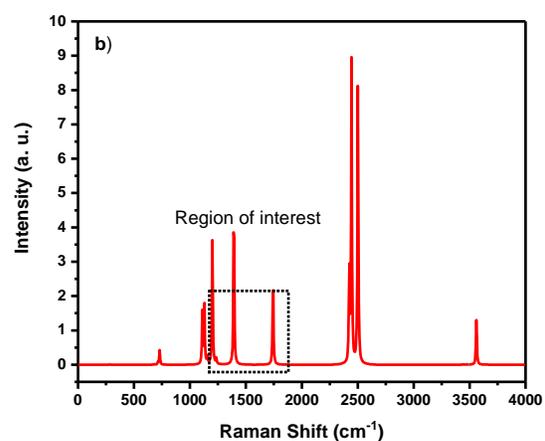
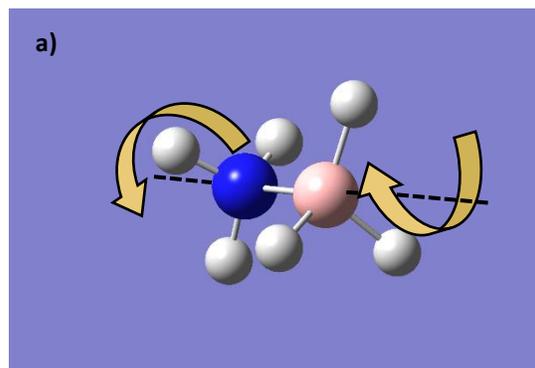
Modo #	Frecuencias (cm^{-1})	Raman Activ.
1	279	0
2	642	2.2
3	682.1	1.6
4	682.4	1.6
5	1100.4	15.4
6	1100.9	15.4
7	1189	3.3
8	1192.1	19.5
9	1192.4	19.1
10	1375	10
11	1744	8.4
12	1744	8.4
13	2425	158.3
14	2475	65.3
15	2476	65.3
16	3442	88.8
17	3563	44.9
18	3563	44.9



Las líneas punteadas indican la posición de los modos BH_3^{du} , BH_3^{ds} , NH_3^{du} y NH_3^{ds} , obtenidos de la molécula de AB, sin ninguna modificación.

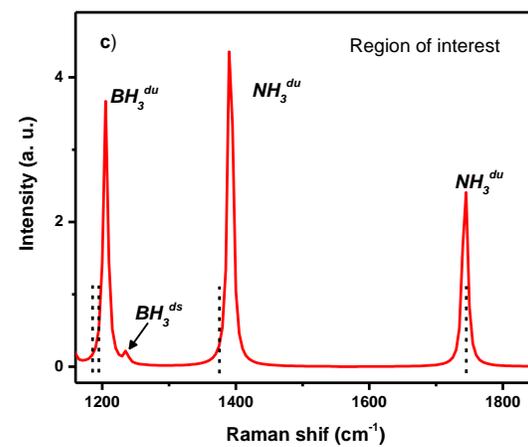
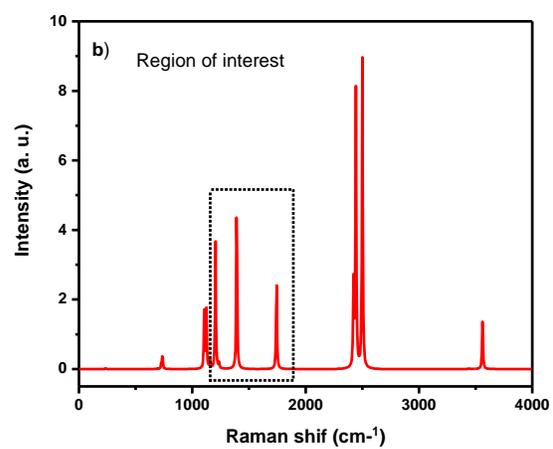
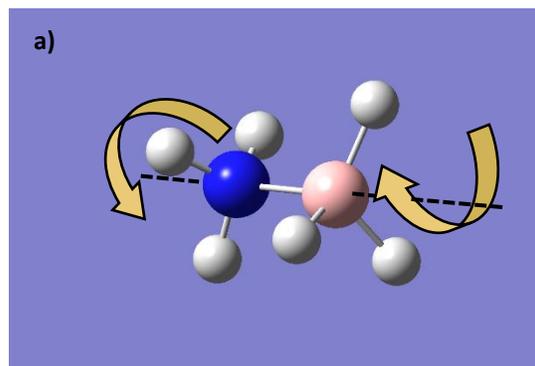
Rotación relativa 10°

Modo #	Frecuencias (cm ⁻¹)	Raman Activ.
1	285	0.0805
2	680	2.37
3	714	1.11
4	729	1.83
5	1111	5.3
6	1129	15.6
7	1155	27.2
8	1201	5
9	1235	22.6
10	1392	12.5
11	1741	8.5
12	1744	8.6
13	2423	145
14	2444	92
15	2501	53
16	3441	90
17	3559	46
18	3562	46



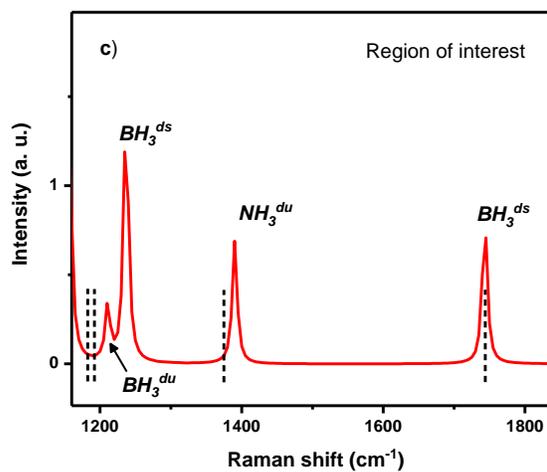
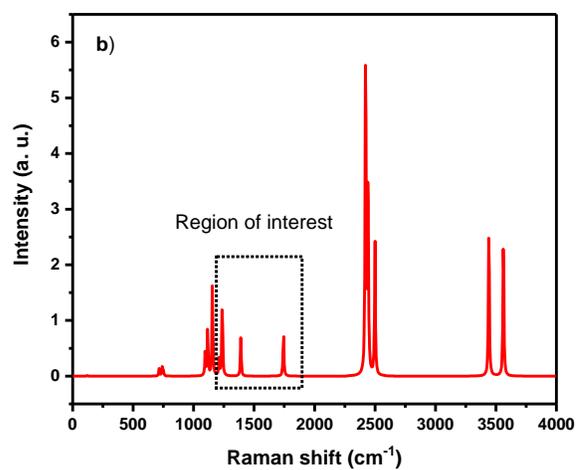
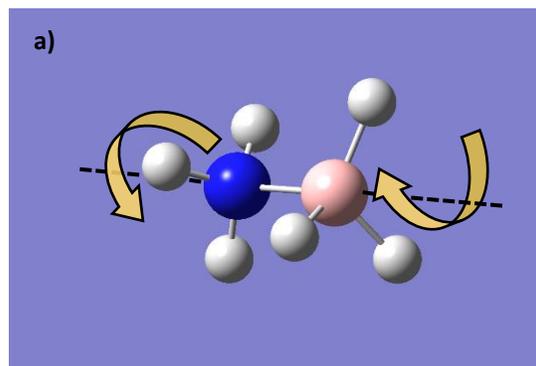
Rotación relativa 20°

Modo #	Frecuencias (cm ⁻¹)	Raman Activ
1	236	.1
2	694	2.2
3	726	1.4
4	737	1.8
5	1105	5.7
6	1124	15
7	1156	26
8	1205	5
9	1236	22
10	1391	12
11	1742	8
12	1744	8
13	2423	145
14	2443	91
15	2500	52
16	3441	87
17	3559	43
18	3562	43



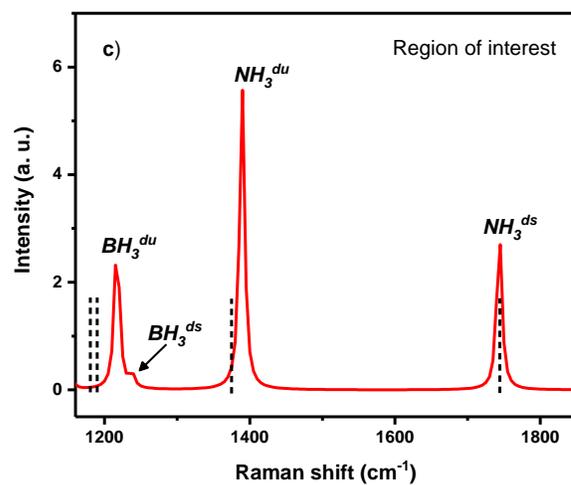
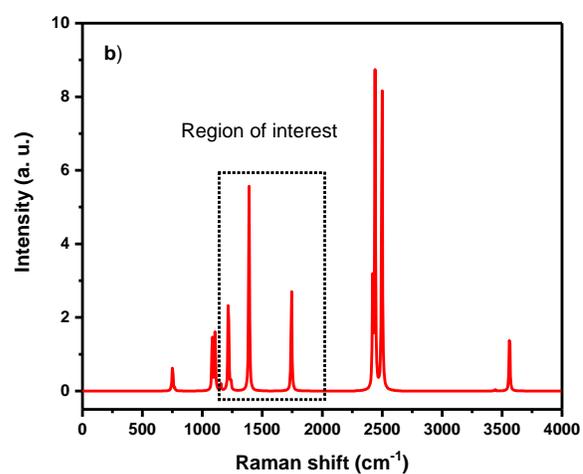
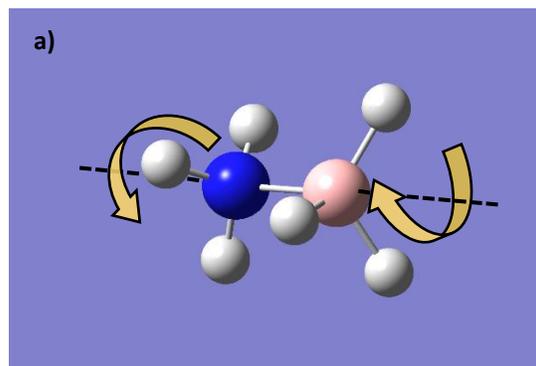
Rotation relativity 30°

Modo #	Frecuencias (cm ⁻¹)	Raman Activ.
1	119	0.15
2	715	1.98
3	740	2.38
4	749	1.29
5	1095	6.46
6	1116	13.96
7	1155	26.3
8	1210	5.03
9	1236	23.11
10	1390	11.49
11	1742	7.51
12	1744	7.7
13	2422	145.1
14	2442	89.91
15	2499	51.87
16	3441	82.98
17	3560	39.49
18	3563	40.41



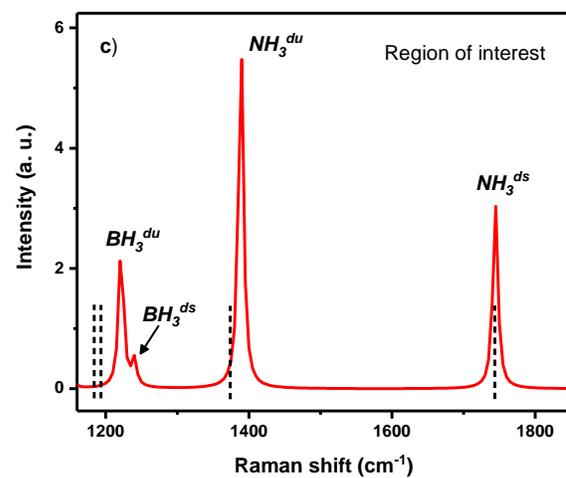
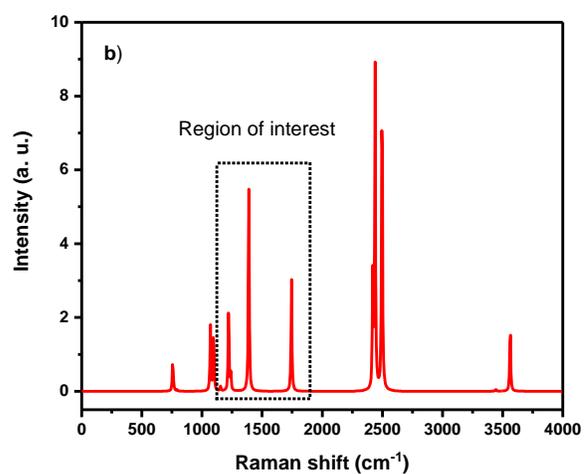
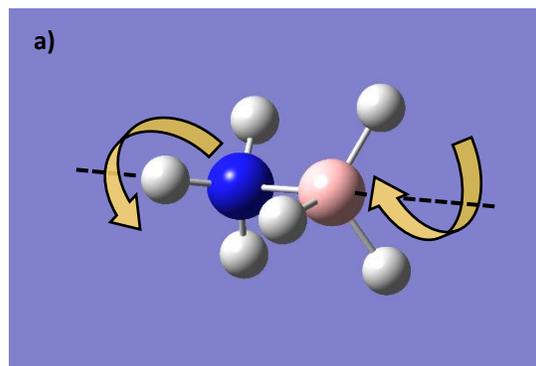
Rotación relativa 40°

Modo #	Frecuencias (cm ⁻¹)	Raman Activ.
1	-169	0.13
2	740	1.76
3	751	3.03
4	770	1
5	1083	7.1
6	1106	12.78
7	1155	26.03
8	1217	5.33
9	1238	22.98
10	1389	10.8
11	1742	6.82
12	1744	7.1
13	2420	144.88
14	2440	88.75
15	2498	50.63
16	3442	77.7
17	3561	35.14
18	3563	36.36



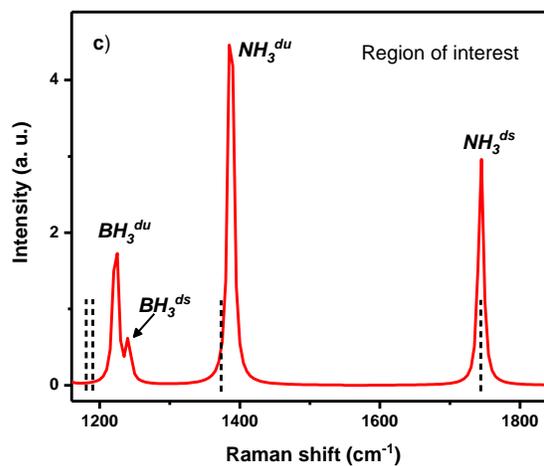
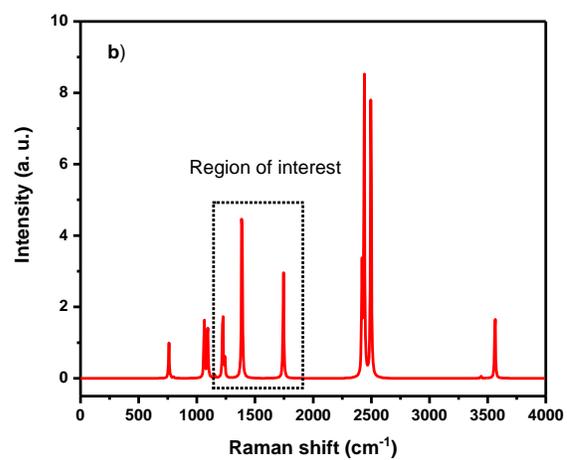
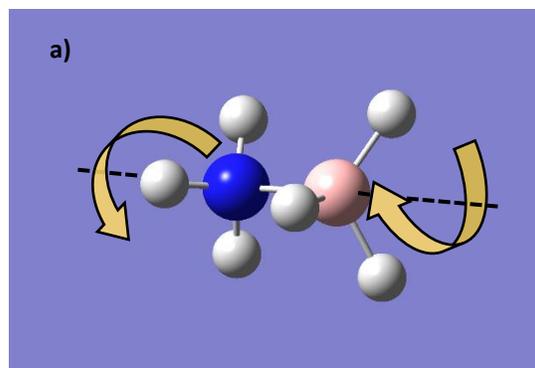
Rotación relativa 50°

Modo #	Frecuencias (cm ⁻¹)	Raman Activ.
1	-251	0.1
2	756	3.3
3	765	1.6
4	792	1
5	1070	7.6
6	1097	11.8
7	1154	26
8	1221	6.5
9	1239	22
10	1388	10
11	1743	6.4
12	1745	6.4
13	2419	144.3
14	2439	88
15	2497	49.5
16	3444	73
17	3561	31.2
18	3563	33

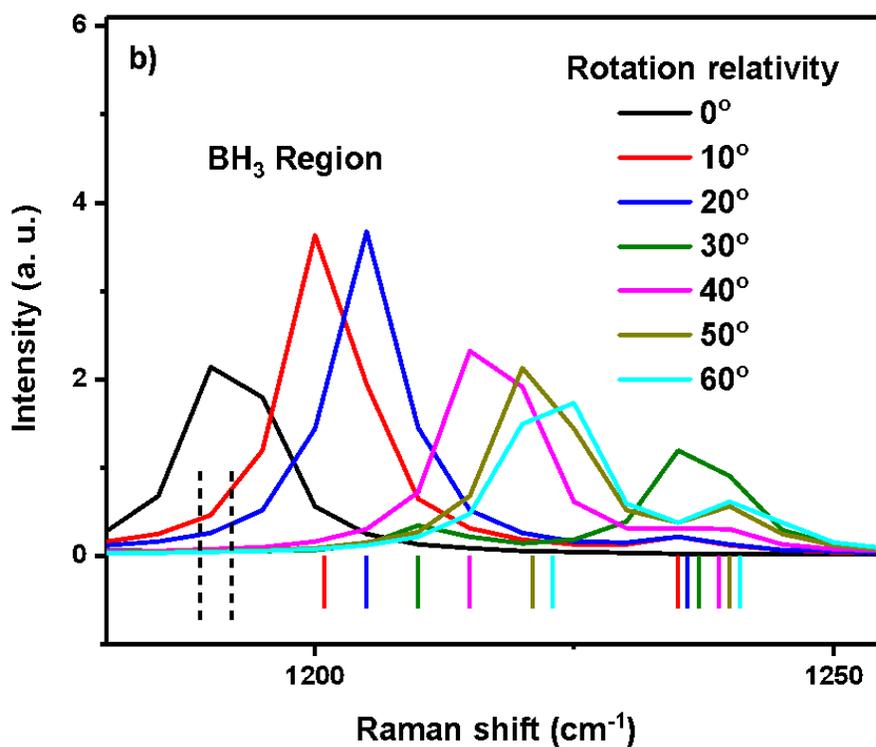
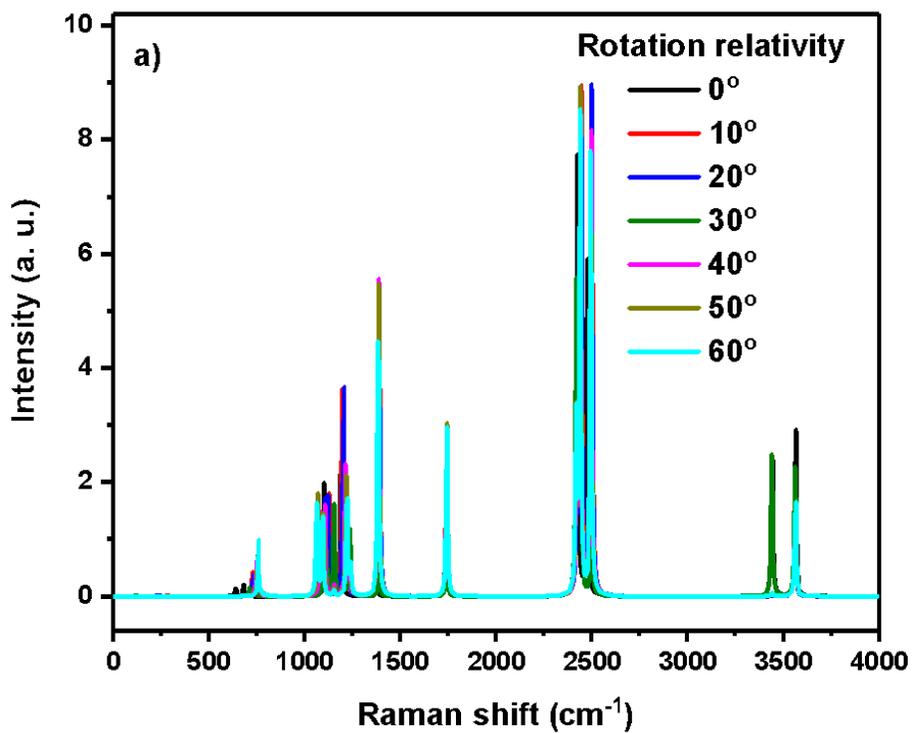


Rotación relativa 60°

Modo #	Frecuencias (cm ⁻¹)	Raman Activ
1	-282	0.02
2	759	3.6
3	775	1.2
4	800	1
5	1063	7.9
6	1092	11.3
7	1153	26
8	1222	7.3
9	1241	21.1
10	1387	10
11	1743	6.3
12	1745	6
13	2419	143.8
14	2439	88.1
15	2496	49
16	3442	71
17	3562	29.4
18	3563	31.5



(a) Espectros Raman calculados de todas las rotaciones, (b) BH₃ región y (c) NH₃ region. Con las rotaciones indicadas por colores, en las gráficas.



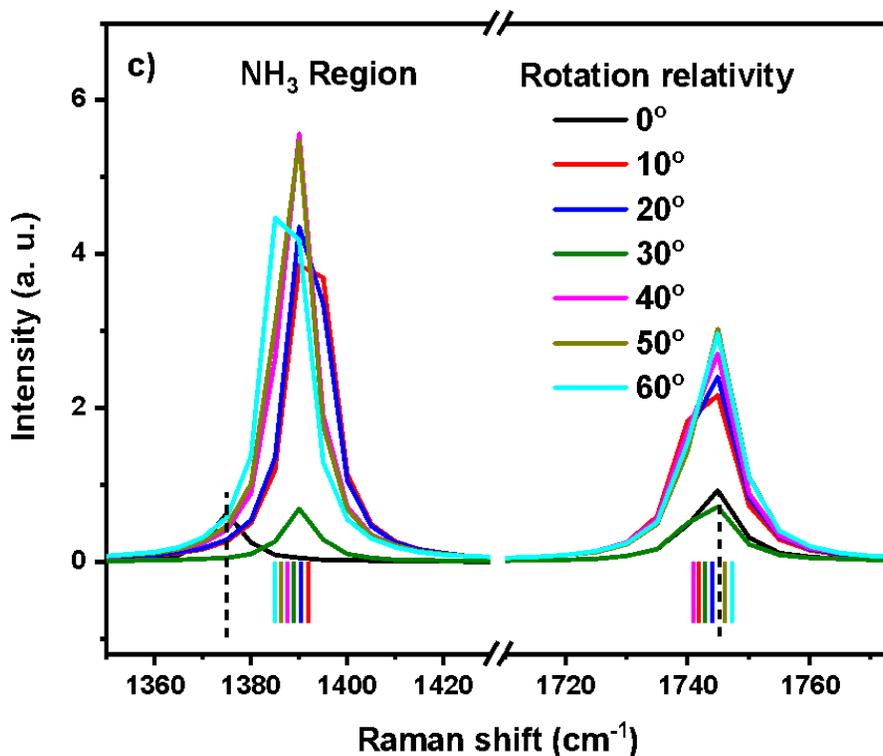


Tabla 1. Rotación relativa de los enlaces B-H y N-H, con respecto al enlace B-N. Para la región R2.

Modo	R T	95 °C	Rotation relative						
	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°
BH ₃ ^{du}	1165	1169	1189	1201	1205	1210	1217	1221	1222
BH ₃ ^{ds}	1197	1205	1192	1235	1236	1236	1238	1239	333
NH ₃ ^{du}	1381	1391	1375	1392	1391	1390	1389	1388	1387
NH ₃ ^{ds}	1602	1614	1744	1744	1742	1742	1742	1743	1743
		$\Delta\text{BH}_3=36$	3	10	31	26	21	18	21
		$\Delta\text{NH}_3=223$	369	351	351	352	353	355	356

En azul, el incremento en los valores de las bandas.

En rosa, la reducción en los valores de las bandas.

En verde, los valores que mejor se ajustan con la tendencia experimental.

Además de los valores obtenidos en los cálculos para cada modo vibracional, como criterio de proximidad al valor experimental de las bandas, consideramos la diferencia de:

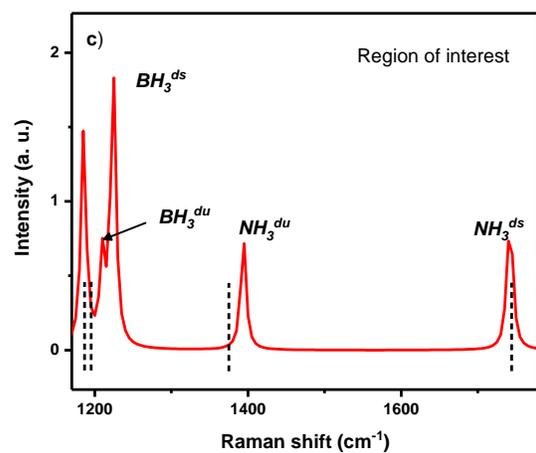
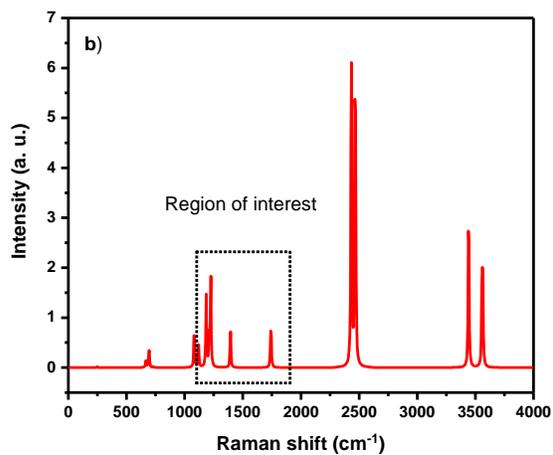
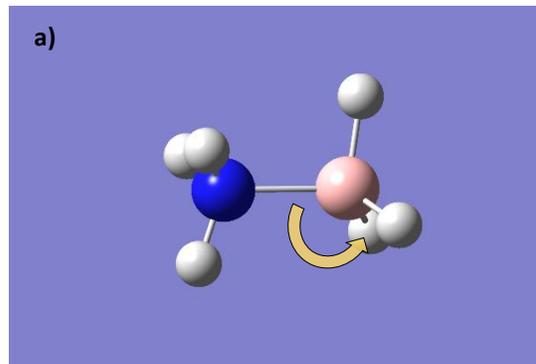
$$\text{BH}_3^{\text{du}} - \text{BH}_3^{\text{ds}} = \Delta\text{BH}_3$$

$$\text{NH}_3^{\text{du}} - \text{NH}_3^{\text{ds}} = \Delta\text{NH}_3$$

Datos de los cálculos de las modificaciones en los ángulos de BH_2 y NH_2 , de forma separada AB optimizada

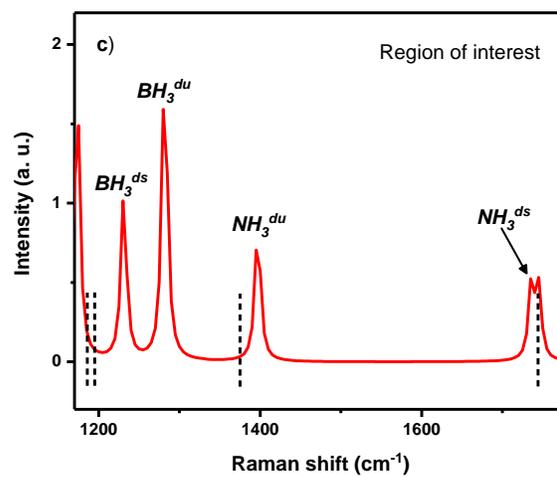
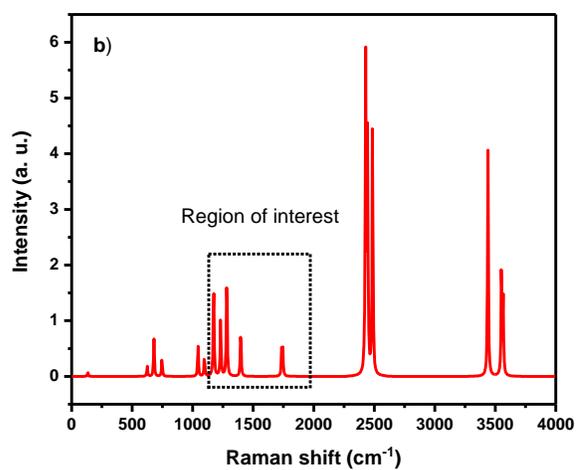
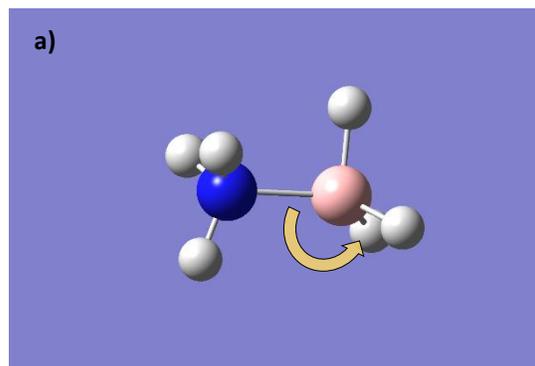
Modificación de 10° del ángulo BH_2 , con respecto al enlace BN.

Modo #	Frecuencias (cm^{-1})	Raman Activ
1	249	0.2
2	667	2.5
3	693	5.3
4	730	0.3
5	1082	12.9
6	1119	6.7
7	1185	22.4
8	1210	8.8
9	1224	29.3
10	1393	12.5
11	1739	8.7
12	1744	8.4
13	2433	148.6
14	2464	76
15	2469	80.1
16	3442	95.7
17	3557	52.3
18	3564	41.7



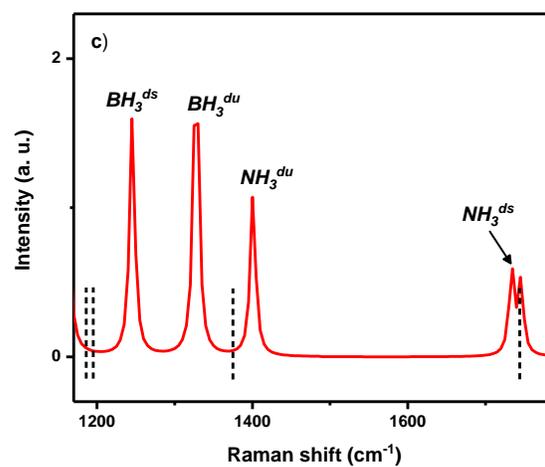
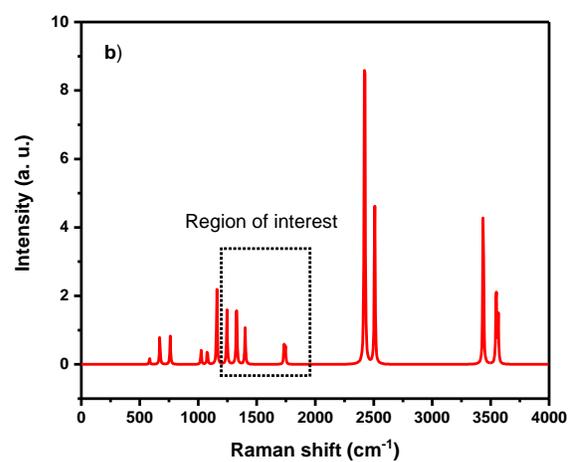
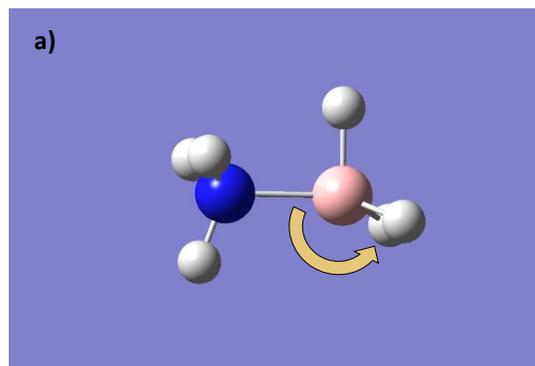
Modificación de 20° del ángulo BH_2 ,
con respecto al enlace BN .

Modo #	Frecuencias (cm ⁻¹)	Raman Activ.
1	133	0.9
2	624	2.5
3	680	9.5
4	746	4.7
5	1044	8.5
6	1096	5.7
7	1173	28.3
8	1230	16.8
9	1281	31
10	1397	14.7
11	1736	8.9
12	1744	8
13	2428	130.8
14	2445	89.1
15	2486	102.5
16	3439	111.3
17	3551	61.9
18	3565	37.4



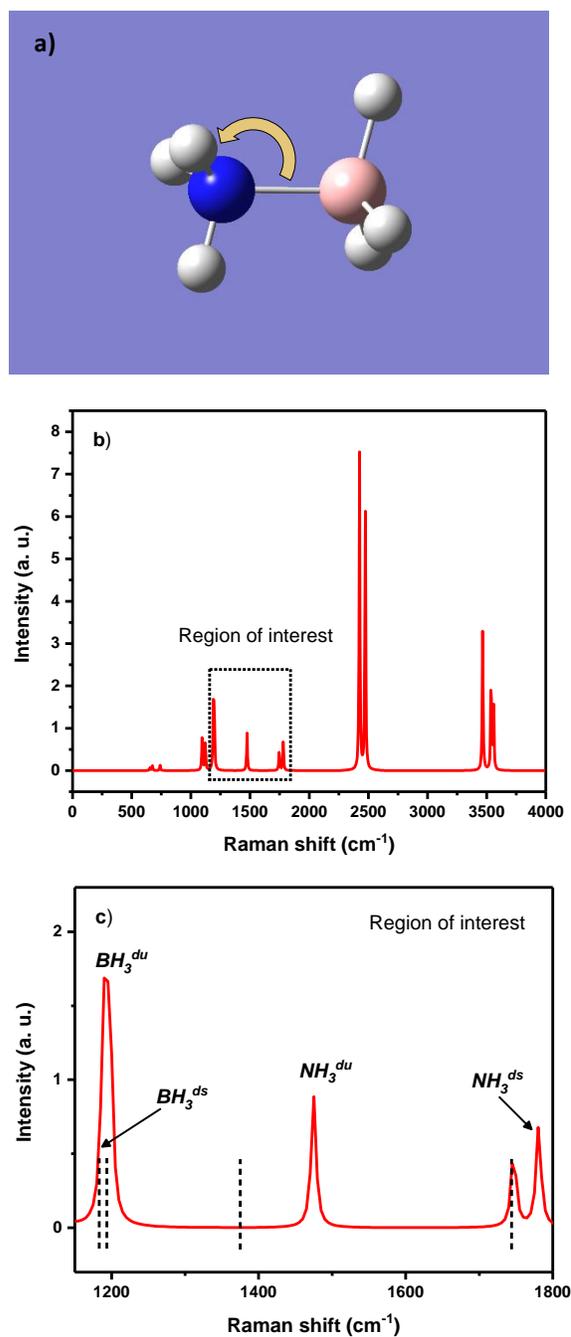
Modificación de 30° del ángulo BH_2 ,
con respecto al enlace BN .

Modo #	Frecuencias (cm ⁻¹)	Raman Activ.
1	-158	1.5
2	583	2.3
3	671	10.7
4	760	10.9
5	1024	5.8
6	1077	6.5
7	1159	31.9
8	1245	23.2
9	1327	32
10	1400	16.6
11	1733	9.4
12	1745	7.8
13	2420	131.1
14	2425	100
15	2508	102.5
16	3436	127.5
17	3547	69.4
18	3565	31.1



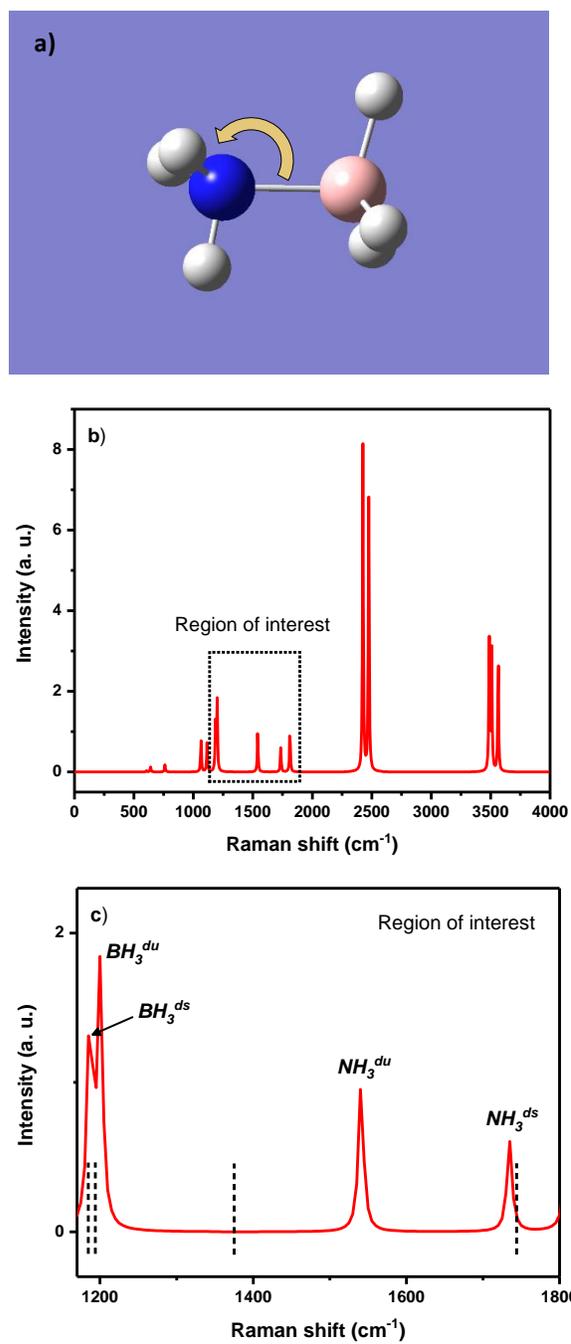
Modificación de 10° del ángulo NH₂,
con respecto al enlace BN.

Modo #	Frecuencias (cm ⁻¹)	Raman Activ.
1	146	0
2	654	0.9
3	674	1.6
4	739	1.7
5	1094	11.9
6	1121	11.2
7	1189	21.4
8	1196	21.1
9	1199	3.4
10	1474	15
11	1747	9.5
12	1780	12.6
13	2425	159.7
14	2473	67.2
15	2474	70.2
16	3466	101.6
17	3537	67
18	3557	53.5



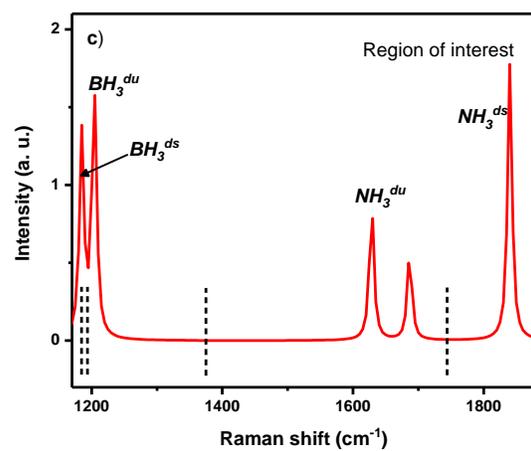
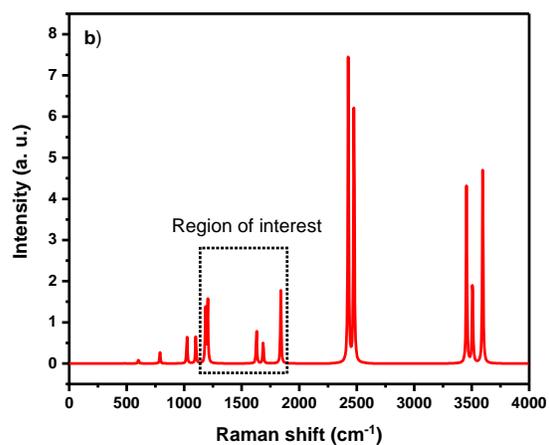
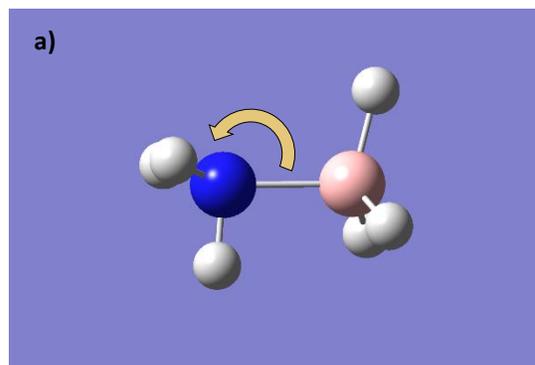
Modificación de 20° del ángulo NH_2 ,
con respecto al enlace BN .

Modo #	Frecuencias (cm^{-1})	Raman Activ.
1	-270	0
2	606	0.4
3	639	1.5
4	760	2.4
5	1064	11
6	1114	10.2
7	1186	20.6
8	1199	9.1
9	1200	15.6
10	1540	15.4
11	1734	9.8
12	1812	18.4
13	2425	162.2
14	2473	68.3
15	2476	73.6
16	3488	97.6
17	3508	85
18	3563	76.6

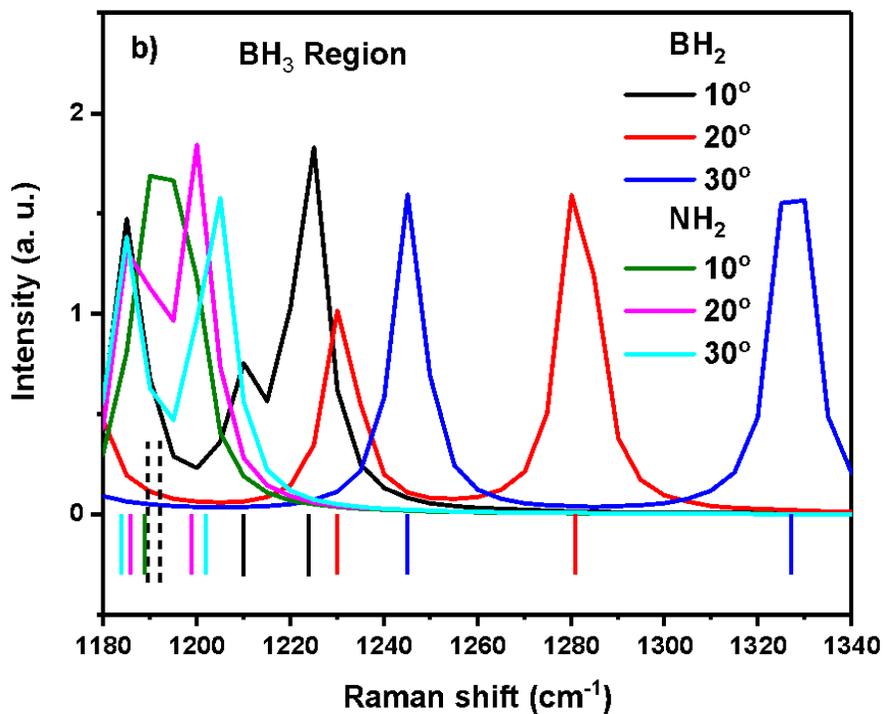
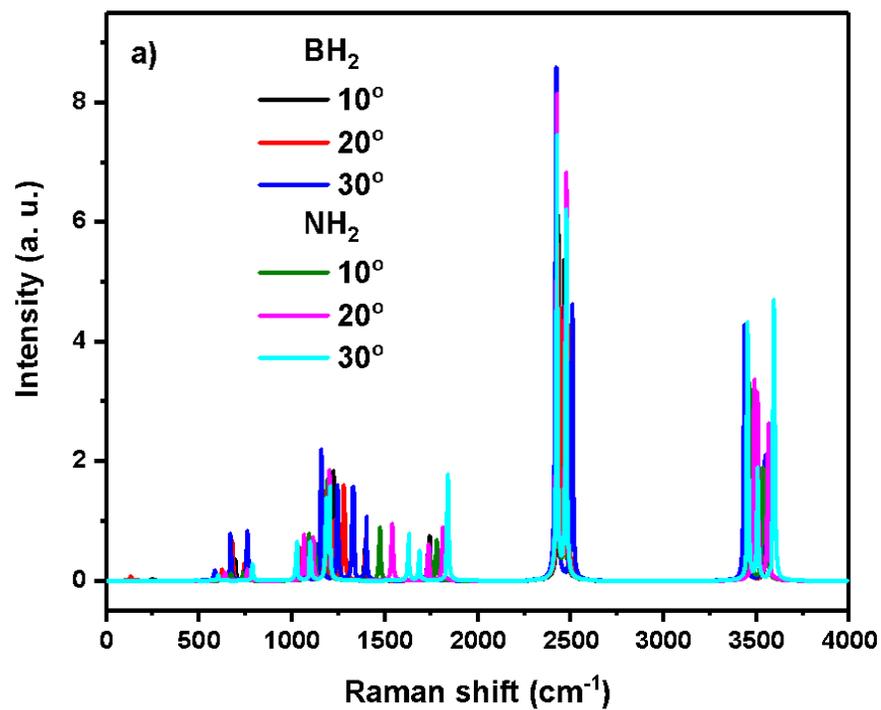


Modificación de 30° del ángulo NH_2 ,
con respecto al enlace BN.

Modo #	Frecuencias (cm^{-1})	Raman Activ.
1	-522	0
2	482	0
3	602	1.3
4	789	3.8
5	1023	9.7
6	1100	9.7
7	1184	19.2
8	1202	6.9
9	1204	17.9
10	1628	14.4
11	1686	9.5
12	1840	30.3
13	2426	165.8
14	2474	69.5
15	2477	78.1
16	3455	110
17	3507	64.7
18	3596	136.1



(a) Espectros Raman calculados de todas las rotaciones, (b) BH₃ región y (c) NH₃ región. Con las rotaciones indicadas por colores, en las gráficas.



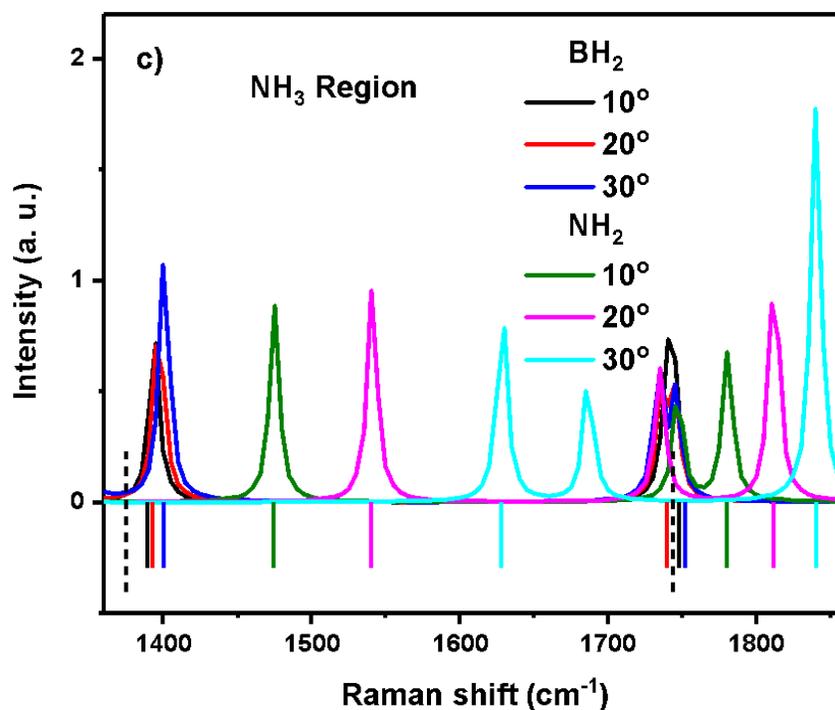


Tabla 2. Modificaciones de los ángulos con respecto al enlace B-N, para dos enlaces B-H y N-H, de forma separada. Para la región R2.

Modo	R T	95 °C	0°	10°	20°	30°	10°	20°	30°
		(cm ⁻¹)		BH2	BH2	BH2	NH2	NH2	NH2
BH ₃ ^{du}	1165	1169	1189	1210	1230	1245	1199	1199	1202
BH ₃ ^{ds}	1197	1205	1192	1224	1281	1327	1189	1186	1184
NH ₃ ^{du}	1381	1391	1375	1393	1397	1400	1474	1540	1628
h	1602	1614	1744	1744	1744	1745	1780	1812	1840
		Δ BH ₃ =36	3	14	51	82	10	1	18
		Δ NH ₃ =223	369	351	348	345	296	272	212

En azul, el incremento en los valores de las bandas.

En rosa, la disminución de los valores de las bandas.

En café, el intercambio en la aparición de los modos *du* y *ds*.

En verde, los datos que mejor se ajustan con los experimentales.

Además de los valores obtenidos en los cálculos para cada modo vibracional, como criterio de proximidad al valor experimental de las bandas, consideramos la diferencia de:

$$BH_3^{du} - BH_3^{ds} = \Delta BH_3$$

$$NH_3^{du} - NH_3^{ds} = \Delta NH_3$$