



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
UNIDAD MORELIA DEL INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN
MATERIALES

**MEZCLAS DE ALANATOS Y BOROHIDRUROS CON SALES DE
METALES DE TRANSICIÓN PARA ALMACENAMIENTO DE
HIDRÓGENO**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA

M.C. JUAN ROGELIO TENA GARCÍA

TUTOR PRINCIPAL

DRA. KARINA SUÁREZ ALCÁNTARA

UNIDAD MORELIA DEL INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

DR. GERARDO ANTONIO ROSAS TREJO

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES

UMSNH

DR. JOSÉ GERARDO CABAÑAS MORENO

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

MORELIA, MICH. (SEPTIEMBRE) 2022



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.

*Dedicado a
mi familia*

Agradecimientos

- Un agradecimiento al CONACyT por la beca recibida para la culminación del presente trabajo de tesis. No. CVU: 745069
- UNAM-DGAPA PAPPIT: IN202719 Estudio sistemático de alanatos de metales de transición: síntesis y caracterización.
- CONACyT-Infraestructura 2019: 299885 “Escalamiento del laboratorio especializado en el desarrollo de materiales y sistemas almacenadores de hidrógeno”. por el equipo DSC SETARAM[®] SENSYS EVO y las cámaras de guantes Vigor[®] utilizados durante el desarrollo del trabajo presentado a continuación.
- CONACyT, proyecto Ciencia Básica 251347, “Alanatos convencionales y no convencionales para almacenamiento de hidrógeno” por el molino criogénico Retsch[®] e infraestructura utilizada durante el desarrollo del trabajo presentado a continuación.
- Dr. Orlando Hernández Cristóbal responsable del Laboratorio de Microscopía de la ENES Morelia (LAMIC) por la obtención de las imágenes de MEB, los mapeos elementales y los análisis EDS presentados en esta tesis, así como su valiosa discusión sobre los mismos.

Publicaciones, congresos y simposios

A continuación, se enlistan las publicaciones, congresos y conferencias en los cuales se participó con resultados derivados del presente trabajo de tesis:

■ *Artículos Publicados*

1. Juan Rogelio Tena-García, M. Osorio-García, K. Suárez-Alcántara. **LiBH₄-VCl₃ and LiAlH₄-VCl₃ mixtures prepared in soft milling conditions for hydrogen release at low temperature.** *International Journal of Hydrogen Energy (Impact factor: 7.139)* 47.65 (2022). págs. 28046-28060. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.06.126>.
2. Juan Rogelio Tena-García, Alejandro Casillas-Ramírez, Ricardo Guerrero-Ortiz, David Ricardo Poiré de la Cruz, Karina Suárez Alcántara. **LiAlH₄-ZrCl₄ mixtures for hydrogen release at near room temperature.** *International Journal of Hydrogen Energy (Impact factor: 7.139)* 47.70 (2022), págs. 30234-30247. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.02.028>.
3. J. R. Tena-García, A. Casillas-Ramírez, y K. Suárez-Alcántara. **Hydrogen release from LiAlH₄/FeCl₂ and LiBH₄/FeCl₂ mixtures prepared in cryogenic conditions.** *International Journal of Hydrogen Energy (Impact factor: 7.139)* 46.79 (2021), págs. 39262-39272. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.138>.
4. Karina Suárez-Alcántara y Juan Rogelio Tena García. **Metal Borohydrides beyond Groups I and II: A Review.** *Materials (Impact factor: 3.748)* 14.10 (2021), pág. 2561. <https://doi.org/10.3390/ma14102561>.
5. J. R. Tena García, R. D. Poiré de la Cruz y K. Suárez Alcántara. **On the dehydrogenation of LiAlH₄ enhanced by Ti salts and cryogenic ball-milling.** *International Journal of Hydrogen Energy (Impact factor: 7.139)* 45.38 (2020), págs. 19431-19439. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.083>.
6. Guerrero-Ortiz, R., Tena-García, J. R., Flores-Jacobo, A., y Suárez-Alcántara, K. **From the can to the tank: NaAlH₄ from recycled aluminum.** *International Journal of Hydrogen Energy (Impact factor: 7.139)*, 44.36 (2019), pág. 20183-20190. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.033>.

7. Karina Suárez-Alcántara, Juan Rogelio Tena-García y Ricardo Guerrero-Ortiz. **Alanates, a Comprehensive Review**. *Materials (Impact factor: 3.748)* 12.17 (2019), pág. 2724. <https://doi.org/10.3390/ma12172724>.
8. Carrillo-Bucio, J. L., Tena-García, J. R., Armenta-García, E. P., Hernández-Silva, O., Cabañas-Moreno, J. G., y Suárez-Alcántara, K. (2018). **Low-cost Sieverts-type apparatus for the study of hydriding/dehydriding reactions**. *HardwareX*, 4, e00036. <https://doi.org/10.1016/j.ohx.2018.e00036>.

■ *Congresos*

1. Juan Rogelio Tena García, Karina Suárez Alcántara, Ricardo Guerrero Ortiz. **Advances in alanates as materials for hydrogen storage**. *XXVIII International Materials Research Congress*. 18-22 August 2019, Cancún, México. **(Poster)**
2. Juan Rogelio Tena García, Karina Suárez Alcántara. **Lowering of dehydrogenation temperature of NaAl₄ by using ZrCl₄ and TiCl₄**. *XVIII International Congress of the Mexican Hydrogen Society*. Morelia, Mich., October 1-4, 2019. **(Oral presentation)**
3. Juan Rogelio Tena García, Karina Suárez Alcántara. **Zr(AlH₄)₄ as low-temperature hydrogen storage material**. *XVIII International Congress of the Mexican Hydrogen Society*. Morelia, Mich., October 1-4, 2019. **(Oral presentation)**
4. Juan Rogelio Tena García, Alejandro Casillas Ramírez, Karina Suárez Alcántara. **On the reactions between LiAlH₄ and LiBH₄ with FeCl₂ by their mixing in cryogenic conditions**. *The XXI International Congress of the Mexican Hydrogen Society (Online)*. September 20-24th, 2021. **(Oral presentation)**

■ *Simposios*

1. **Advances in alanates as materials for hydrogen storage**. *7º Simposio de Estudiantes y 5º Reunión Anual del Capítulo Estudiantil IIM-SMM*. IIM UNAM Ciudad Universitaria, Cd. de México, abril 10-12, 2019. **(Primer lugar en la modalidad de presentación oral)**.

Resumen

El LiAlH_4 y el LiBH_4 son dos hidruros complejos de gran interés para el almacenamiento de hidrógeno. Estos materiales poseen una alta capacidad gravimétrica que les permite almacenar grandes cantidades de hidrógeno. Sin embargo, las altas temperaturas de funcionamiento dificultan la implementación práctica del LiAlH_4 y LiBH_4 como materiales almacenadores de hidrógeno. En esta tesis se presenta un estudio amplio de la preparación de mezclas a partir de LiAlH_4 o LiBH_4 , basada en el uso sales de metales de transición y de la molienda mecánica criogénica ($-196\text{ }^\circ\text{C}$). Con base en una extensa investigación bibliográfica, se evaluó la posible formación de mezclas reactivas o nuevos alanos y borohidruros de metales de transición. Las mezclas obtenidas fueron caracterizadas mediante DPT, DRX, FT-IR, MEB y DSC. Se estudiaron las propiedades de deshidrogenación de los polvos producidos, los cuales registraron una baja temperatura de descomposición. El inicio de la liberación de hidrógeno de las muestras se registró entre $35\text{ }^\circ\text{C}$ y $100\text{ }^\circ\text{C}$, dependiendo de la composición. Los tiempos y frecuencia de molienda óptimos se localizaron entre 10 y 30 minutos con una frecuencia de agitación de entre 15-25 Hz. Se confirmó un cambio en la ruta de deshidrogenación de los materiales comparado con el LiAlH_4 y el LiBH_4 puros. La formación de LiCl o LiF fungió como la fuerza impulsora (*driving force*) de la reacción de deshidrogenación. Se identificó que la conformación de compuestos intermetálicos, Al_xM_y para las mezclas base LiAlH_4 y boruros M_xB_y para las mezclas base LiBH_4 , actuaron como un fenómeno acelerador de la liberación de hidrógeno. En general, el uso de sales de metales de transición y de la molienda mecánica criogénica tuvieron un impacto positivo en la producción de mezclas con baja temperatura de deshidrogenación.

Abstract

LiAlH₄ and LiBH₄ are two complex hydrides of great interest for hydrogen storage. These materials have a high gravimetric capacity that allows them to store large amounts of hydrogen. However, high operating temperatures make it difficult to implement LiAlH₄ and LiBH₄ as hydrogen storage materials. This thesis presents a comprehensive study of the preparation of LiAlH₄ or LiBH₄ mixtures, based on the use of transition metal salts and cryogenic mechanical milling (-196 °C). Based on extensive bibliographical research, the possible formation of reactive mixtures or new alanates and borohydrides of transition metals was evaluated. The mixtures obtained were characterized by TPD, XRD, FT-IR, SEM and DSC. The dehydrogenation properties of the powders produced were studied, which recorded a low decomposition temperature. The start of hydrogen release from the samples was recorded between 35 °C to 100 °C, depending on the composition. The optimal milling times and frequency were located between 10 and 30 minutes, with an agitation frequency between 15-25 Hz. A change in the route of dehydrogenation of materials was confirmed compared to the pure LiAlH₄ and LiBH₄. The formation of LiCl or LiF served as the driving force of the dehydrogenation reaction. It was identified that the conformation of intermetallic compounds, Al_xM_y for base mixtures LiAlH₄ and borides M_xB_y for base mixtures LiBH₄, acted as an accelerator of the release of hydrogen. In general, the use of transition metal salts and cryogenic mechanical grinding had a positive impact on the production of mixtures with low dehydrogenation temperature.

Índice de contenido

Resumen

Abstract

Acrónimos, abreviaturas y símbolos	I
Índice de figuras	II
Índice de tablas	VI
1 Introducción	1
2 Antecedentes	4
2.1 Almacenamiento de hidrógeno	5
2.2 Almacenamiento de hidrógeno en estado sólido	6
2.3 Alanatos y borohidruros para almacenamiento de hidrógeno	9
2.3.1 Alanatos	9
2.3.2 Borohidruros	11
2.4 Procedimientos de síntesis de alanatos y borohidruros	13
2.4.1 Síntesis en solventes orgánicos	14
2.4.2 Molienda mecánica	14
2.5 Mezclas reactivas	16
2.5.1 Mezclas reactivas de LiAlH_4	16
2.5.2 Mezclas reactivas de LiBH_4	17
2.6 Síntesis de hidruros complejos por molienda mecánica	18
2.6.1 Correlación entre la electronegatividad del catión metálico y la estabilidad de los hidruros complejos	19
2.6.2 Alanatos y borohidruros de metales de transición	22
3 Objetivos	30
4 Justificación	31
5 Experimentación	33
5.1 Acondicionamiento y preparación de materiales	33
5.1.1 Molienda mecánica	34
5.2 Desorción programada por temperatura	35
5.3 Caracterización estructural y composicional	36
5.3.1 Difracción de rayos X	36
5.3.2 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier	36

5.3.3	Microscopía electrónica de barrido	37
5.3.4	Calorimetría diferencial de barrido	37
6	Resultados: Mezclas a partir de LiAlH₄	38
6.1	LiAlH ₄ /TiX _n (X=H, n=2; X=F, n=3; X=Cl, n=4)	39
6.1.1	LiAlH ₄ /TiH ₂	39
6.1.2	LiAlH ₄ /TiF ₃	44
6.1.3	LiAlH ₄ /TiCl ₄	50
6.2	LiAlH ₄ /ZrCl ₄	56
6.3	LiAlH ₄ /VCl ₃	68
6.4	LiAlH ₄ /FeCl ₂	78
6.5	LiAlH ₄ /ZnCl ₂	89
6.5.1	2LiAlH ₄ /ZnCl ₂	89
6.5.2	5LiAlH ₄ /2ZnCl ₂	94
7	Discusión: Mezclas a partir de LiAlH₄	100
7.1	Efecto de la adición de sales de metales de transición.	100
7.2	Ruta de deshidrogenación.	100
7.3	Efecto de las condiciones de molienda.	103
8	Resultados: Mezclas a partir de LiBH₄	106
8.1	LiBH ₄ /VCl ₃	106
8.2	LiBH ₄ /FeCl ₂	119
8.3	LiBH ₄ /ZnCl ₂	130
8.3.1	5LiBH ₄ /2ZnCl ₂	130
9	Mezclas a partir de LiBH₄: Discusión.	138
9.1	Efecto de la adición de sales de metales de transición y ruta de deshidrogenación.	138
9.2	Efecto de las condiciones de molienda.	140
10	Conclusiones	144
11	Anexos	147
11.1	Tarjetas cristalográficas utilizadas para la identificación de fases	147
11.2	Caracterización MEB-DCS del LiAlH ₄ y LiBH ₄ puros	148
11.3	Trabajos publicados	149
	Referencias	152

Acrónimos, abreviaturas y símbolos

χ_P Electronegatividad de Pauling.

x Fracción molar.

ΔH_f^0 Entalpía de formación.

ΔH_d Entalpía de descomposición.

ΔS_d Entropía de descomposición.

AAS Atomic Absorption Spectroscopy.

DFT Density Functional Theory.

DOE Departament of energy.

DPT Desorción Programada por Temperatura.

DRX Difracción de Rayos X.

DSC Differential Scanning Calorimetry.

EDS Energy-dispersive X-ray analysis.

FT-IR Fourier Transform infrared spectroscopy.

GC-MS Gas Chromatography-Mass Spectrometry.

MEB Microscopía Electrónica de Barrido.

MOF's Metal-organic frameworks.

P_{eq} Presión de equilibrio.

PCI Poder calorífico inferior.

PCS Poder calorífico superior.

PEM Proton Exchange Membrane.

PND Powder Neutron Diffraction.

RHC's Reactive Hydride Composites.

RMN Resonancia Magnética Nuclear.

SR-PXD In-situ Synchrotron Radiation Powder X-ray Diffraction.

STEM Scanning transmission electron microscopy.

T_d Temperatura de descomposición.

T_g Temperatura de transición vítrea.

TGA Thermal Gravimetric Analysis.

XPS X-ray photoelectron spectroscopy.

Índice de figuras

2.1	Representación de las estructuras cristalinas del LiAlH_4 y Li_3AlH_6 y sus patrones de difracción calculados ($\lambda=\text{Cu}_{k\alpha 1}$). Las esferas verdes representan átomos de Li, las esferas azules átomos de Al rodeados de un tetraedro de átomos de H (Esferas rosas)]. ¹⁹	10
2.2	Representación de las estructuras cristalinas del LiBH_4 y sus patrones de difracción calculados ($\lambda=\text{Cu}_{k\alpha}$. Las esferas verdes representan átomos de Li, las esferas azules átomos de B rodeados de un tetraedro de átomos de H (Esferas rosas)] ⁴³	13
2.3	Principales conceptos de la molienda mecánica ¹⁹	15
2.4	Correlación entra la electronegatividad del catión $[\chi_P]$ y la temperatura de deshidrogenación [K] en alانات.	21
2.5	Correlación entra la electronegatividad del catión $[\chi_P]$ y la temperatura de deshidrogenación [K] en borohidruros ²⁰	21
2.6	"Tabla periódica"de alانات individuales reportados experimentalmente que muestran el contenido de hidrógeno en % en peso y la temperatura de descomposición (o rango). ¹⁹	22
2.7	"Tabla periódica"de borohidruros individuales reportados experimentalmente que muestran el contenido de hidrógeno en % en peso y la temperatura de descomposición (o rango). ²⁰	25
2.8	"Tabla periódica"de borohidruros de dobles cationes reportados experimentalmente de metales de transición, grupo principal, lantánidos y actínidos. ²⁰	26
5.1	Esquema de la secuencia de pasos en el desarrollo experimental.	33
6.1	Curvas de deshidrogenación de las muestras $\text{LiAlH}_4/\text{TiH}_2$	40
6.2	Difracción de rayos X de las muestras $\text{LiAlH}_4/\text{TiH}_2$ molidas.	41
6.3	FT-IR de las muestras $\text{LiAlH}_4/\text{TiH}_2$ molidas.	42
6.4	Difracción de rayos X de las muestras $\text{LiAlH}_4/\text{TiH}_2$ deshidrogenadas.	43
6.5	FT-IR de las muestras $\text{LiAlH}_4/\text{TiH}_2$ deshidrogenadas.	43
6.6	Curvas de deshidrogenación de las muestras $\text{LiAlH}_4/\text{TiF}_3$	44
6.7	Difracción de rayos X de las muestras $\text{LiAlH}_4/\text{TiF}_3$ molidas.	46
6.8	FT-IR de las muestras $\text{LiAlH}_4/\text{TiF}_3$ molidas.	47
6.9	Imagen MEB de $3\text{LiAlH}_4+\text{TiF}_3$ Cryomill 10 min 25 Hz molida.	48
6.10	Mapeo elemental de $3\text{LiAlH}_4+\text{TiF}_3$ Cryomill 10 min 25 Hz molido.	48
6.11	Difracción de rayos X de las muestras $\text{LiAlH}_4/\text{TiF}_3$ deshidrogenadas.	49
6.12	FT-IR de las muestras $\text{LiAlH}_4/\text{TiF}_3$ deshidrogenadas.	50

Índice de figuras

6.13	Curvas de deshidrogenación de las muestras $\text{LiAlH}_4/\text{TiCl}_4$	51
6.14	Difracción de rayos X de la muestra $\text{LiAlH}_4+5\%$ mol TiCl_4 Cryomill 10 min 25 Hz a) molida b) deshidrogenada.	52
6.15	FT-IR de la muestra $\text{LiAlH}_4+5\%$ mol TiCl_4 Cryomill 10 min 25 Hz molida y deshidrogenada.	53
6.16	Imagen MEB de $\text{LiAlH}_4+5\%$ mol TiCl_4 Cryomill 10 min 25 Hz molida.	54
6.17	Mapeo elemental de $\text{LiAlH}_4+5\%$ mol TiCl_4 Cryomill 10 min 25 Hz molida.	54
6.18	Curvas de deshidrogenación de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{ZrCl}_4$	56
6.19	Difracción de rayos X de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{ZrCl}_4$ molidas.	58
6.20	FT-IR de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{ZrCl}_4$ molidas.	59
6.21	Imagen MEB de la mezcla $4\text{LiAlH}_4+\text{ZrCl}_4$ Cryomill 10 min 25 Hz molida.	60
6.22	Mapeo elemental de la mezcla $4\text{LiAlH}_4+\text{ZrCl}_4$ Cryomill 10 min 25 Hz molida.	60
6.23	Imagen MEB de la mezcla $4\text{LiAlH}_4+\text{ZrCl}_4$ RT 10 min 25 Hz molida.	61
6.24	Mapeo elemental de la mezcla $4\text{LiAlH}_4+\text{ZrCl}_4$ RT 10 min 25 Hz molida.	61
6.25	Curvas DSC de las mezclas a) $4\text{LiAlH}_4+\text{ZrCl}_4$ Cryomill 10 min 20 Hz. b) $4\text{LiAlH}_4+\text{ZrCl}_4$ Cryomill 10 min 25 Hz.	62
6.26	Curvas DSC de las mezclas a) $4\text{LiAlH}_4+\text{ZrCl}_4$ RT 10 min 20 Hz. b) $4\text{LiAlH}_4+\text{ZrCl}_4$ RT 10 min 25 Hz.	63
6.27	Curva DSC de la mezcla $\text{LiAlH}_4+5\%$ mol ZrCl_4 Cryomill 10 min 20 Hz.	64
6.28	Cuasi-isotermas de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{ZrCl}_4$. Los materiales se calentaron hasta $70\text{ }^\circ\text{C}$ desde la temperatura ambiente con una rampa de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$	64
6.29	Difracción de rayos X de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{ZrCl}_4$ deshidrogenadas.	65
6.30	FT-IR de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{ZrCl}_4$ deshidrogenadas.	66
6.31	Curvas de deshidrogenación de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{VCl}_3$	69
6.32	Difracción de rayos X de las muestras $\text{LiAlH}_4/\text{VCl}_3$ molidas.	70
6.33	FT-IR de las muestras $\text{LiAlH}_4/\text{VCl}_3$ molidas.	71
6.34	Imagen MEB de la mezcla $5\text{LiAlH}_4+\text{VCl}_3$ Cryomill 10 min 25 Hz molida.	72
6.35	Mapeo elemental de la mezcla $5\text{LiAlH}_4+\text{VCl}_3$ Cryomill 10 min 25 Hz molida.	73
6.36	Imagen MEB de la mezcla $5\text{LiAlH}_4+\text{VCl}_3$ RT 10 min 25 Hz molida.	73
6.37	Mapeo elemental de la mezcla $5\text{LiAlH}_4+\text{VCl}_3$ RT 10 min 25 Hz molida.	74
6.38	Cuasi-isotermas de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{VCl}_3$. Los materiales se calentaron hasta $100\text{ }^\circ\text{C}$ desde la temperatura ambiente con una rampa de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$	75
6.39	Difracción de rayos X de las muestras $\text{LiAlH}_4/\text{VCl}_3$ deshidrogenadas.	75
6.40	FT-IR de las muestras $\text{LiAlH}_4/\text{VCl}_3$ deshidrogenadas.	76

6.41	Curvas de deshidrogenación de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{FeCl}_2$	79
6.42	Difracción de rayos X de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{FeCl}_2$ molidas.	80
6.43	FT-IR de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{FeCl}_2$ molidas.	81
6.44	Imagen MEB de la mezcla $2\text{LiAlH}_4+\text{FeCl}_2$ Cryomill 30 min 15 Hz molida.	82
6.45	Mapeo elemental de la mezcla $2\text{LiAlH}_4+\text{FeCl}_2$ Cryomill 30 min 15 Hz molida.	83
6.46	Imagen MEB de la mezcla $3\text{LiAlH}_4+\text{FeCl}_2$ Cryomill 30 min 15 Hz molida.	84
6.47	Mapeo elemental de la mezcla $3\text{LiAlH}_4+\text{FeCl}_2$ Cryomill 30 min 15 Hz molida.	84
6.48	Curvas DSC de la mezclas a) $2\text{LiAlH}_4/\text{FeCl}_2$ Cryomill 30 min 15 Hz. b) $3\text{LiAlH}_4/\text{FeCl}_2$ Cryomill 30 min 15 Hz	85
6.49	Cuasi-isotermas $\text{LiAlH}_4/\text{FeCl}_2$ Cryomill 30 min 15 Hz (2:1 y 3:1). Los materiales se calentaron hasta 100 °C desde la temperatura ambiente con una rampa de calentamiento de 5 °C/min.	86
6.50	Difracción de rayos X de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{FeCl}_2$ deshidrogenadas.	87
6.51	FT-IR de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{FeCl}_2$ deshidrogenadas.	88
6.52	Curvas de deshidrogenación de las mezclas $2\text{LiAlH}_4+\text{ZnCl}_2$	90
6.53	Difracción de rayos X de las mezclas $2\text{LiAlH}_4+\text{ZnCl}_2$ molidas.	91
6.54	FT-IR de las mezclas $2\text{LiAlH}_4+\text{ZnCl}_2$ molidas.	92
6.55	Difracción de rayos X de las mezclas $2\text{LiAlH}_4+\text{ZnCl}_2$ deshidrogenadas.	92
6.56	FT-IR de las mezclas $2\text{LiAlH}_4+\text{ZnCl}_2$ deshidrogenadas.	93
6.57	Curvas de deshidrogenación de las mezclas $5\text{LiAlH}_4+2\text{ZnCl}_2$	94
6.58	Difracción de rayos X de las mezclas $5\text{LiAlH}_4+2\text{ZnCl}_2$ molidas.	96
6.59	FT-IR de las mezclas $5\text{LiAlH}_4+2\text{ZnCl}_2$ molidas.	96
6.60	Difracción de rayos X de las mezclas $5\text{LiAlH}_4+2\text{ZnCl}_2$ deshidrogenadas.	97
6.61	FT-IR de las mezclas $5\text{LiAlH}_4+2\text{ZnCl}_2$ deshidrogenadas.	98
8.1	Curvas de deshidrogenación de las mezclas $\text{LiBH}_4/\text{VCl}_3$	107
8.2	Difracción de rayos X de las mezclas $\text{LiBH}_4/\text{VCl}_3$ molidas.	108
8.3	FT-IR de las mezclas $\text{LiBH}_4/\text{VCl}_3$ molidas.	109
8.4	Imagen MEB de $5\text{LiBH}_4+\text{VCl}_3$ Cryomill 10 min 25 Hz molida.	110
8.5	Mapeo elemental de $5\text{LiBH}_4+\text{VCl}_3$ Cryomill 10 min 25 Hz molida.	111
8.6	Imagen MEB de $5\text{LiBH}_4+\text{VCl}_3$ RT 10 min 25 Hz molida.	111
8.7	Mapeo elemental de $5\text{LiBH}_4+\text{VCl}_3$ RT 10 min 25 Hz molida.	112
8.8	Cuasi-isotermas de las mezclas $3\text{LiBH}_4+\text{VCl}_3$. Los materiales se calentaron hasta 100 °C y 200 °C desde la temperatura ambiente con una rampa de calentamiento de 5 °C/min.	113

Índice de figuras

8.9	Cuasi-isotermas de las mezclas $5\text{LiBH}_4+\text{VCl}_3$. Los materiales se calentaron hasta $100\text{ }^\circ\text{C}$ y $200\text{ }^\circ\text{C}$ desde la temperatura ambiente con una rampa de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$	113
8.10	Cuasi-isotermas de la mezcla $\text{LiBH}_4+5\%$ mol VCl_3 . Los materiales se calentaron hasta $100\text{ }^\circ\text{C}$ y $200\text{ }^\circ\text{C}$ desde la temperatura ambiente con una rampa de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$	114
8.11	a) Difracción de rayos X de las mezclas $3\text{LiBH}_4+\text{VCl}_3$ parcialmente deshidrogenadas. b) Ampliación de los difractogramas de las mezclas $3\text{LiBH}_4+\text{VCl}_3$ deshidrogenadas ($100\text{ }^\circ\text{C}$)	115
8.12	a) Difracción de rayos X de las mezclas $5\text{LiBH}_4+\text{VCl}_3$ parcialmente deshidrogenadas. b) Ampliación de los difractogramas de las mezclas $5\text{LiBH}_4+\text{VCl}_3$ deshidrogenadas ($100\text{ }^\circ\text{C}$)	115
8.13	Difracción de rayos X de las mezclas $\text{LiBH}_4/\text{VCl}_3$ deshidrogenadas.	116
8.14	FT-IR de las mezclas $\text{LiBH}_4/\text{VCl}_3$ deshidrogenadas.	117
8.15	Curvas de deshidrogenación de las mezclas $\text{LiBH}_4/\text{FeCl}_2$	120
8.16	Difracción de rayos X de las mezclas $\text{LiBH}_4/\text{FeCl}_2$ molidas.	121
8.17	FT-IR de las mezclas $\text{LiBH}_4/\text{FeCl}_2$ molidas.	122
8.18	Imagen MEB de la mezcla $2\text{LiBH}_4+\text{FeCl}_2$ Cryomill 30 minutos 15 Hz molida.	123
8.19	Mapeo elemental de la mezcla $2\text{LiBH}_4+\text{FeCl}_2$ Cryomill 30 min 15 Hz molida.	124
8.20	Imagen MEB de la mezcla $3\text{LiBH}_4+\text{FeCl}_2$ Cryomill 30 min 15 Hz molida.	124
8.21	Mapeo elemental de la mezcla $3\text{LiBH}_4+\text{FeCl}_2$ Cryomill 30 min 15 Hz molida.	125
8.22	Curva DSC de las mezclas a) $2\text{LiBH}_4+\text{FeCl}_2$ Cryomill 30 min 15 Hz b) $3\text{LiBH}_4+\text{FeCl}_2$ Cryomill 30 min 15 Hz	125
8.23	Cuasi-isotermas $\text{LiBH}_4/\text{FeCl}_2$ Cryomill 30 min 15Hz. Los materiales se calentaron hasta $100\text{ }^\circ\text{C}$ desde la temperatura ambiente con una rampa de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$	126
8.24	Difracción de rayos X de las mezclas $\text{LiBH}_4/\text{FeCl}_2$ deshidrogenadas.	127
8.25	FT-IR de las mezclas $\text{LiBH}_4/\text{FeCl}_2$ deshidrogenadas.	128
8.26	Curvas de deshidrogenación de las mezclas $5\text{LiBH}_4+2\text{ZnCl}_2$	131
8.27	Difracción de rayos X de las mezclas $5\text{LiBH}_4+2\text{ZnCl}_2$ molidas.	132
8.28	FT-IR de las mezclas $5\text{LiBH}_4+2\text{ZnCl}_2$ molidas.	133
8.29	Curva DSC de las mezclas a) $5\text{LiBH}_4+2\text{ZnCl}_2$ Cryomill 20 min 25 Hz. b) $5\text{LiBH}_4+2\text{ZnCl}_2$ RT 20 min 25 Hz	134
8.30	Difracción de rayos X de las mezclas $5\text{LiBH}_4+2\text{ZnCl}_2$ deshidrogenadas.	135
8.31	FT-IR de las mezclas $5\text{LiBH}_4+2\text{ZnCl}_2$ deshidrogenadas.	136
11.1	Imagen MEB de a) LiBH_4 puro b) LiAlH_4 puro.	148
11.2	Curvas DSC de a) LiBH_4 b) LiAlH_4	148

Índice de tablas

2.1	Contenido energético de algunos combustibles	4
2.2	Comparación general de los métodos de almacenamiento de hidrógeno	6
2.3	Clasificación y características de algunos compuestos intermetálicos para almacenamiento de hidrógeno	8
2.4	Datos cristalográficos de los alanatos de litio	10
2.5	Frecuencias de infrarrojo y Raman representativas de los enlaces Al-H para el LiAlH_4	10
2.6	Frecuencias de infrarrojo y Raman representativas de los enlaces Al-H para el Li_3AlH_6	10
2.7	Datos cristalográficos de los borohidruros de litio	12
2.8	Frecuencias de infrarrojo y Raman representativas de los enlaces B-H para el LiBH_4	13
5.1	Materiales iniciales (Haluros e hidruros de metales de transición).	34
6.1	Composición y condiciones de molienda de las mezclas LiAlH_4 y compuestos de Ti.	39
6.2	Composición, condiciones de molienda, T_d inicial e hidrógeno liberado de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{TiH}_2$	40
6.3	Composición, condiciones de molienda, T_d inicial e hidrógeno liberado de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{TiF}_3$	45
6.4	Composición, condiciones de molienda, T_d inicial e hidrógeno liberado de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{TiCl}_4$	52
6.5	Composición y condiciones de molienda de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{ZrCl}_4$	56
6.6	Composición, condiciones de molienda, T_d inicial e hidrógeno liberado de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{ZrCl}_4$	57
6.7	Composición y condiciones de molienda de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{VCl}_3$	68
6.8	Composición, condiciones de molienda, T_d inicial e hidrógeno liberado de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{VCl}_3$	69
6.9	Composición y condiciones de molienda de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{FeCl}_2$	78
6.10	Composición, condiciones de molienda, T_d inicial e hidrógeno liberado de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{FeCl}_2$	79
6.11	Composición y condiciones de molienda de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{ZnCl}_2$	89
6.12	Composición, condiciones de molienda, T_d inicial e hidrógeno liberado de las mezclas $2\text{LiAlH}_4+\text{ZnCl}_2$	90
6.13	Composición, condiciones de molienda, T_d inicial e hidrógeno liberado de las mezclas $5\text{LiAlH}_4+2\text{ZnCl}_2$	95
7.1	Porcentaje de hidrógeno liberado por mezclas base LiAlH_4 molidas criogénicamente y a temperatura ambiente.	103
7.2	Comparación de mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{MX}_n$ de trabajos publicados y de este trabajo	104
7.3	Composición, condiciones de molienda, T_d inicial e hidrógeno liberado de las mezclas de interés base LiAlH_4	105
8.1	Composición y condiciones de molienda de las mezclas $\text{LiBH}_4/\text{VCl}_3$	106
8.2	Composición, condiciones de molienda, T_d inicial e hidrógeno liberado de las mezclas $\text{LiBH}_4/\text{VCl}_3$	107

Índice de tablas

8.3	Composición y condiciones de molienda de las mezclas $\text{LiBH}_4/\text{FeCl}_2$	119
8.4	Composición, condiciones de molienda, T_d inicial e hidrógeno liberado de las mezclas $\text{LiBH}_4/\text{FeCl}_2$	120
8.5	Composición y condiciones de molienda de las mezclas $\text{LiBH}_4/\text{ZnCl}_2$	130
8.6	Composición, condiciones de molienda, T_d inicial e hidrógeno liberado de las mezclas $5\text{LiBH}_4+2\text{ZnCl}_2$	132
9.1	Porcentaje de hidrógeno liberado por mezclas base LiBH_4 molidas criogénicamente y a temperatura ambiente.	140
9.2	Comparación de mezclas $\text{LiBH}_4/\text{MX}_n$ de trabajos publicados y de este trabajo	141
9.3	Composición, condiciones de molienda, T_d inicial e hidrógeno liberado de las mezclas de interés base LiBH_4	142

1. Introducción

La demanda energética global ha incrementado significativamente en los últimos años. El agotamiento de los combustibles fósiles, a la par de la contaminación producida por los gases de efecto invernadero, ha orillado a varios países a implementar normativas enfocadas en la búsqueda e implementación de fuentes alternas de energía que sean limpias, sustentables y económicas¹.

El hidrógeno es considerado la opción con mayor potencial para resolver una eventual crisis provocada por la falta de combustibles fósiles, puesto que no genera contaminantes al ser quemado y posee un contenido energético superior al de cualquier combustible convencional. El hidrógeno se obtiene siguiendo diversos procesos de transformación (electrólisis, fotobiológico, fotocátalisis, ciclo termoquímico, plasmólisis, gasificación, reformado)²⁻⁵ y puede ser usado en diversas aplicaciones energéticas como el transporte, sistemas de calentamiento (locales o industriales), producción de fármacos u otros químicos, etc.^{6,7}; sin embargo, el principal obstáculo tecnológico que limita el uso masivo del hidrógeno como una fuente de energía eficiente es su almacenamiento.

El hidrógeno puede almacenarse en tanques a altas presiones (350-700 bar)⁸ o a temperaturas criogénicas (-253 °C)⁹, las cuales son condiciones extremas que limitan su rendimiento. Una tercera alternativa es el almacenamiento en estado sólido. El almacenamiento de hidrógeno en estado sólido, *i. e.* confinado o formando parte de materiales sólidos, es considerada la tecnología ~~de almacenamiento~~ más promisoría gracias a la alta densidad de almacenamiento de la que es capaz¹⁰⁻¹². Sin embargo, para el uso de estos materiales a gran escala *e. g.*, vehículos automotores, deben cumplir ciertos requerimientos^{13,14}: *i)* Alta capacidad de almacenamiento de hidrógeno (5-6 % en peso). *ii)* Temperatura de descomposición de 60-120 °C. *iii)* No tóxico. *iv)* Bajo costo. *v)* Reversibilidad del ciclo de absorción/desorción. Hoy por hoy, la importancia de la investigación en la producción de materiales en estado sólido para almacenamiento de hidrógeno radica en que ningún material cumple con todos estos requisitos.

Dentro de los materiales con mayor potencial están los hidruros complejos como el alanato de litio (LiAlH_4) y el borohidruro de litio (LiBH_4) con contenidos de hidrógeno de 10.6 y 18.5 % en peso respectivamente. Sin embargo, las elevadas temperaturas de deshidrogenación ($T_{d(\text{LiAlH}_4)} = 150\text{-}250$ °C y $T_{d(\text{LiBH}_4)} = 350\text{-}450$ °C), la lenta cinética de descomposición y la falta de reversibilidad son características que limitan su uso como sistemas almacenadores de hidrógeno^{15,16}. El presente trabajo se enfoca en la reducción de la temperatura de descomposición del LiAlH_4 y el LiBH_4 .

Entre los procesos más usados para la producción de materiales almacenadores de hidrógeno, la molienda mecánica es un método usado para la síntesis de materiales con un tamaño de partícula pequeño y una importante distorsión de la red cristalina. Esto tiene un gran impacto en el desempeño de los materiales para almacenamiento de hidrógeno en términos de cinética y termodinámica de desorción¹⁷. Sin embargo, durante la molienda se pueden producir altas temperaturas si los parámetros no son controlados adecuadamente. En el caso de los materiales almacenadores de hidrógeno, esto degenera en la descomposición del material y la liberación anticipada de hidrógeno. La molienda mecánica criogénica (molienda con enfriamiento por circulación de nitrógeno líquido a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) es una técnica de preparación poco utilizada para producir materiales sensibles al incremento de la temperatura, reduciendo o eliminando la liberación de hidrógeno durante la molienda.

Otro método usado para reducir la temperatura de deshidrogenación del LiAlH_4 y el LiBH_4 consiste en modificar su ambiente químico mediante el uso de aditivos que puedan reaccionar con estos hidruros complejos durante la descomposición, cambiando así la ruta, temperatura y cinética de la reacción de deshidrogenación (mezclas reactivas, *RHC's*, *Reactive Hydride Composites* por sus siglas en inglés)¹⁸. Alternativamente, con la adición de diferentes aditivos existe la posibilidad de sintetizar, mediante reacciones de doble desplazamiento (metátesis), nuevos alanos y borohidruros de diferentes elementos usando el LiAlH_4 o el LiBH_4 como precursores. Entre los aditivos usados, los haluros de metales de transición han llamado la atención por la fuerte repercusión que pueden tener en las propiedades de deshidrogenación del LiAlH_4 y el LiBH_4 . Con base en una extensa búsqueda bibliográfica durante el desarrollo del presente proyecto de tesis, se identificó una tendencia global entre la reducción en la temperatura de deshidrogenación del LiAlH_4 y el LiBH_4 con el incremento en la electronegatividad del catión del metal de transición del aditivo^{19,20}. A pesar de que estos reportes son escasos, la adición de haluros de metales de transición es un procedimiento factible para la producción de mezclas con menor temperatura de deshidrogenación y mejor tasa de desorción que el LiAlH_4 o LiBH_4 puro.

A lo largo del trabajo de tesis, se utilizó la molienda mecánica criogénica para la preparación de mezclas de LiAlH_4 o LiBH_4 con diferentes compuestos de metales de transición MX_n ($\text{M}=\text{Ti, Zr, V, Fe, Zn}$. $\text{X}=\text{H, F, Cl}$. $n=2, 3, 4$). Se prepararon diferentes series de composiciones, variando la relación estequiométrica de los reactivos, el tiempo y frecuencia de molienda en cada experimento. Además, se prepararon mezclas sin circulación de N_2 líquido con fines comparativos. Así, se exploró la posible formación tanto de mezclas reactivas como de alanos o borohidruros de metales de transición, materiales con uso potencial como sistemas almacenadores de hidrógeno a baja temperatura.

1. Introducción

Dentro de la caracterización fisicoquímica y estructural realizada, se llevaron a cabo experimentos de desorción programada por temperatura (DPT) en todas las mezclas molidas, buscando modificaciones en la ruta de deshidrogenación en comparación con el LiAlH_4 y LiBH_4 puros. Se calculó el porcentaje de hidrógeno liberado y se identificó la temperatura de inicio de la reacción de descomposición (T_d) de cada muestra. Tanto los materiales molidos como deshidrogenados se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR), esto con la finalidad de poder identificar, en conjunto, las diferentes fases cristalinas y enlaces químicos presentes en las muestras. Posteriormente, con base en los resultados obtenidos en la caracterización primaria, algunas muestras de especial interés se seleccionaron para ser analizadas por microscopía electrónica de barrido (MEB) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). La caracterización MEB se usó para conocer la morfología y la distribución de los elementos en los polvos. La caracterización por DSC permitió identificar los eventos térmicos ocurridos durante la deshidrogenación, permitiendo realizar una comparación con los resultados de los ensayos DPT.

Sobre la base de una extensa investigación bibliográfica realizada durante el trabajo de tesis doctoral^{19,20}, es la primera vez que se reportan las propiedades de deshidrogenación de varias mezclas reactivas preparadas usando condiciones “suaves” de molienda mecánica criogénica. Estos materiales se caracterizaron por tener bajas temperaturas de deshidrogenación compatibles, en primera instancia, para trabajar acoplados a diferentes intercambiadores energéticos como celdas tipo PEM.

2. Antecedentes

En la actualidad, la demanda energética mundial crece a un ritmo sin precedentes, lo que ha impulsado la búsqueda de fuentes de energía eficientes y fiables para un futuro energético sostenible. En este contexto, el hidrógeno es considerado un combustible potencialmente rentable y limpio para la economía futura debido al hecho de que es²¹:

- El elemento más abundante del universo.
- El elemento más ligero y con el mayor contenido energético (por unidad de masa) conocido para cualquier combustible (Tabla 2.1).
- No tóxico, amigable con el ambiente, generando agua como único producto en la conversión en energía.

Tabla 2.1: Contenido energético de algunos combustibles²².

Combustible	MJ/kg	
	PCI	PCS
Hidrógeno gas	119.96	141.88
Hidrógeno líquido	120.04	141.77
Gas natural	47.13	52.21
Gasolina convencional	43.44	46.52
Diesel convencional	42.78	45.76
Gas LP	42.78	45.76

PCI: Poder calorífico inferior. **PCS:** Poder calorífico superior.

El hidrógeno puede utilizarse en sistemas para generación de energía mediante pilas de combustible, motores de combustión interna o turbinas, entre otras aplicaciones⁶. En línea con la visión energética sostenible de nuestro futuro, puede haber más beneficios derivados del uso de hidrógeno, como mayor seguridad, maximizando el uso de las fuentes de energía renovables, reducir contaminantes y mejorar la calidad del aire urbano²³. Actualmente, las investigaciones sobre el almacenamiento del hidrógeno toman gran relevancia, ya que es el principal problema tecnológico que limita el uso del hidrógeno como combustible a gran escala, a causa de su baja densidad en condiciones estándar ($9 \times 10^{-5} \frac{\text{kg}}{\text{L}}$) comparado con combustibles como la gasolina ($0.72 \frac{\text{kg}}{\text{L}}$). El departamento de energía de los Estados Unidos (*Department of Energy DOE*, por sus siglas en inglés) ha establecido varios objetivos técnicos para el almacenamiento de hidrógeno en vehículos, los cuales son bastante rigurosos¹³. Es dentro de este marco que se encuentran tres tipos básicos de almacenamiento de hidrógeno: como un gas, como líquido o en *estado sólido*.

2. Antecedentes

2.1. Almacenamiento de hidrógeno

El hidrógeno gaseoso comprimido se almacena en tanques a presiones máximas de entre 350 y 700 bar^{8,24}. Aunque es una tecnología simple con potencial de cumplir requisitos tales como la capacidad gravimétrica de un sistema para almacenamiento para vehículos, difícilmente cubrirá los requerimientos de capacidad volumétrica y costo de acuerdo al DOE²⁵, almacenando $0.03 \frac{\text{kg}}{\text{L}}$. El hidrógeno líquido a $-253 \text{ }^\circ\text{C}$ aumenta la densidad a $0.07 \frac{\text{kg}}{\text{L}}$, pero acarrea otros problemas como el costo de los tanques y la licuefacción, así como las pérdidas energéticas por evaporación^{9,26}. Dado que las pérdidas por evaporación son proporcionales a la relación superficie/volumen, la tasa de evaporación disminuye a medida que aumenta el tamaño del tanque de almacenamiento, lo que limita su uso a aplicaciones donde el gas se consume en poco tiempo (aplicaciones aéreas y espaciales²⁷) y donde el costo del hidrógeno no es relevante, estimado en alrededor de $8 \frac{\text{€}}{\text{kg}}$ H₂ en países como Noruega durante 2020¹.

Finalmente, el hidrógeno puede ser almacenado en materiales sólidos bajo diferentes condiciones de presión y temperatura que ofrecen una mejor solución a largo plazo²⁸. Las principales ventajas del almacenamiento en estado sólido sobre los métodos antes mencionados son en términos de seguridad y costo. El almacenamiento en estado sólido se clasifica en fisisorción y quimisorción. En la fisisorción, una molécula es adsorbida sobre una superficie interaccionando por medio de fuerzas de Van der Waals ($4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$)^{29,30}. La quimisorción implica una interacción de estados electrónicos, lo que se traduce en la formación de un enlace químico que libera una elevada cantidad de energía ($>50 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$)^{29,31}. La fisisorción juega un papel vital en los nanomateriales almacenadores base carbono y andamios organometálicos (MOF's por sus siglas en inglés), mientras que la quimisorción está involucrada principalmente en los llamados "hidruros químicos", hidruros metálicos e hidruros complejos *i. e.*, los alanos y borohidruros²⁹. Algunos criterios para la selección materiales son³²:

- Termodinámica favorable.
- Cinética de adsorción/desorción rápida.
- Alta densidad volumétrica y gravimétrica.
- Resistencia mecánica y durabilidad.

En la Tabla 2.2 se hace una breve comparación de los mecanismos básicos de almacenamiento. Actualmente, ningún sistema cumple con todos los requisitos del DOE, por lo que deben mejorarse diferentes parámetros considerando costo y seguridad^{33,34}.

Tabla 2.2: Comparación de los métodos de almacenamiento de hidrógeno.³⁴⁻³⁸

Parámetros	H ₂ comprimido	H ₂ líquido	Fisiorción	Quimisorción
Temperatura de almacenamiento	25 °C	-256 °C	-196-25 °C	100-450 °C
Presión de almacenamiento	700 bar	1 bar	10-120 bar	1-100 bar
Capacidad gravimétrica	100 %	100 %	0.5-10 %	7-19 %
Capacidad volumétrica	41.4 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	70.8 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	20-40 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	20-150 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
Beneficios	Tecnología madura. Método de almacenamiento más usado. No se requiere energía para la liberación de hidrógeno.	Mayor densidad volumétrica que el H ₂ comprimido. Bajas presiones de almacenamiento. Uso de tanques más económicos	Proceso totalmente reversible. No hay formación de impurezas. Tiempo de recarga rápido.	Alta densidad de almacenamiento.
Limitaciones	Requiere cilindro de alta presión. Pérdida de energía por compresión (13-18 %).	Alto costo de licuefacción y almacenamiento. Pérdida de energía por compresión (30-40 %). Efecto <i>Boil-off</i> *.	Requiere temperaturas criogénicas y/o presiones excesivamente altas.	Falta de reversibilidad. Desorción a altas temperaturas. Cinética de deshidrogenación lenta.

* Pérdida de hidrógeno debido a la entrada de energía de los alrededores.

2.2. Almacenamiento de hidrógeno en estado sólido

Es posible aumentar la densidad de hidrógeno más allá de las limitaciones impuestas por la compresión/licuefacción mediante el almacenamiento basado en materiales sólidos³⁹. Los materiales de almacenamiento más relevantes y que han recibido la mayor atención de la comunidad científica se pueden clasificar en cuatro grandes grupos: Sorbentes, hidruros "químicos", hidruros metálicos e hidruros complejos.

Sorbentes. Son materiales que almacenan moléculas de H₂ por fisiorción. La molécula de hidrógeno se deposita con distancias H–H de 2.0 Å^{40,41}, resultando en densidades mayores a 0.1 $\frac{\text{kg H}_2}{\text{L}}$ ^{42,43} que lo convierten en un medio atractivo para lograr los objetivos del DOE³⁹. Los sistemas basados en carbono han ganado interés por su potencial bajo costo, alta área superficial y estabilidad química. Sin embargo, los valores experimentales de almacenamiento pueden variar de entre 0.2 y 10 % peso para un mismo material⁴⁴. Los nanotubos de carbono operan a temperaturas criogénicas y/o altas presiones de H₂: \approx -193 °C y 100 bares^{45,46}, lo que hace necesario el uso de aditivos o modificadores superficiales para mejorar su rendimiento^{47,48}.

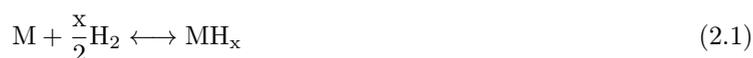
2. Antecedentes

El grafeno, en particular, es un candidato interesante, aunque la mayoría de los estudios aún se encuentran a nivel teórico (cálculos DFT)⁴⁹⁻⁵¹; mismo caso ocurre con los fullerenos, donde las temperaturas de adsorción no superan los -193 °C ⁵²⁻⁵⁴.

Los andamios organometálicos (MOF's por sus siglas en inglés) se conforman por grupos de metales y ligantes orgánicos que construyen una red cristalina, haciendo su composición y estructura bastante flexibles, además poseen valores de superficie que superan los $5000\frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ ⁵⁵ y exhiben buena capacidad de almacenamiento a temperaturas criogénicas (-196 °C). Sin embargo, la adsorción a presiones y temperaturas ambientales sigue siendo un desafío hasta la fecha^{44,56,57}.

Hidruros "químicos". Son compuestos en su mayoría orgánicos en fase líquida. Se pueden calentar directamente, pasar a través de un reactor catalítico o combinar con agua u otros reactivos para producir hidrógeno⁵⁸. Los cicloalcanos, el borazano (NH_3BH_3) y el ácido fórmico (H-COOH) han llamado la atención por su alto contenido de hidrógeno⁵⁹; sin embargo, las elevadas temperaturas de descomposición⁶⁰, el costo e inestabilidad de los catalizadores usados⁶¹ y la irreversibilidad de almacenamiento⁶² son los principales inconvenientes para su uso.

Hidruros metálicos. El hidrógeno forma hidruros con algunos metales y aleaciones, generalmente por quimisorción. La reacción general es:



donde M es un metal y x es estado de oxidación del metal. Elementos como litio (Li), sodio (Na), magnesio (Mg) o Aluminio (Al) son especialmente interesantes por su bajo peso y el número de átomos de hidrógeno por átomo de metal, resultando en altos contenidos de hidrógeno: LiH (12.68%), NaH (4.2%), MgH_2 (7.66%), AlH_3 (10.07%)⁶³. El magnesio y sus aleaciones se encuentran entre los materiales más atractivos con una capacidad de 7.6% peso de H_2 con el beneficio de una buena reversibilidad. Las principales desventajas del MgH_2 son la alta temperatura de descomposición (300 °C) y una alta reactividad al aire y el oxígeno⁶⁴. Esto ha motivado la búsqueda de nuevos métodos de síntesis⁶⁵, catalizadores⁶⁶⁻⁶⁸ y aditivos para mejorar su desempeño^{69,70}. Los compuestos intermetálicos/aleaciones (combinación que resulta de mezclas homogéneas de dos o más metales con diferentes características de sorción de hidrógeno) son relativamente económicos y algunos de ellos pueden operar a temperatura ambiente. Sin embargo, la baja capacidad de almacenamiento se convierte en su principal limitante⁷¹. Estas aleaciones se pueden clasificar como se muestra en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3: Clasificación y características de algunos compuestos intermetálicos para almacenamiento de hidrógeno.⁷²⁻⁷⁵

Tipo de aleación	Ejemplo	Ventajas	Desventajas
AB	TiFe	Reversibilidad a temperatura ambiente y baja presión, bajo costo, abundancia	Difícil activación, solo 1.8 % peso H ₂
A ₂ B	Mg ₂ Ni	3.6 % peso H ₂ , buena ciclabilidad, bajo costo	Deshidrogenación a 200 °C, cinética lenta
AB ₂	Ti _{0.98} Zr _{0.02} V _{0.43} Fe _{0.09} Cr _{0.05} Mn _{1.5}	Cinética rápida, buena ciclabilidad, fácil activación	1.8 % peso H ₂ , costo elevado
AB ₅	LaNi ₅	Reversibilidad a temperatura y presión ambiente	1.4 % peso H ₂ , degradación mecánica severa, alto costo

Hidruros complejos. Como su nombre indica, están formados por un *ion complejo covalente* combinado iónicamente a uno o más *cationes alcalinos, alcalinotérreos, de metales de transición o de metales de tierras raras*. El ion covalente es formado por hidrógeno enlazado covalentemente a B, Al o N *i. e.* [BH₄]⁻, [AlH₄]⁻, [AlH₆]³⁻, [NH₂]⁻⁷⁶. Poseen elevada capacidad gravimétrica y volumétrica de almacenamiento e interesantes propiedades de difusión de cationes, las cuales aún no son comprendidas en su totalidad. En los hidruros complejos de metales ligeros, la naturaleza direccional del enlace iónico da como resultado altas energías de activación para la difusión atómica y la formación de fases, lo que conduce a tasas de liberación de hidrógeno lentas.

En los últimos años, las investigaciones se centran en comprender los mecanismos de absorción y liberación de hidrógeno tanto en los hidruros complejos puros como catalizados, para así mejorar sus propiedades termodinámicas y cinéticas. Por otro lado, se encuentra activa la búsqueda de nuevos materiales partiendo de hidruros complejos ya conocidos en un intento de generar sistemas con propiedades idóneas para aplicaciones móviles y estacionarias.

A continuación, las características de los hidruros complejos se abordarán en mayor profundidad, destacando a los alانات (base aluminio) y borohidruros (base boro). Se hace especial énfasis en sus características químicas y estructurales, los diferentes métodos de síntesis, su interacción y desempeño en conjunto con otros compuestos como, por ejemplo, haluros de metales de transición; esto último siendo el enfoque principal del presente trabajo de tesis.

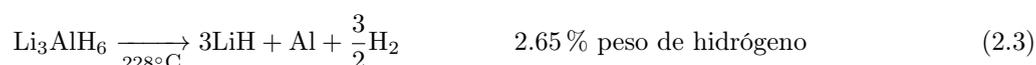
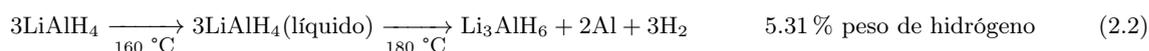
2. Antecedentes

2.3. Alanatos y borohidruros para almacenamiento de hidrógeno

Tal como se ha mencionado, existen numerosos materiales que son potencialmente útiles en el almacenamiento de hidrógeno. Entre ellos, destaca la familia de los alanatos y los borohidruros por el alto contenido de hidrógeno, la rica química y la posibilidad de almacenamiento reversible en algunos casos.

2.3.1. Alanatos

El LiAlH_4 ⁷⁷ es un alanato prototipo que se encuentra comercialmente disponible¹. El LiAlH_4 tiene el mayor contenido de hidrógeno con un 10.6 % peso, debido al bajo peso del litio. En estado puro y sin previo tratamiento (molienda mecánica, nanoconfinamiento, etc.), experimenta una fusión a 160-180 °C antes de su primera liberación de hidrógeno, que da como productos Li_3AlH_6 y Al a 180-220 °C, Ecuación (2.2). El Li_3AlH_6 es un intermediario estable de la deshidrogenación. Una segunda deshidrogenación ocurre a 228-282 °C (Ecuación (2.3)). Ambas reacciones resultan en una liberación del 7.96 % peso. La tercera deshidrogenación, es decir, la descomposición de LiH, está más allá de cualquier temperatura operativa práctica de almacenamiento: (≈ 700 °C)^{19,78}.



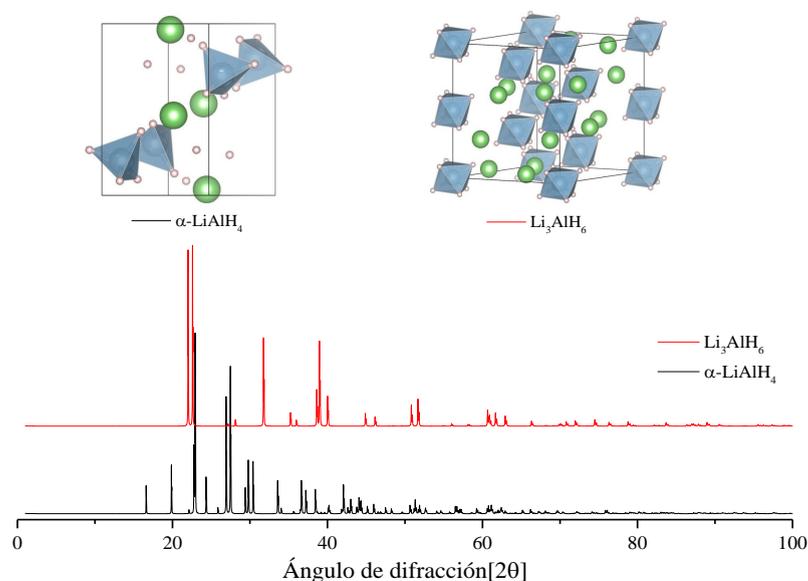
Las características estructurales de $\alpha\text{-LiAlH}_4$ y Li_3AlH_6 son bien conocidas, determinadas tanto experimentalmente como por DFT. El LiAlH_4 y Li_3AlH_6 están conformados principalmente por unidades tetraédricas $[\text{AlH}_4]^-$ y octaédricas $[\text{AlH}_6]^{-3}$, respectivamente (Tabla 2.4 y Figura 2.1)¹⁹.

Los modos activos infrarrojos del ion $[\text{AlH}_4]^-$ son los modos de estiramiento asimétrico en la región de 1600-2000 cm^{-1} y los modos de flexión en la región de 700-900 cm^{-1} (Tabla 2.5). La espectroscopía Raman revela los modos libracionales alrededor de 500 cm^{-1} , modos de flexión en 800-900 cm^{-1} , y modos de estiramiento alrededor de 1800 cm^{-1} ⁷⁹. El intermediario Li_3AlH_6 muestra, de los 15 modos de vibración normales de un grupo con simetría octaédrica, dos modos activos en el infrarrojo y tres modos activos en Raman (Tabla 2.6).

¹También se encuentra disponible el NaAlH_4 , pero el precio es significativamente más alto que el del LiAlH_4 debido al grado de pureza

Tabla 2.4: Datos cristalográficos de los alanatos de litio^{19,80,81}.

Compuesto	Gpo. espacial y parámetros de red	Coordenadas atómicas
α -LiAlH ₄	(P2 ₁ /c) No. 14 a=4.8254 Å; b=7.8040 Å; c=7.8968 Å $\alpha=90^\circ$; $\beta=112.268^\circ$; $\gamma=90^\circ$	Al: 0.1428, 0.2013, 0.9311 Li: 0.5601, 0.4657, 0.8236 H1: 0.1902, 0.0933, 0.7710 H2: 0.3526, 0.3726, 0.9769 H3: 0.2384, 0.0840, 0.1141 H4: 0.8024, 0.2644, 0.8689
Li ₃ AlH ₆	(R-3) No. 148 a = 8.0389 Å; b = 8.0389 Å; c = 9.4755 Å $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$	Al1: 0, 0, 0 Al2: 0, 0, $\frac{1}{2}$ Li: 0.966, 0.236, 0.3007 H1: 0.8325, 0.8030, 0.1008 H2: 0.1593, 0.1799, 0.3884

**Figura 2.1:** Representación de las estructuras cristalinas del LiAlH₄ y Li₃AlH₆ y sus patrones de difracción calculados ($\lambda=\text{Cu}_{k\alpha 1}$). Las esferas verdes representan átomos de Li, las esferas azules átomos de Al rodeados de un tetraedro de átomos de H (Esferas rosas).¹⁹**Tabla 2.5:** Frecuencias de infrarrojo y Raman representativas de los enlaces Al-H para el LiAlH₄.

	Modo de vibración [cm ⁻¹]			
	Estiramiento	Flexión	Libracional	Translacional
FT-IR ¹⁹	1779, 1642	885, 811, 715	465	
Raman ¹⁹	1837, 1762, 1722	950, 882, 830, 780, 690	510, 438, 322	220, 165, 151, 143, 112, 95

Tabla 2.6: Frecuencias de infrarrojo y Raman representativas de los enlaces Al-H para el Li₃AlH₆.

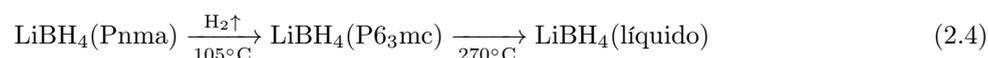
	Modo de vibración [cm ⁻¹]			
	Estiramiento	Flexión	Libracional	Translacional
FT-IR ¹⁹	1410, 1300,	1000, 960, 854		
Raman ¹⁹	1604, 1311	1014, 975	577, 510	

2. Antecedentes

2.3.2. Borohidruros

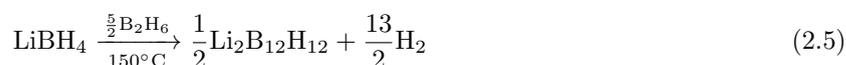
Los borohidruros poseen una química extremadamente rica, que incluye una fascinante flexibilidad estructural y amplia variedad de propiedades físicas⁸². Comercialmente, se encuentran disponibles en mayor número comparado con los alanos: LiBH_4 , NaBH_4 y KBH_4 ⁸³.

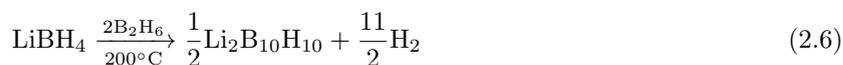
Destaca el LiBH_4 por tener el mayor contenido de hidrógeno con 18.5 % peso⁸⁴. El mecanismo de descomposición del LiBH_4 es más complejo que el del LiAlH_4 . Züttel *et al.*⁸⁵ estudiaron la deshidrogenación del material puro hasta los 600 °C. En primer lugar ocurre una transformación en estado sólido de una fase ortorrómbica a hexagonal entre 100-120 °C, con una pequeña pérdida de peso del 1.5 % a 105 °C. A 270 °C se observa una fusión sin liberación considerable de hidrógeno (Ecuación 2.4).



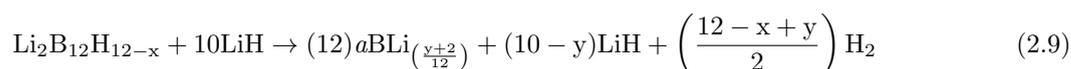
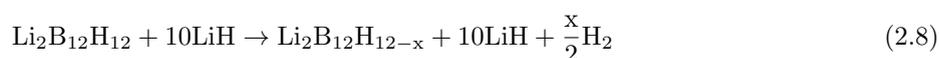
La primera liberación significativa ocurre a 320 °C, la segunda empieza en 400 °C y termina en 500 °C. La cantidad acumulada de hidrógeno desorbido hasta una temperatura de 600 °C es del 9 % peso, que corresponde exactamente a la mitad del hidrógeno del compuesto de partida. Se requieren temperaturas mayores para descomponer el LiH y liberar el hidrógeno remanente⁸⁵.

La temperatura de descomposición puede cambiar dependiendo del tratamiento previo que se dé al material, *i. e.* molienda mecánica, mezcla con otros componentes o el nanoconfinamiento⁸⁶. Se ha establecido, desde los primeros estudios del LiBH_4 como agente reductor, que al finalizar su descomposición se obtienen directamente como productos LiH y B además del hidrógeno con una liberación máxima de 13.13 % peso⁸⁷. Compuestos como el $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ ⁸⁸ y el $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ ⁸⁹ son consideradas especies intermediarias en la descomposición del LiBH_4 , sin embargo, su rol en la reacción global no ha sido comprendido en su totalidad, además que es posible la formación de diferentes compuestos Li-B-H. Friedrichs *et al.*⁹⁰ propusieron que la descomposición del LiBH_4 está acompañada de la liberación de boranos, principalmente B_2H_6 a 150 °C, evento que coincide con la transición estructural reportada por Züttel⁸⁵. A causa de la elevada temperatura de deshidrogenación del LiBH_4 ($T_d > 400$ °C) y la baja estabilidad del diborano, este último se descompone en B y H_2 . Sin embargo, algunas de las especies de diborano reaccionan con el LiBH_4 remanente para formar más $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ y $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$, ecuaciones (2.5) y (2.6).





Pitt *et al.*⁹¹ con base en resultados de RMN y DRX plantearon tres pasos de descomposición durante los cuales son formados $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12-x}$ y $\text{B}_{1-x}\text{Li}_x$ amorfos.



Los modelos cinéticos y termodinámicos deben ser reevaluados considerando la posible formación de $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$, $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ u otros intermediarios con la finalidad de proporcionar información que permita comprender el papel que estos desempeñan durante la deshidrogenación del LiBH_4 .

La caracterización estructural por DRX y FT-IR de este compuesto también se encuentra bien detallada en la literatura (Figura 2.2, Tabla 2.7 y 2.8). En condiciones estándar, el LiBH_4 cristaliza en una estructura ortorrómbica en la cual cada anión $[\text{BH}_4]^-$ está rodeado por cuatro cationes Li^+ y cada Li^+ por cuatro $[\text{BH}_4]^-$, ambos en configuraciones tetragonales⁴³.

Tabla 2.7: Datos cristalográficos de los borohidruros de litio⁴³.

Compuesto	Gpo. espacial y parámetros de red	Coordenadas atómicas
o- LiBH_4	Pnma (62) a=7.17858 Å; b=4.43686 Å; c=6.80321 Å $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Li1: 0.1568, 0.25, 0.1015 B1: 0.304, 0.25, 0.4305 H1: 0.9, 0.25, 0.956 H2: 0.404, 0.25, 0.28 H3: 0.172, 0.054, 0.428
h- LiBH_4	P6 ₃ mc (186) a=b=4.27631 Å; c=6.94844 Å $\alpha=\beta=90^\circ$; $\gamma=120^\circ$	Li1: 0.33333, 0.66667, 0 B1: 0.33333, 0.66667, 0.553 H1: 0.33333, 0.66667, 0.37 H2: 0.172, 0.344, 0.624

En lo que concierne a las propiedades vibracionales del LiBH_4 empleando espectroscopía de infrarrojo, las bandas características de estiramiento B–H se encuentran entre 2000–2500 cm^{-1} , así como bandas de flexión B–H entre 1000-1300 cm^{-1} .

La espectroscopía Raman revela modos de estiramiento en el rango de 2200-2400 cm^{-1} y de flexión entre 1000-1350 cm^{-1} . Los modos externos, relacionados con la vibración del cristal completo, se aprecian a valores bajos de número de onda (90-300 cm^{-1}). Los valores de cada banda se presentan en la Tabla 2.8.

2. Antecedentes

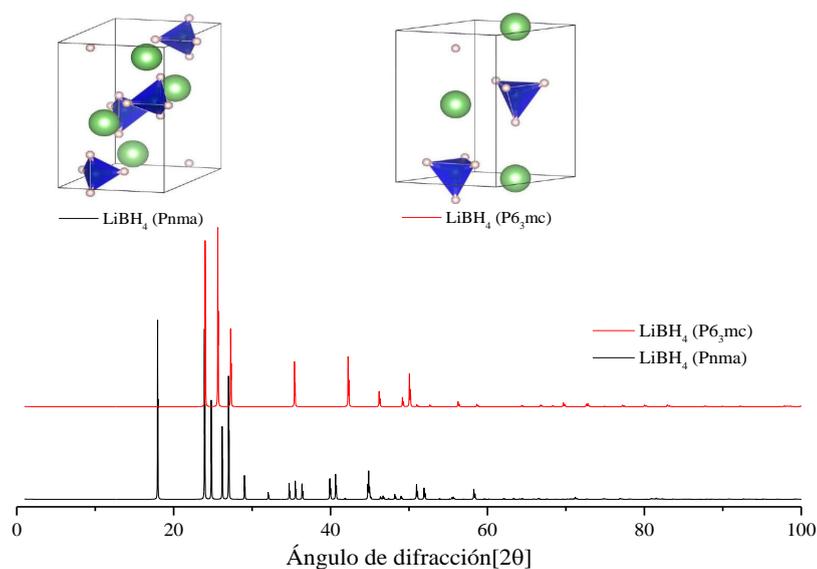


Figura 2.2: Representación de las estructuras cristalinas del LiBH_4 y sus patrones de difracción calculados ($\lambda = \text{CuK}\alpha$). Las esferas verdes representan átomos de Li, las esferas azules átomos de B rodeados de un tetraedro de átomos de H (Esferas rosas)]⁴³.

Tabla 2.8: Frecuencias de infrarrojo y Raman representativas de los enlaces B-H para el LiBH_4 .

	Modo de vibración [cm^{-1}]		
	Estiramiento	Flexión	Modos externos
FT-IR ^{92,93}	2382, 2291, 2223	1093, 1125, 1240, 1294	
Raman ⁹⁴	2319, 2298, 2273	1320, 1290, 1240, 1098	287.8, 191.6, 150 119, 96

El uso de estos materiales se ve limitado por las altas temperaturas y la lenta cinética de deshidrogenación, además del almacenamiento irreversible a condiciones de presión y temperaturas moderadas. Se han propuesto dos mecanismos para mejorar dichas propiedades: El uso de *mezclas reactivas* y la síntesis de *nuevos alanatos y borohidruros*, ambos asistidos por molienda mecánica.

2.4. Procedimientos de síntesis de alanatos y borohidruros

Es preciso mencionar al inicio de esta sección que todos los alanatos y borohidruros requieren de atmósferas protectoras durante su manejo, producción, almacenamiento y reacciones de hidrogenación o deshidrogenación debido a su violenta reacción al contacto con el oxígeno y la humedad. Existen dos técnicas generales de síntesis: química húmeda (en solventes orgánicos) y síntesis mecanoquímica (molienda mecánica).

2.4.1. Síntesis en solventes orgánicos

Los alانات y borohidruros son frecuentemente sintetizados partiendo de un metal o hidruro metálico en solventes orgánicos, tales como tolueno ($C_6H_5CH_3$), hexano (C_6H_{14}), n-octano (C_8H_{18}), éter ($(C_2H_5)_2O$) o THF (C_4H_8O)¹⁹. Por ejemplo, el $LiAlH_4$ fue producido por primera vez haciendo reaccionar LiH y $AlCl_3$ en éter bajo atmósfera de nitrógeno seco (método de Schlesinger)⁹⁵. De forma similar, el $LiBH_4$ fue sintetizado por primera vez por el mismo Schlesinger usando etil litio (CH_3CH_2Li) y diborano (B_2H_6)⁹⁶.

En la actualidad, las instalaciones industriales son más adecuadas para la química húmeda, de aquí el hecho de que sea el método de síntesis de los hidruros complejos comercialmente disponibles. Las reacciones de este tipo normalmente se llevan a cabo desde condiciones criogénicas hasta temperatura ambiente durante varias horas o incluso días. Los productos suelen ser aductos del disolvente utilizado, y se requieren operaciones posteriores de purificación y secado. Sin embargo, el uso de solventes orgánicos no es recomendable, ya que su manejo inadecuado los convierte en sustancias altamente contaminantes del ambiente, inflamables y corrosivas.

2.4.2. Molienda mecánica

La molienda mecánica ha contribuido al desarrollo del almacenamiento de hidrógeno en materiales como área de estudio. Es un método bien establecido para la síntesis, homogeneización, reducción del tamaño de partículas e introducción de defectos en los materiales. En la mayoría de los casos, las reacciones mecanoquímicas son más rápidas que las llevadas a cabo en solventes, reduciendo o eliminando el uso de estos¹⁹.

La alta reactividad observada durante la molienda mecánica de sólidos es debida a la presión ultra-alta inducida por colisiones entre las bolas, el vial y el polvo, que pueden alcanzar el rango de GPa⁹⁷. La reducción del tamaño de partícula y refinamiento de grano acortan las distancias de difusión mientras que las microdeformaciones y la distorsión de la red cristalina mejoran la difusividad.

En conjunto, estos factores disminuyen la energía de activación y aumenta la energía libre en la muestra molida lo que ofrece una mayor liberación de calor durante la deshidrogenación, proporcionando un efecto sinérgico de la termodinámica y cinética en la reducción de las temperaturas de deshidrogenación⁹⁸.

2. Antecedentes

La Figura 2.3 resume algunas de los conceptos más importantes en torno a la molienda mecánica que son relevantes para el almacenamiento de hidrógeno. Sin embargo, se deben considerar algunos posibles problemas como la eliminación de subproductos (incluye pasos de purificación) o la contaminación por abrasión de bolas y viales. Algunas acciones que pueden tomarse para evitar dicha contaminación de los materiales pueden ser:

- Evitar tiempos prolongados de molienda que puedan derivar en la destrucción y/o contaminación del material.
- Verificar el estado de bolas y viales antes de cada molienda.
- Reemplazar bolas y sellos de seguridad periódicamente.
- Utilizar bolas y viales de materiales que no interactúen químicamente con la muestra.

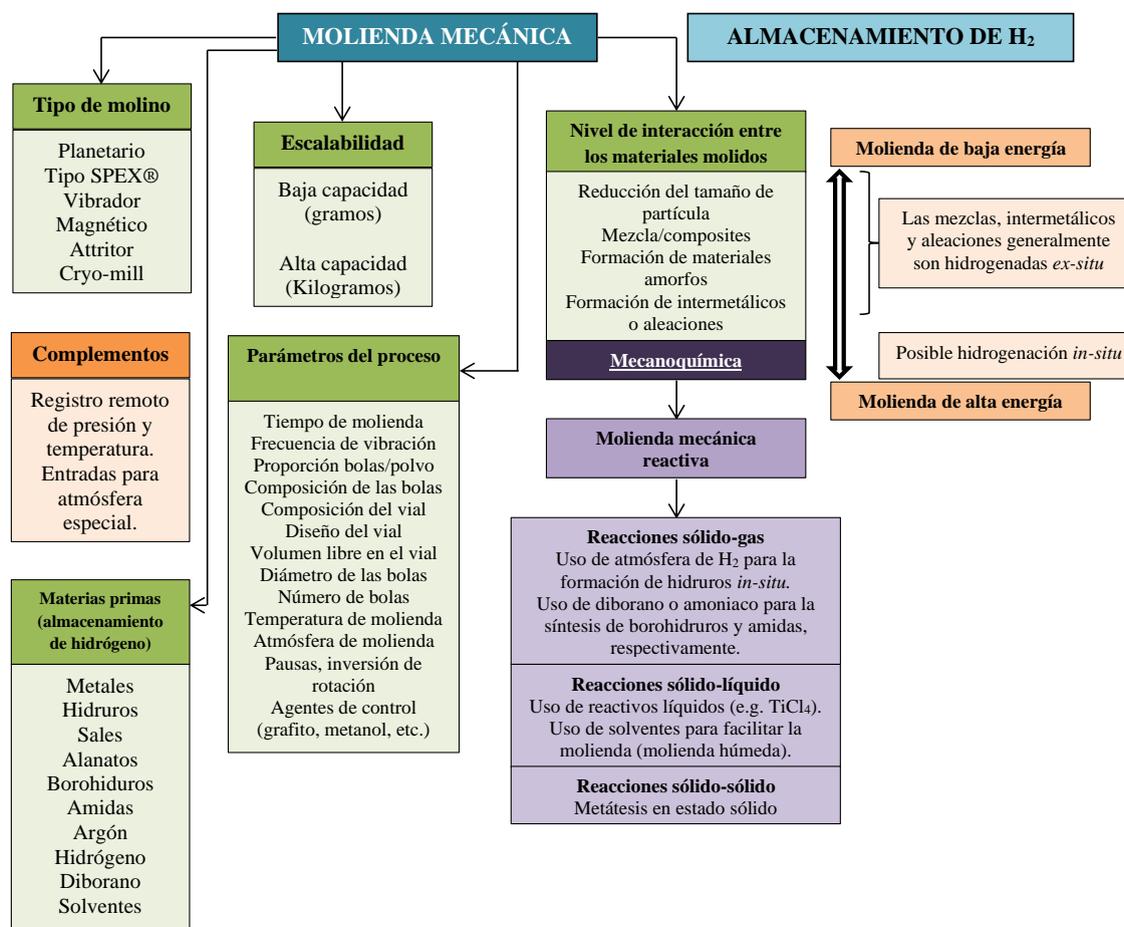


Figura 2.3: Principales conceptos de la molienda mecánica¹⁹.

La molienda a temperaturas criogénicas ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) es una alternativa para el procesamiento de materiales térmicamente inestables, pero esta molienda no está muy extendida^{99,100}. Además, este método puede reducir drásticamente los tiempos de molienda debido a las condiciones de fragilidad inducidas a esta temperatura. Durante la molienda mecánica se puede producir una variedad de reacciones, algunos de ellas que compiten simultáneamente. Con la molienda criogénica se busca evitar descomposición de los materiales almacenadores de hidrógeno, *i. e.* liberación de hidrógeno durante la molienda a temperatura ambiente y limitar la posible oxidación de los materiales.

2.5. Mezclas reactivas

La estabilidad química y termodinámica de los hidruros (y en general de cualquier compuesto) depende fuertemente del ambiente químico en el que se encuentra, *e. g.*, la hidrólisis de hidruros como el LiH. Aislado, la descomposición de LiH en Li y H_2 es endotérmica ($T_d \geq 700^{\circ}\text{C}$, como se vio previamente); pero en presencia de agua, el sistema es inestable y altamente exotérmico formando LiOH y H_2 . La alta estabilidad de los hidruros complejos es consecuencia de su energía de enlace ($40 - 100 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$)¹⁰¹. La entalpía de deshidrogenación (ΔH_d) puede modificarse cambiando el ambiente químico del material, utilizando aditivos que reaccionen durante la descomposición, formando nuevos compuestos. En este método, conocido como mezclas reactivas (RHC's, Reactive hydride composites por sus siglas en inglés), se desestabiliza termodinámicamente al hidruro complejo mediante la modificación del ambiente químico¹⁰². En las mezclas reactivas, la deshidrogenación es modificada, incluyendo la ruta, temperatura, cinética y reversibilidad. La temperatura de descomposición de los compuestos es sensible a la forma en que los materiales son mezclados *i. e.* tiempo y ciclos de molienda, pureza de las materias primas, etc.

2.5.1. Mezclas reactivas de LiAlH_4

En el caso del LiAlH_4 , el principal enfoque de investigación en los últimos años ha sido el de mejorar las propiedades de deshidrogenación empleando molienda mecánica y diferentes tipos de catalizadores¹⁹. Bajo este contexto, el uso de mezclas reactivas no ha sido explorado con tanta profundidad. El comportamiento del LiAlH_4 ha sido preferentemente estudiado mezclado con haluros metálicos en cantidades catalíticas (generalmente entre 1-10 % mol)¹⁵. Sin embargo, estas mezclas obedecen más al comportamiento de una mezcla reactiva que a un material catalizado, teniendo en consideración que un catalizador, por definición, es una sustancia que incrementa la velocidad de

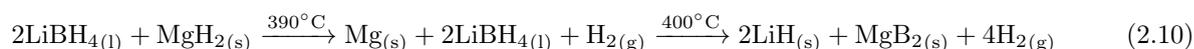
2. Antecedentes

una reacción química que avanza hacia el equilibrio, sin ser consumido en el proceso.¹⁰³ Zhou *et al.* reportaron el efecto catalítico del LaF₃ y el CeF₃ (5 % mol) en el LiAlH₄; hubo una reducción de la temperatura de descomposición. Sin embargo, en los patrones DRX de las muestras deshidrogenadas se encontraron picos de LiF y fases intermetálicas Al₁₁La₃, Al₄La₃ y Al₄Ce, lo cual es un claro indicativo de la reacción entre los materiales de partida¹⁰⁴. También se ha observado una fuerte interacción entre el LiAlH₄ y cloruros de diferentes metales, siendo estos los catalizadores más comunes en el área del almacenamiento de hidrógeno: TiCl₃¹⁰⁵, TiCl₄¹⁰⁰, LaCl₃¹⁰⁶, FeCl₂¹⁰⁷, por mencionar algunos. En la mayoría de estos reportes se obtienen resultados similares: la interacción entre los componentes durante la molienda mecánica convencional o el calentamiento que provoca la formación de LiCl y otros compuestos intermediarios^{100,107}. Este comportamiento es característico de las mezclas reactivas y no de un catalizador.

2.5.2. Mezclas reactivas de LiBH₄

Las mezclas reactivas entre metales/hidruros metálicos y boruros/borohidruros es una forma más extendida para disminuir la T_d. Existen más reportes de mezclas reactivas de borohidruros que de alantatos debido a que los compuestos intermediarios formados son por lo general boruros, los cuales podrían facilitar la rehidrogenación de las mezclas²⁰.

El sistema 2LiBH₄+MgH₂/2LiH+MgB₂ es considerado como uno de los candidatos más destacados para el almacenamiento de hidrógeno. Sin embargo, la deshidrogenación y rehidrogenación tienen lugar solo a temperaturas elevadas (mayor a 350 °C). El sistema posee diferentes rutas de reacción dependiendo de las condiciones de temperatura y presión, pero en general, la deshidrogenación procede en dos pasos prácticamente simultáneos, *i. e.* poca diferencia entre las temperaturas^{69,108}:



Por otro lado, el LiBH₄ puede formar mezclas reactivas con otros borohidruros. El LiBH₄ puede ser desestabilizado al ser mezclado con NaBH₄ en una relación 0.62LiBH₄/0.38NaBH₄ formando un compuesto eutéctico con un punto de fusión entre 210-220 °C⁹². Posteriormente, se han reportado sistemas binarios de LiBH₄ mezclado con Mg(BH₄)₂, Ca(BH₄)₂, KBH₄ o Mn(BH₄)₂ respectivamente¹⁰⁹. A pesar de que estos sistemas poseen alto contenido de hidrógeno y que las transiciones eutécticas ocurren a temperaturas relativamente bajas (150-250 °C), la deshidrogenación de las mezclas comienza a partir de 300 °C en todos los casos.

El nanoconfinamiento podría mejorar las propiedades de deshidrogenación del LiBH_4 y de los sistemas que lo contienen, sometiéndolo a las limitaciones físicas de una matriz inerte. La cristalinidad del hidruro se pierde en las proximidades de la interfaz y el camino de difusión de las especies reactivas se limita a las dimensiones de las cavidades, *i. e.* la matriz limita el crecimiento de partículas y la segregación de fases, lo que facilitaría la reversibilidad^{92,110}. Sin embargo, este método de desestabilización reduce dramáticamente la capacidad de almacenamiento de hidrógeno en % en peso debido a que la matriz inerte agrega peso al sistema.

2.6. Síntesis de hidruros complejos por molienda mecánica

La síntesis directa de alanatos se puede efectuar *ex-situ* moliendo mecánicamente el correspondiente hidruro metálico y Al para su posterior hidrogenación en un reactor especializado (aparato tipo Sieverts), o *in-situ* empleando una atmósfera de hidrógeno durante la molienda de las materias primas (1-90 bar)^{111,112} para completar las reacciones 2.1 y 2.11. La hidrogenación se facilita gracias al uso de aditivos, dopantes o catalizadores, sin embargo, en la mayoría de los casos aún se requieren altas presiones para completar la reacción¹⁹.



Para los borohidruros, el método directo requiere condiciones relativamente más suaves de presión y temperatura. La síntesis de LiBH_4 a partir de Li, B y H_2 ocurre a 150 bar y 702 °C¹¹³. Se ha propuesto la reacción de hidruro metálico con AlH_3 o B_2H_6 como precursores durante la molienda mecánica (Ecuaciones 2.12 y 2.13).



Los principales inconvenientes de estos métodos de síntesis son que el AlH_3 y el B_2H_6 no son comerciales, por lo que tienen que producirse en etapas preliminares, además de que el B_2H_6 es un gas tóxico e inestable. Alternativamente, para los borohidruros, los boruros de metales sirven como fuentes de B, mejorando la cinética y reduciendo las limitaciones termodinámicas, formando sistemas binarios llamados compuestos de hidruro reactivo. La metátesis (reacción de doble desplazamiento) ha servido para producir varios alanatos y borohidruros vía molienda mecánica más allá de los grupos I y II:

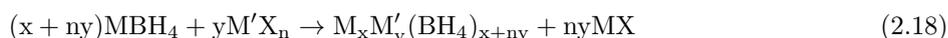
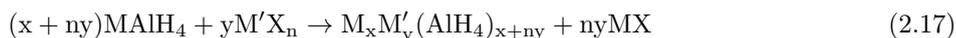


2. Antecedentes



En la metátesis, los materiales comercialmente disponibles (mencionados previamente), se mezclan con otros hidruros metálicos o haluros. Las materias primas a base de Li (LiAlH_4 , LiBH_4) y Na (NaAlH_4 , NaBH_4) son las preferidas por su disponibilidad comercial. Los tiempos para llevar a cabo reacciones complejas se reducen significativamente en comparación con la química húmeda, a pesar de ello, se obtiene un producto impuro; el resultado de la molienda es una mezcla de alanoato o borohidruro y una sal. Como resultado, ocurre una importante reducción de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno, por lo que es imprescindible que los nuevos materiales tengan mejor desempeño cinético y termodinámico que los originales.

Como será profundizado más adelante, existe una relación entre la electronegatividad del metal (catión) y la temperatura de deshidrogenación. La sustitución de cationes (reacciones 2.16-2.18) ha demostrado utilidad en el ajuste de las propiedades cinéticas y termodinámicas de los borohidruros⁸². Aproximaciones similares se han llevado a cabo en alanoatos; sin embargo, el número de casos exitosos en comparación con los borohidruros es limitado.¹⁹



La producción de hidruros complejos bimetálicos y trimetálicos abre, en principio, una ruta para modificar la termodinámica de deshidrogenación y convertirse en una herramienta útil.

2.6.1. Correlación entre la electronegatividad del catión metálico y la estabilidad de los hidruros complejos

El valor de la entalpía de formación o deshidrogenación (las cuales están relacionadas) son los mejores datos para pronosticar la estabilidad de los hidruros complejos. La entalpía de deshidrogenación es calculada a una presión de equilibrio de 1 bar (unidad en la que es reportada con mayor frecuencia la presión) a temperatura ambiente. La presión de equilibrio (P_{eq}) es una función de la temperatura (T_d), la entalpía (ΔH_d) y la entropía de deshidrogenación (ΔS_d), descrita por la ecuación de Van't Hoff:

$$\ln \left(\frac{P_{\text{eq}}}{P_{\text{eq}}^0} \right) = \frac{\Delta H}{R} * \frac{1}{T_d} - \frac{\Delta S}{R} \quad (2.19)$$

La naturaleza direccional del enlace del Li^+ y los iones $[\text{AlH}_4]^-$ y $[\text{BH}_4]^-$ provoca que la mayoría de los hidruros complejos tengan altas temperaturas de descomposición. La compensación de carga del catión es la clave principal de la estabilidad del enlace. Por tanto, se esperaría que la supresión de la transferencia de carga por la sustitución de elementos que tengan un valor de electronegatividad (χ) mayor que el Li sería efectiva para disminuir las temperaturas de deshidrogenación¹¹⁴. Aunque la propuesta es interesante, poco se ha estudiado sobre la síntesis de nuevos alanatos con cationes de mayor electronegatividad, como por ejemplo, de metales de transición.

En cuanto a los borohidruros, si se han realizado estudios con cationes de diferentes electronegatividades. Nakamori *et al.* propuso una ecuación que relaciona la electronegatividad de Pauling (χ_P) del contra-ion metálico con la entalpía de formación (por ion de $[\text{BH}_4]^{-1}$)¹¹⁵:

$$\Delta H_{\text{boro}} = 248.7\chi_P - 390.8 \quad (2.20)$$

Como parte del proyecto de investigación, se publicaron dos artículos tipo “review”^{19,20}. Se recopilaron las temperaturas de deshidrogenación de alanatos y borohidruros y fueron graficados en función de la electronegatividad de Pauling (Figuras 2.4 y 2.5). Para los hidruros complejos bi-catiónicos se utilizó la media ponderada:

$$\chi_P = \frac{x * \chi_{PM1} + y * \chi_{PM2}}{x + y} \quad (2.21)$$

donde χ_{PM1} y χ_{PM2} son las electronegatividades de Pauling de los respectivos cationes, x y y son la cantidad de cationes M1 y M2 en el borohidruro.

Se observó una tendencia general de la reducción de la temperatura de deshidrogenación con el aumento de la electronegatividad catiónica. La regresión lineal de todos los datos se presenta en las Ecuaciones 2.22 y 2.23 para los alanatos y borohidruros, respectivamente:

$$T_d = 768.65 - 300.14\chi_P \quad \text{Para alanatos} \quad (2.22)$$

$$\log T_d = 3.1529 - 0.3859\chi_P \quad \text{Para borohidruros} \quad (2.23)$$

donde T_d es la temperatura en Kelvin y χ_P es la electronegatividad de Pauling para complejos mono-catiónicos. Para complejos bi-catiónicos se utiliza χ_P resultante de la Ecuación 2.21

Los datos recopilados se obtuvieron usando de diferentes técnicas de caracterización; por ejemplo, DSC, TGA, DPT, difracción de rayos X in-situ así como cálculos DFT, con diferencias marcadas en las rampas de calentamiento, atmósferas y condiciones generales de reacción. Esto tiene como consecuencia la gran dispersión de datos, incluso para varios reportes de un mismo alanato o borohidruro.

2. Antecedentes

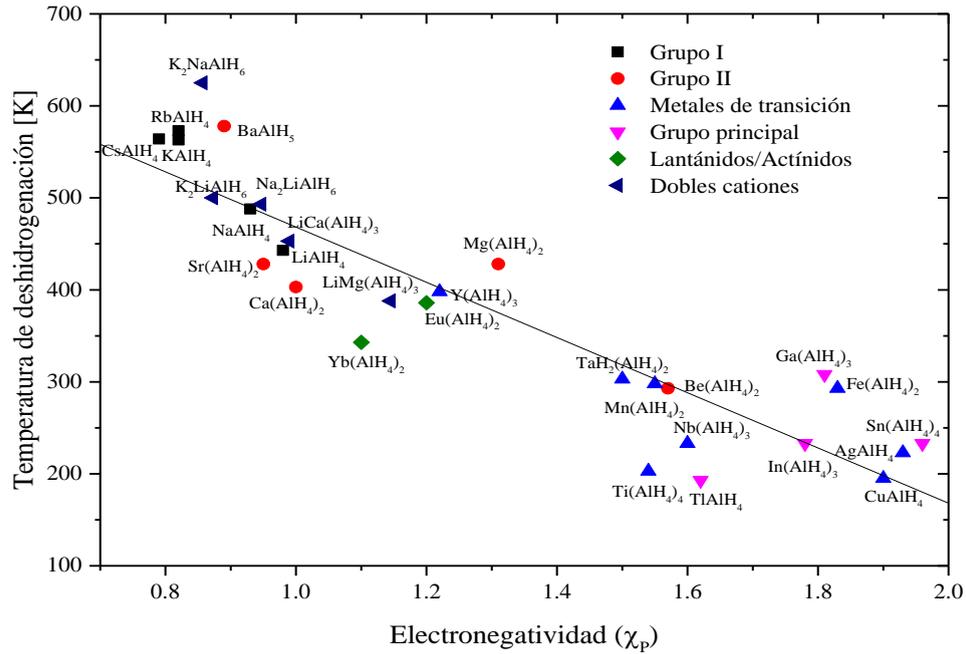


Figura 2.4: Correlación entra la electronegatividad del catión [χ_P] y la temperatura de deshidrogenación [K] en alanos.

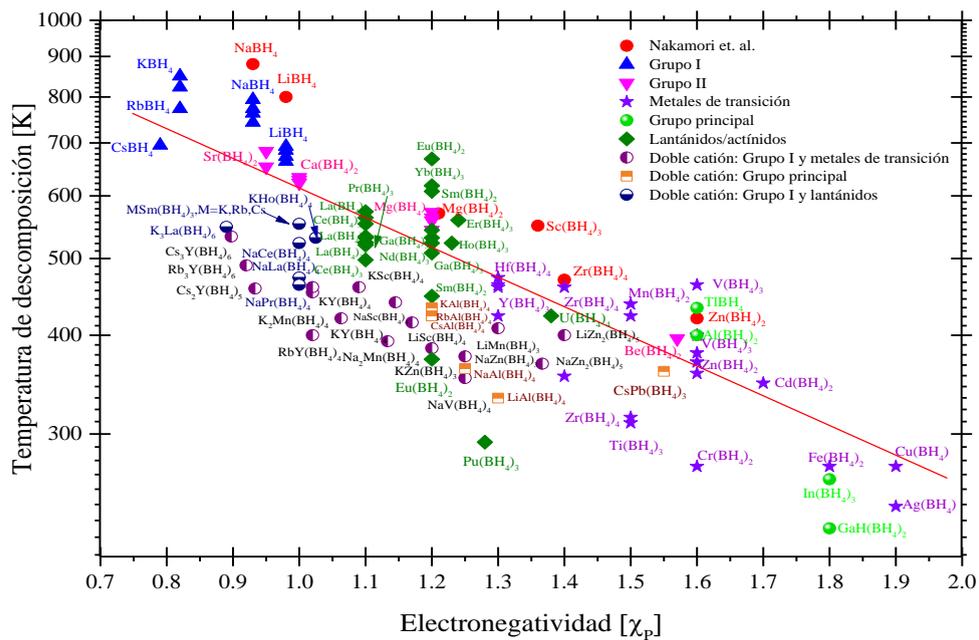


Figura 2.5: Correlación entra la electronegatividad del catión [χ_P] y la temperatura de deshidrogenación [K] en borohidruros²⁰.

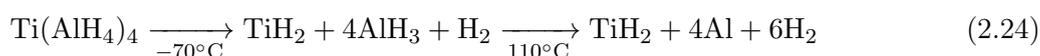
2. Antecedentes

En la Figura 2.6 se presenta una “tabla periódica” de los alanatos conocidos con sus respectivas temperaturas de deshidrogenación. Los alanatos de los metales de transición datan de las décadas de 1950 y 1960. Aunque la mayoría de ellos tienen temperaturas de descomposición demasiado bajas para el almacenamiento de hidrógeno, algunos de ellos pueden ser de interés. Sin embargo, casi todos los materiales reportados se han caracterizado de forma deficiente.

Los informes antiguos no presentaban la caracterización básica de materiales, por ejemplo, difracción de rayos X o espectroscopia infrarroja. Por otro lado, algunos de ellos solo se han discutido teóricamente.

• Alanato de titanio

El $\text{Ti}(\text{AlH}_4)_4$ fue reportado en los años 1950, sintetizado vía metátesis de TiCl_4 y 4LiAlH_4 ¹¹⁶. Posteriormente, Kost¹¹⁷ reportó su descomposición a $-70\text{ }^\circ\text{C}$ y propuso la ruta de reacción:



No se reportaron características adicionales para este material, posiblemente a causa de su baja temperatura de descomposición. Alternativamente, se han investigado otras composiciones Ti-Al *e. g.*, Ramzan *et al.* exploraron mediante DFT la estabilidad estructural y otras propiedades de las fases Ti_4AlH_3 y Ti_3AlH_2 ¹¹⁸. Maeland *et al.*, reportaron la hidrogenación de Ti_3Al a 9.2 bar de presión de deuterio y $200\text{ }^\circ\text{C}$ para formar Ti_3AlD_x ($x = 5.9-8$)¹¹⁹.

• Alanato de vanadio

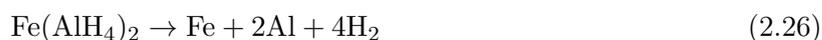
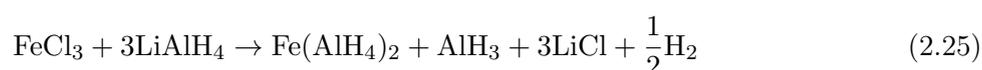
Charkin *et al.* propusieron la descomposición de un hipotético $\text{V}(\text{AlH}_4)_3$ para obtener los siguientes productos: (a) $\text{HV}(\text{AlH}_4)_2 + \text{AlH}_3$, (b) $\text{H}_2\text{V}(\text{AlH}_4) + 2\text{AlH}_3$, o (c) $\text{VH}_3 + 3\text{AlH}_3$ ¹²⁰. Hace falta confirmación experimental de la existencia del $\text{V}(\text{AlH}_4)_3$.

• Alanato de zirconio

El primer reporte del $\text{Zr}(\text{AlH}_4)_4$ fue el trabajo de Reid *et al.* en 1957. El alanato se produjo mediante la reacción de metátesis entre $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ y LiAlH_4 en solución de éter en atmósfera de helio¹²¹. En 2008, el $\text{Zr}(\text{AlH}_4)_4$ se produjo vía metátesis entre LiAlH_4 y ZrCl_4 en solución de éter; no se reportó caracterización estructural ni datos sobre la reacción de deshidrogenación del alanato¹²². Mutsabara *et al.* reportaron la hidrogenación del intermetálico Zr_3Al para obtener Zr_3AlH_4 amorfo¹²³.

• Alanato de hierro

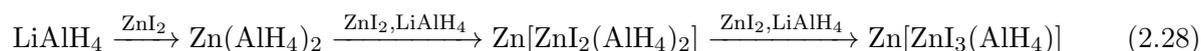
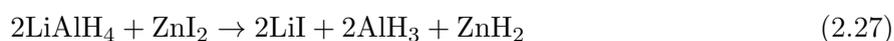
El $\text{Fe}(\text{AlH}_4)_2$ contiene 6.84% en peso de hidrógeno. Se han publicado informes contradictorios sobre su temperatura de descomposición. El $\text{Fe}(\text{AlH}_4)_2$ se preparó mediante metátesis de $\text{FeCl}_3 + 3\text{LiAlH}_4$ en éter a baja temperatura ($-116\text{ }^\circ\text{C}$)¹²⁴. Neumaier *et al.* presentó un diagrama P-T de la reacción de descomposición; alrededor de $20\text{ }^\circ\text{C}$ se observó una descomposición parcial continua y posteriormente otra a $90\text{-}100\text{ }^\circ\text{C}$, por tanto, se consideró que el $\text{Fe}(\text{AlH}_4)_2$ era estable a temperatura ambiente. Las reacciones de formación y descomposición propuestas son, respectivamente:



Por otro lado, se encuentra el informe de Schaeffer *et al.*¹²⁵, quienes también sinterizaron $\text{Fe}(\text{AlH}_4)_2$ mediante metátesis de FeCl_3 y un exceso de LiAlH_4 . Sin embargo, consideraron que el compuesto era inestable a temperatura ambiente.

• Alanato de zinc

El $\text{Zn}(\text{AlH}_4)_2$ fue reportado por Zhizhin *et al.* como subproducto de la producción de ZnH_2 ¹²⁶. Dependiendo de las condiciones de reacción (composición del disolvente, principalmente), pueden estar presentes mezclas de $\text{Zn}(\text{AlH}_4)_2$:

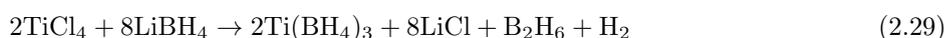


2. Antecedentes

En el caso de los borohidruros hay mucha más variedad que en los alanos. Existen borohidruros tanto mono-cación como bi-cación de metales de transición, lantánidos y actínidos. En las Figuras 2.7 y 2.8 se presentan las “tablas periódicas” de los borohidruros reportados, así como sus respectivas temperaturas de deshidrogenación.

•Borohidruro de titanio

El $\text{Ti}(\text{BH}_4)_3$ es un material volátil e inestable que se descompone espontáneamente a temperatura ambiente. El primer intento por producirlo fue una reacción entre LiBH_4 (en exceso) y vapor de TiCl_4 ¹²⁷. Se observó que el Ti^{4+} se reducía a Ti^{3+} .



Fang *et al.* propusieron la formación in situ de $\text{Ti}(\text{BH}_4)_3$ después de la molienda de 3LiBH_4 y TiF_3 y el calentamiento hasta $130\text{ }^\circ\text{C}$. Los materiales probados liberaron más del 5% en peso a aproximadamente $70\text{-}90\text{ }^\circ\text{C}$. La identificación de $\text{Ti}(\text{BH}_4)_3$ se consiguió utilizando espectroscopía infrarroja in situ durante el calentamiento¹²⁸. La reacción de descomposición propuesta fue la siguiente:



Más tarde en 2014, Callini *et al.* reportaron la formación de $\text{Ti}(\text{BH}_4)_3$ mediante molienda mezclando (no se dan muchos detalles) exceso de LiBH_4 y TiCl_3 ¹²⁹. La formación de $\text{Ti}(\text{BH}_4)_3$ ocurrió en la superficie de las mezclas y después se liberó en fase gaseosa. La descomposición del $\text{Ti}(\text{BH}_4)_3$ comenzó a temperatura ambiente y terminó a $60\text{ }^\circ\text{C}$. La descomposición procedió de la siguiente manera:



•Borohidruro de zirconio

El $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ fue reportado por primera vez en 1949 usando solventes orgánicos¹²⁷, posteriormente se implementó la reacción en estado sólido¹³⁰:



Se ha reportado la preparación de $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ mediante molienda mecánica y recuperación mediante sublimación a baja temperatura ($-30\text{ }^\circ\text{C}$). El $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ es un compuesto volátil a temperatura ambiente. La estructura cristalina del $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ se determinó a $-173\text{ }^\circ\text{C}$ con grupo espacial cúbico $\text{P-}43\text{m}$ ¹³¹.

•Borohidruro de vanadio

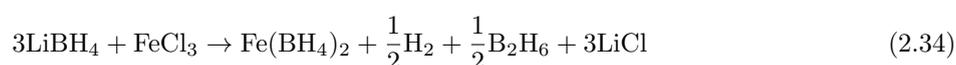
Yang *et al.* reportó la formación de $\mathbf{V(BH_4)_3}$ empleando molienda mecánica de NaBH_4 y VCl_3 ¹³² (Ecuación 2.33). La temperatura de la molienda se controló cuidadosamente mediante una camisa de enfriamiento a $-15\text{ }^\circ\text{C}$ y $20\text{ }^\circ\text{C}$.



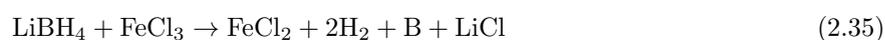
La caracterización por DRX no presentó evidencia clara de la formación de $\text{V(BH}_4)_3$; sin embargo, los cambios en el mecanismo de deshidrogenación en comparación con el NaBH_4 puro se presentaron como prueba indirecta¹³². La deshidrogenación se produjo en un proceso de tres pasos con pérdidas de peso principales a $70\text{ }^\circ\text{C}$, $143\text{ }^\circ\text{C}$ y $245\text{ }^\circ\text{C}$. Cálculos teóricos indican que el $\text{LiV(BH}_4)_4$ (es decir, $[\text{V(BH}_4)_4]^{-1}$) sería un compuesto estable¹³³.

•Borohidruro de hierro

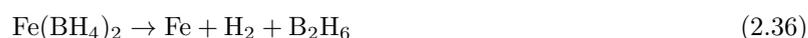
El $\text{Fe(BH}_4)_2$ tiene un contenido de 9.42% peso de hidrógeno. Schaeffer *at al.* prepararon la mezcla de LiBH_4 y FeCl_3 en éter a $-45\text{ }^\circ\text{C}$. Posterior a la evaporación del solvente, el producto filtrado fue consistente con $\text{Fe(BH}_4)_2$ y una reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} ¹²⁵:



La reacción anterior no es reproducible fácilmente. La reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} consume un mol de LiBH_4 :



No se reportó caracterización por DRX o espectroscopia de los productos de reacción. El $\text{Fe(BH}_4)_2$ se descompone entre -10 a $0\text{ }^\circ\text{C}$:

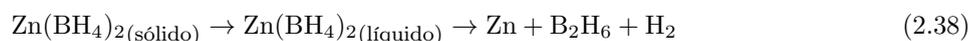


Por su parte, Varin *et al.* mezclaron $2\text{LiBH}_4 + \text{FeCl}_2$ en “condiciones suaves” de molienda (2, 5, 10, 15 y 30 min, a temperatura ambiente, en atmósfera de H_2 de ultra-alta pureza en un molino magnético)¹³⁴; Los resultados de la espectroscopia infrarroja y la difracción de rayos X indicaron la formación de un $\text{Fe(BH}_4)_2$ amorfo inestable, ya que hubo descomposición parcial durante la molienda.

2. Antecedentes

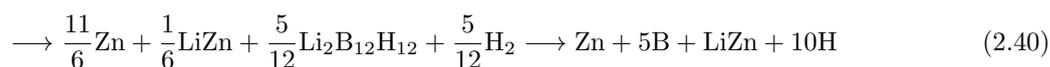
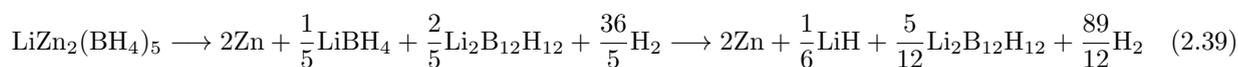
•Borohidruro de zinc

El $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ (8.48 % peso de hidrógeno) se preparó por primera vez vía metátesis entre ZnCl_2 y LiBH_4 en éter a temperatura ambiente y se descompone a partir de los 85 °C para producir Zn, B_2H_6 B y H_2 ¹³⁵. La estructura cristalina del $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ se determinó con cierto grado de controversia, ya que no se ha presentado evidencia experimental válida: la información reportada posiblemente se refiere al borohidruro bi-cación $\text{LiZn}_2(\text{BH}_4)_5$. Los cálculos teóricos de varias estructuras estables apuntan a la posible existencia de polimorfismo y que las energías asociadas a las transformaciones de fase son bajas¹³⁶. La mezcla de $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2 + 2\text{NaCl}$ sintetizada por molienda mecánica funde a 85 °C. Posteriormente, la reacción de deshidrogenación ocurrió entre 85-140 °C¹³⁷. Sin embargo, se registró una importante evolución de diborano. La reacción de deshidrogenación se describió como:

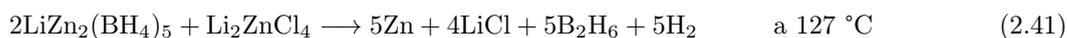


Debido a la formación de B_2H_6 a baja temperatura, el $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ se puede utilizar como fuente de diborano para otras reacciones. Por ejemplo, Friedrich *et al.* llevó a cabo esta reacción (Ecuación 2.38) junto con LiH para monitorear la regeneración de LiBH_4 en condiciones suaves de temperatura y presión¹³⁸.

El $\text{LiZn}_2(\text{BH}_4)_5$ se sintetizó mediante la reacción entre LiBH_4 y ZnCl_2 utilizando molienda mecánica (criogénica y temperatura ambiente). La estructura del $\text{LiZn}_2(\text{BH}_4)_5$ consta de dos andamios 3D interpenetrados de iones complejos $[\text{Zn}_2(\text{BH}_4)_5]^-$ y cationes Li^+ , similar a la estructura de algunos MOF¹³⁹. Se calcula que el $\text{LiZn}_2(\text{BH}_4)_5$ se descompone en una vía bastante compleja¹⁴⁰:



Ravnsbæk *et al.* estuvo de acuerdo sobre la naturaleza compleja (reacciones acopladas) de la deshidrogenación, y las resumió como¹⁴¹:



En conclusión, los antecedentes aquí presentados concernientes al LiAlH_4 y LiBH_4 , los métodos de preparación de materiales para almacenamiento de hidrógeno y la síntesis de hidruros complejos de metales de transición, sirvieron como base del presente trabajo de tesis.

3. Objetivos

Producir mezclas reactivas de alanos y borohidruros con metales de transición por métodos no convencionales (molienda mecánica criogénica).

- Obtener las condiciones ideales de mezclado tales como tiempo, tasa de agitación del vial y relaciones estequiométricas.
- Evaluar el efecto de la adición de sales de metales de transición, con base en la modificación de propiedades termodinámicas como la temperatura de deshidrogenación.
- Caracterizar los productos obtenidos de molienda y de deshidrogenación.
- Identificar las condiciones (P, T) de reacción de deshidrogenación para los materiales producidos por molienda mecánica criogénica.
- Realizar un estudio comparativo de la producción de hidruros complejos de metales de transición.

Con estos objetivos se espera avanzar en el conocimiento y control de las reacciones así como las variables implicadas en el proceso mecanoquímico de materiales almacenadores de hidrógeno y las subsecuentes mejoras en propiedades físicas y químicas y determinar criterios de selección de materiales y sentar precedentes para mejorar las propiedades previamente mencionadas.

4. Justificación

La búsqueda e implementación de nuevas fuentes de energía limpias y renovables se ha convertido no solo en un desafío, sino una necesidad global consecuencia de la dependencia excesiva a los combustibles fósiles, la cual nos ha orillado a una fuerte crisis energética aunada al deterioro ambiental producido por los hidrocarburos. El uso del hidrógeno como potencial suministro de energía química ha sido tema de interés durante mucho tiempo. El hidrógeno promete tener un impacto crucial en el desarrollo de áreas de la ingeniería cuyas aplicaciones están enfocadas hacia un futuro energéticamente sostenible: producción de electricidad a partir de celdas de combustible, refinamiento de metales, bio-combustibles líquidos, generación de calor, almacenamiento de energía, transporte, etc.

El almacenamiento de hidrógeno es una tecnología clave para el desarrollo de aplicaciones tanto estacionarias como móviles. El almacenamiento en estado sólido representa la alternativa con mayor potencial de ser empleada a gran escala gracias a la variedad de propiedades químicas, termodinámicas y cinéticas conocidas, sumadas a otras aún sin explorar. El estudio de hidruros complejos como el LiAlH_4 y el LiBH_4 como sistemas almacenadores de hidrógeno, se enfoca prioritariamente en la reducción de la temperatura de descomposición y en acelerar la cinética de deshidrogenación. Lo anterior, es la principal motivación del proyecto que concierne al presente trabajo de tesis, así como exponer bases para futuras investigaciones relacionadas con el uso de alanos y borohidruros como materiales almacenadores de hidrógeno.

Con base en la información previamente expuesta en el estado del arte, se decidió realizar un estudio de mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{MX}_n$ y $\text{LiBH}_4/\text{MX}_n$ ($M = \text{Ti, Zr, V, Fe y Zn}$; $X = \text{Cl, F, H}$) procesadas por molienda mecánica criogénica o molienda convencional y se estudiaron sus propiedades de deshidrogenación, aportando evidencia experimental en un contexto donde los reportes relacionados con los métodos de síntesis, propiedades de deshidrogenación y características fisicoquímicas y estructurales es escasa^{19,20}. La selección de compuestos de metales de transición para las mezclas se hizo con base en el efecto positivo de la adición de cationes de alta electronegatividad (χ_P) en la reducción de la T_d de hidruros complejos. Las relaciones estequiométricas y los parámetros de molienda utilizados en los experimentos se establecieron inicialmente pensando en la síntesis de nuevos alanos y borohidruros de metales de transición y evitar su descomposición durante la síntesis o, por otra parte, la formación de mezclas reactivas con baja temperatura de deshidrogenación.

El uso de la molienda mecánica criogénica permite la síntesis de materiales almacenadores de hidrógeno sensibles al incremento de temperatura y con elevada área superficial que facilita la interacción de componentes para la conformación de materiales con baja temperatura de descomposición, como pueden ser los alanatos o borohidruros de metales de transición y las mezclas reactivas de hidruros complejos. El estudio y síntesis de materiales para almacenamiento de hidrógeno con baja temperatura de descomposición y rápida cinética de deshidrogenación por medio de molienda mecánica, sin la intervención de solventes orgánicos, permitiría en un futuro su uso como fuente de combustible en aplicaciones específicas a pequeña y mediana escala como, por ejemplo, suministro de hidrógeno a nivel industrial o en forma de cartuchos recargables para equipos estacionarios o móviles^{19,142}.

5. Experimentación

Las actividades realizadas durante el proyecto de investigación tuvieron la siguiente secuencia (Figura 5.1):



Figura 5.1: Esquema de la secuencia de pasos en el desarrollo experimental.

5.1. Acondicionamiento y preparación de materiales

Los materiales de partida fueron polvos de LiAlH_4 (95 %-97 % de pureza), polvos de LiBH_4 con pureza nominal de $\geq 95\%$ así como los haluros de metales de transición presentados en la Tabla 5.1. Todos los reactivos fueron adquiridos de Sigma Aldrich y fueron usados sin purificación adicional. Todos los materiales antes mencionados fueron almacenados y manejados dentro de una cámara de guantes Vigor[®] con atmósfera de argón (99.998 % de pureza) y control del contenido de oxígeno y humedad (ambos <10 ppm) con el fin de evitar la oxidación de los reactivos y las muestras preparadas.

Tabla 5.1: Materiales iniciales (Haluros e hidruros de metales de transición).

Materiales	Pureza nominal
TiH ₂	98 %
TiF ₃	99.9 %
TiCl ₄	99.9 %
VCl ₃	97 %
ZrCl ₄	99.99 %
FeCl ₂	99.99 %
ZnCl ₂	99.99 %

Los cloruros son los tipos de catalizadores más utilizados para el almacenamiento de hidrógeno en hidruros complejos¹⁴³⁻¹⁴⁷, siendo más seguros y estables que otros compuestos como los fluoruros. Esta fue la principal motivación para priorizar su adquisición sobre otros haluros.

5.1.1. Molienda mecánica

Las mezclas de hidruro complejo y haluro fueron pesadas de acuerdo a las razones estequiométricas 2:1, 3:1, 5:1 o 95:5. Los polvos se depositaron en un vial de molienda junto con bolas de zirconia estabilizada en una relación polvo/bolas de 1:15, en "batches" con 0.6 g de polvo. Con base en la experiencia del grupo de investigación en resultados preliminares del proyecto, 0.6 g es suficiente material para la posterior caracterización.

El equipo para la molienda fue un molino Cryomill Retsch[®] con ajuste digital para frecuencia de vibración (movimiento) de 5-30 Hz (300-1800 min⁻¹). El tiempo de molienda puede ser configurado en ciclos de 30 segundos a 99 minutos por periodos de descanso de la misma duración, tanto a temperatura ambiente como criogénicamente. El vial para molienda fue fabricado de acero inoxidable con un diseño de tapa roscada y un volumen de 50 ml.

Se realizaron moliendas con y sin enfriamiento con circulación de nitrógeno líquido para fines comparativos. Los tiempos de molienda fueron de entre 10-30 minutos, así como frecuencias de entre 10-30 Hz. Todas las moliendas criogénicas tuvieron un pre-enfriamiento de 10 minutos con una tasa de agitación de 5 Hz para que el material se encontrara a baja temperatura cuando la molienda a mayor frecuencia comenzara. Al concluir la molienda, el material fue recuperado en viales de vidrio, los cuales fueron cerrados en atmósfera de argón y sellados con Parafilm[®] dentro de la cámara de guantes hasta su caracterización.

5. Experimentación

5.2. Desorción programada por temperatura

La desorción programada por temperatura o DPT, es una técnica bien conocida en el área de almacenamiento de hidrógeno, de la cual se obtiene información de la cinética de reacción de los materiales. La desorción se llevó a cabo en un reactor tipo Sieverts, diseñado, construido y validado por el grupo de investigación¹⁴⁸. La instrumentación del reactor comprende:

- 2 transductores de presión de alta precisión ($\Delta p=0.001$ bar), para la muestra y la referencia respectivamente (hasta 100 bar, serie 33X, Keller). Ambos transductores incluyen sondas de temperatura.
- 3 controladores de temperatura de alta precisión para el horno y reservorios (muestra y referencia). Todos los controladores de temperatura son series TK de Autonics.

Los controladores de temperatura y los transductores de presión recopilan datos cada 5 s. Toda la instrumentación tiene conexión a una computadora a través de USB. En este equipo puede llevarse a cabo la caracterización de reacciones de hidrogenación/deshidrogenación además de experimentos bajo condiciones isotérmicas de hidruros complejos.

0.3 g de muestra fueron transportados al aparato tipo Sieverts desde la cámara de guantes en un portamuestras conectado a una válvula cerrada, esto con la finalidad de evitar el contacto con oxígeno. Después de montar el portamuestras en el reactor, se procedió a limpiar el sistema con tres ciclos sucesivos de argón y vacío. Posteriormente, se fijó la presión inicial del experimento en 1 bar de hidrógeno (Hidrógeno cromatográfico, 99.998 % de pureza). Las muestras fueron calentadas con una rampa de calentamiento de 1 °C/min hasta 250 °C para las mezclas de LiAlH_4 y hasta 350 °C para las mezclas de LiBH_4 . En casos particulares se usaron rampas de calentamiento de 5 °C/min. En esos casos se informa en la redacción de la presente tesis. Al concluir la deshidrogenación, las muestras se enfriaron hasta temperatura ambiente y el hidrógeno dentro del reactor fue liberado. Finalmente, el portamuestras fue transportado a la cámara de guantes para la recuperación de los polvos. Para los experimentos cuasi-isotérmicos, las mezclas fueron calentadas con una rampa de calentamiento de 5 °C/min hasta la temperatura de interés, la cual fue escogida dependiendo del tipo de mezcla, y mantenidas en condiciones isotérmicas por 4 h.

5.3. Caracterización estructural y composicional

5.3.1. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) se utilizó para identificar la presencia o ausencia de fases cristalinas en las mezclas molidas y deshidrogenadas. Para la caracterización, las muestras fueron preparadas dentro de la cámara de guantes. El material fue colocado en un portamuestras especialmente diseñado para la prueba y cubierto con cinta Kapton para evitar su oxidación o descomposición. El difractómetro de rayos X que se usó fue un equipo Bruker D2 Phaser (Cu K_{α} , 30 kV, 10 mA) ubicado en la Unidad Morelia del Instituto de Investigaciones en Materiales. El intervalo de medición fue de 10 a 90 ° en 2Θ , con un tiempo y tamaño de paso de 0.75 segundos y 0.02 °, respectivamente. Para la identificación de fases se utilizó el software Match!, y las bases de datos Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) y Crystallography Open Database (COD).

5.3.2. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier

Se empleó espectroscopía de infrarrojo (FT-IR) con la finalidad de: *i*) Corroborar la mezcla de los materiales molidos con base en la presencia de modos de vibración de enlaces Al-H y B-H, *i. e.*, que no hubo descomposición de las mezclas durante la molienda; *ii*) Confirmar la deshidrogenación parcial o total de los materiales posterior a las pruebas DPT o durante la molienda, lo cual permitiría modificar parámetros como el tiempo de molienda y la frecuencia de agitación; *iii*) Explorar la posible interacción de elementos o la formación de compuestos amorfos no identificados por DRX con base en la aparición de nuevas bandas en el espectro de infrarrojo.

Las muestras fueron preparadas dentro de la cámara de guantes en forma de pastillas de 7.0 mm de diámetro utilizando KBr como agente dispersante (previamente secado a 120 °C en vacío por 1 hora). Las pastillas fueron guardadas en pequeños portamuestras y selladas para su traslado al equipo. Se usó un espectrómetro FT-IR Nicolet™iS™10 ubicado en la Unidad Morelia del Instituto de Investigaciones en Materiales. Este equipo dispone de un estándar Ge/KBr optimizado para infrarrojo medio. El equipo se usó en modo ATR, se realizaron 64 barridos a una resolución espectral de 0.1 cm^{-1} en un intervalo de 650 a 3000 cm^{-1} .

5. Experimentación

5.3.3. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (MEB) se utilizó para observar la morfología, tamaño de partícula y distribución de los elementos en algunas mezclas seleccionadas, tanto molidas como deshidrogenadas. Los polvos se esparcieron en una cinta bi-adherente de grafito colocada sobre un portamuestras. El manejo de las muestras se llevó a cabo dentro de la cámara de guantes. Las muestras fueron selladas con atmósfera de argón y transportadas a un microscopio JEOL JSM-IT300 ubicado en el Laboratorio de microscopía en la ENES Campus Morelia. El equipo cuenta con observación por electrones secundarios y retrodispersados, así como dos detectores para microanálisis químico. Se empleó un voltaje de aceleración de entre 10 y 20 keV. Se estimó la composición química y la distribución elemental mediante espectroscopía por dispersión de energía de rayos X. Las imágenes usadas para mostrar detalles superficiales se obtuvieron a x500, x1000, x2500 y x3000.

5.3.4. Calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) se usó para registrar eventos térmicos tales como transiciones de fase y reacciones de deshidrogenación de algunas muestras de interés. Debido a las condiciones impuestas por la pandemia de COVID-19, no fue posible caracterizar todos los materiales por este medio.

Aproximadamente 5 mg de polvo se depositaron en crisoles de alúmina para posteriormente ser caracterizados. Se usó un equipo SENSYS EVO DSC localizado en la Unidad Morelia del Instituto de Investigaciones en Materiales. Cuenta con un rango de temperatura de -120 °C hasta 830 °C con una precisión de ± 0.02 °C y se encuentra dentro de una cámara de guantes Vigor con atmósfera de argón exclusiva para la operación del equipo. Se programó el calentamiento con los mismos parámetros que la DPT con fines comparativos: para el caso de los alantatos hasta 250 °C y hasta 350 °C para los borohidruros, con una rampa de calentamiento de 1 °C/min.

6. Resultados: Mezclas a partir de LiAlH_4

Con la finalidad de agilizar la lectura de los resultados obtenidos por la caracterización fisico-química de las mezclas, algunos aspectos deben ser aclarados previos a la discusión de los mismos:

- Cada una de las mezclas en la cuales se presentan los resultados de la caracterización realizada serán nombradas de la siguiente forma:

Estequiometría de la mezcla + Temperatura de molienda + Tiempo de molienda + Frecuencia de agitación durante la molienda

Las temperaturas de molienda empleadas se identifican como *Cryomill* (Molienda mecánica criogénica a ≈ -196 °C) y *RT* (Room Temperature). Por ejemplo:



En el caso de algunas muestras particularmente sensibles al incremento de la temperatura, la molienda se efectuó en intervalos de agitación y descanso, denotado al final del nombre de cada una de las mezclas:

(Tiempo de molienda (minutos):Tiempo de descanso (minutos))



- La temperatura de inicio de las reacciones de deshidrogenación (T_d) en los experimentos DPT se estableció como la temperatura a la cual se logró una liberación de hidrógeno del 0.1% en peso. A partir de este porcentaje de deshidrogenación, se descartan las contribuciones de los efectos térmicos (calentamiento) en la cuantificación de la cantidad de hidrógeno liberado.
- En cada sección correspondiente a las diferentes mezclas, se presenta un resumen, en formato de tabla, con los resultados más relevantes obtenidos de las pruebas de deshidrogenación (DPT): T_d inicial [°C], hidrógeno liberado al final de la reacción [% peso] y contenido total de hidrógeno [% peso] de la mezcla, *i. e.*, la cantidad de hidrógeno obtenida considerando una descomposición total, sin la existencia de LiH en los productos de deshidrogenación.
- La caracterización por DPT, DRX y FT-IR del LiAlH_4 y LiBH_4 puros se presenta en todas las gráficas con fines comparativos. Por otro lado, la respectiva caracterización por MEB y DSC realizada a muestras selectas se muestra en el Capítulo 11: Anexos.

6.1. LiAlH₄/TiX_n (X=H, n=2; X=F, n=3; X=Cl, n=4)

El titanio puede trabajar con diferentes estados de oxidación: Ti²⁺, Ti³⁺, Ti⁴⁺. La experimentación realizada en esta sección, consistió en el estudio del efecto de dichos cationes en las propiedades de deshidrogenación del LiAlH₄. Para la molienda mecánica de las mezclas estequiométricas de LiAlH₄, se utilizaron TiH₂, TiF₃ o TiCl₄ como aditivos. Los parámetros de molienda empleados (temperatura, tiempo y frecuencia de agitación) se resumen en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1: Composición y condiciones de molienda de las mezclas LiAlH₄ y compuestos de Ti.

Mezcla	Estequiometría	Temperatura	Tiempo	Frecuencia
LiAlH ₄ /TiH ₂	2LiAlH ₄ +TiH ₂	Criogénica	10 min	25 Hz
			30 min	30 Hz
		Ambiente	10 min	25 Hz
			30 min	30 Hz
Ambiente (mortero)	5 min	-		
LiAlH ₄ /TiF ₃	3LiAlH ₄ +TiF ₃	Criogénica	10 min	20 Hz
			10 min	25 Hz
		Ambiente	10 min	20 Hz
			10 min	25 Hz
	Ambiente (mortero)	5 min	-	
LiAlH ₄ +5 %mol TiF ₃	Criogénica	10 min	20 Hz	
LiAlH ₄ /TiCl ₄	4LiAlH ₄ +TiCl ₄	Criogénica	10 min	25 Hz
	LiAlH ₄ +5 %mol TiCl ₄	Criogénica	10 min	25 Hz

6.1.1. LiAlH₄/TiH₂

En la molienda de las mezclas 2LiAlH₄+TiH₂, se exploró la posible formación de alanato de titanio, en la que el AlH₃ sirviera como un compuesto intermediario, de acuerdo a la ruta de reacción propuesta por Kost¹¹⁷ *et al.* (Ecuación 2.24).

Deshidrogenación de las mezclas LiAlH₄/TiH₂.

De acuerdo con los resultados de las pruebas de desorción DPT presentados en la Figura 6.1, la adición de TiH₂ tuvo un impacto relativamente menor en la reducción de la temperatura de descomposición (T_d) comparado con el LiAlH₄ puro. Los resultados indicaron que no hubo ocurrencia de la reacción propuesta en la Ecuación 2.24. Con una liberación total de entre 4.5-4.7% peso de hidrógeno en todas las muestras, no hubo diferencias significativas en el desempeño de los materiales molidos criogénicamente y a temperatura ambiente. La T_d inicial de todos los materiales se registró 90-100 °C, menor que la del LiAlH₄ puro (Tabla 6.2).

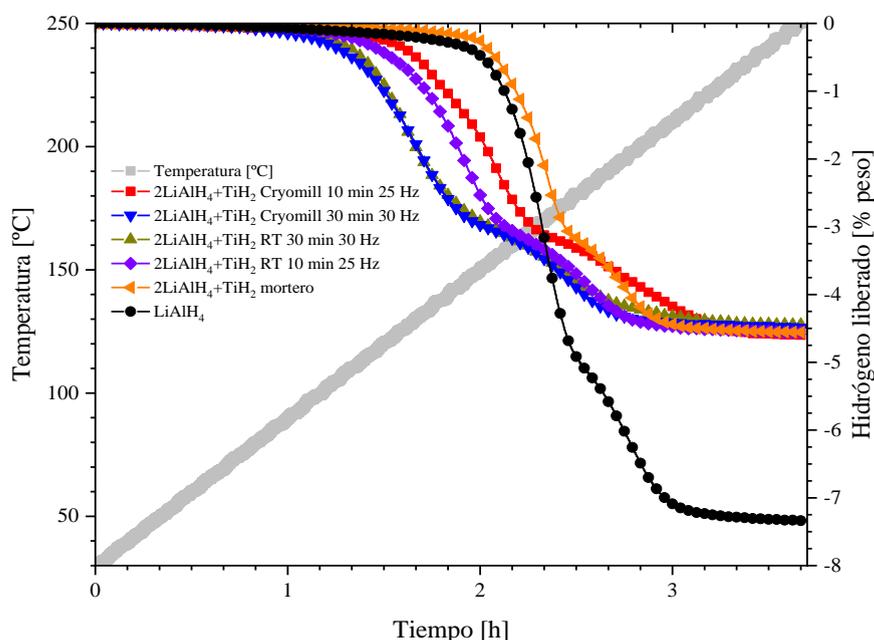


Figura 6.1: Curvas de deshidrogenación de las muestras $\text{LiAlH}_4/\text{TiH}_2$.

Las dos mezclas molidas por 30 minutos a 30 Hz, registraron su máxima tasa de desorción a 130 °C aproximadamente. Los materiales molidos durante 10 minutos a 25 Hz presentaron la mayor tasa de deshidrogenación a 150 °C. Esta reducción en la T_d de las mezclas podría atribuirse a la reducción del tamaño de partícula consecuencia de la molienda mecánica, mejorando la transferencia de calor y reduciendo las distancias de difusión. No se registraron modificaciones en la ruta de deshidrogenación de las mezclas, siendo evidentes las dos etapas de descomposición del LiAlH_4 . Es importante mencionar que incrementar el tiempo de molienda derivó en la descomposición de las mezclas, razón por la cual no se presentan dichos resultados.

Tabla 6.2: Composición, condiciones de molienda, T_d inicial e hidrógeno liberado de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{TiH}_2$.

Materiales	Composición	Condiciones de molienda	T_d inicial [°C]	Hidrógeno liberado [%peso]	Contenido total de hidrógeno [%peso]
$\text{LiAlH}_4/\text{TiH}_2$	2:1	Cryomill 10 min 25 Hz	96	4.6	8.0
		Cryomill 30 min 30 Hz	90	4.5	
		RT 10 min 25 Hz	97	4.6	
		RT 30 min 30 Hz	83	4.5	
		Mortero	130	4.7	

El estudio de mezclas $\text{LiAlH}_4+\text{TiH}_2$ es relativamente escaso y con resultados dispares. Resan *et al.* informaron que la adición de TiH_2 no mejoró las propiedades de deshidrogenación del LiAlH_4 ,

mostrando un comportamiento similar a las curvas presentadas en la Figura 6.1¹⁴⁴. Por otra parte, Liu *et al.* reportaron que la adición de nanopartículas de TiH_2 (10% en peso, 6 h de molienda) produjo el inicio de la descomposición del LiAlH_4 a $75\text{ }^\circ\text{C}$ ¹⁴⁹.

Caracterización de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{TiH}_2$ molidas.

La caracterización mediante DRX de las mezclas molidas, presentada en la Figura 6.2, mostró que los componentes iniciales (LiAlH_4 y TiH_2) persistieron después de la molienda. No se encontraron indicios de la reacción entre los materiales de partida que condujera a la formación del $\text{Ti}(\text{AlH}_4)_2$ cristalino. En todas las mezclas se aprecian las reflexiones más intensas del LiAlH_4 puro: 22.84 ° , 26.8 ° y 27.4 ° en 2Θ . No se identificaron productos de descomposición en ninguno de los materiales, tales como Li_3AlH_6 , LiH , Al o compuestos intermetálicos Al-Ti .

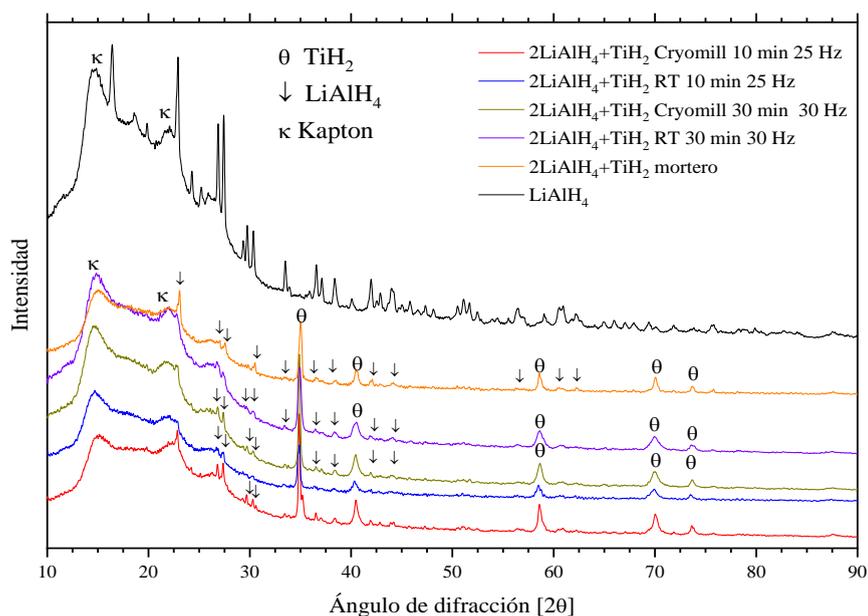


Figura 6.2: Difracción de rayos X de las muestras $\text{LiAlH}_4/\text{TiH}_2$ molidas.

Los resultados de la espectroscopía FT-IR de las moliendas fueron congruentes con los experimentos DPT y la caracterización por DRX (Figura 6.3). Los espectros estuvieron conformados por bandas características del LiAlH_4 . Para el LiAlH_4 , los modos de estiramiento Al-H están localizados en 1764 y 1634 cm^{-1} y los modos de flexión Li-Al-H en 872 y 803 cm^{-1} . La banda a 1434 cm^{-1} en el LiAlH_4 puro y en todas las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{TiH}_2$ corresponde al intermediario Li_3AlH_6 , el cual es una impureza del material de partida. La reducción en la transmitancia y el ensanchamiento de las bandas fue consecuencia de las deformaciones estructurales producidas por la molienda mecánica.

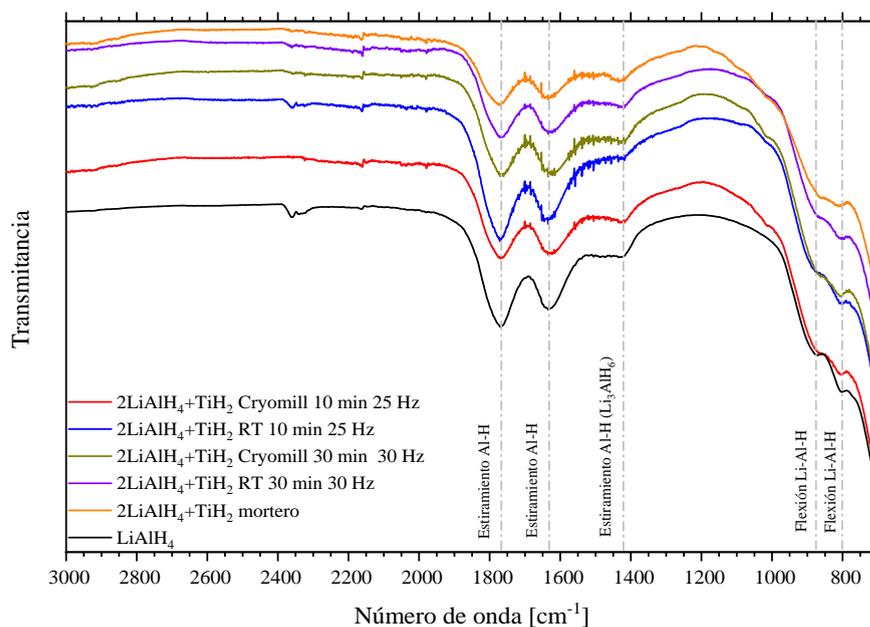


Figura 6.3: FT-IR de las muestras $\text{LiAlH}_4/\text{TiH}_2$ molidas.

Caracterización de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{TiH}_2$ deshidrogenadas.

La caracterización por DRX de los materiales deshidrogenados se presenta en la Figura 6.4. En todos los patrones de difracción se identificaron picos correspondientes a Al, LiH y TiH_2 , lo cual indica de que el hidrógeno liberado por las mezclas provino únicamente del LiAlH_4 . Las reflexiones del LiH ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, $a = 4.085 \text{ \AA}$) y el Al ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, $a = 4.04 \text{ \AA}$) se localizan a ángulos cercanos: 38.4° y 38.7° (hkl: 111), 44.6° y 45° (hkl: 200), 65° y 65.5° (hkl:202) para el LiH y Al respectivamente. Por este motivo, se identificaron estos picos como LiH/Al en los difractogramas.

Por otro lado, en los espectros FT-IR de los materiales deshidrogenados no se identificaron modos de vibración de LiAlH_4 remanente. La presencia de bandas a 850 y 1420 cm^{-1} se atribuyeron a una mínima cantidad de Li_3AlH_6 sin reaccionar (Figura 6.5). Estos resultados indican que no ocurrió una interacción entre el LiAlH_4 y el TiH_2 que promoviera la ocurrencia de la reacción propuesta en la Ecuación 2.24. Se comprobó por DRX la permanencia del TiH_2 tanto en los productos molidos como en los materiales deshidrogenados.

Estos resultados apuntan a que la reducción en la T_d de las mezclas fue consecuencia de la molienda mecánica, sin la interacción entre reactivos, siendo los materiales molidos a mayor tiempo y frecuencia de agitación (30 minutos y 30 Hz) los que comenzaron a deshidrogenar a menor temperatura. Para este tipo de mezclas, no se pudieron identificar diferencias claras entre la molienda mecánica realizada criogénicamente y la llevada a cabo a temperatura ambiente.

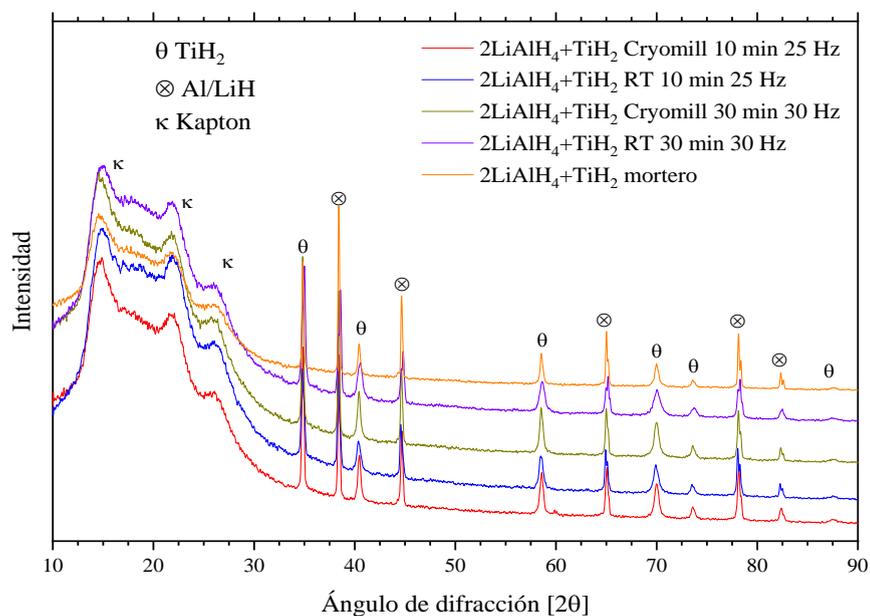


Figura 6.4: Difracción de rayos X de las muestras $\text{LiAlH}_4/\text{TiH}_2$ deshidrogenadas.

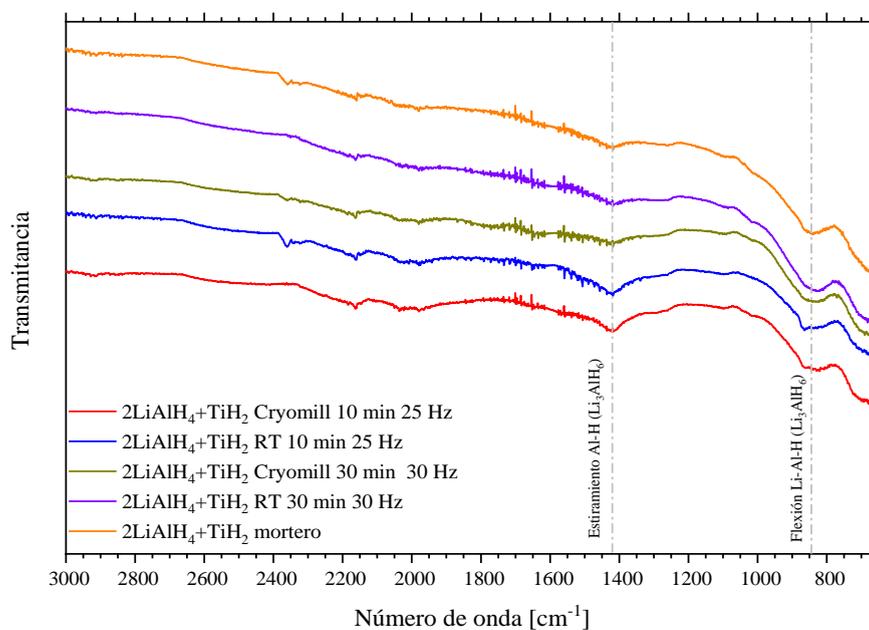


Figura 6.5: FT-IR de las muestras $\text{LiAlH}_4/\text{TiH}_2$ deshidrogenadas.

La deshidrogenación del LiAlH_4 (Ecuación 2.2 y 2.3), sin interactuar con el TiH_2 justifica el comportamiento de las mezclas en las pruebas DPT y la cantidad de hidrógeno liberado. La sola descomposición del LiAlH_4 de las mezclas libera 4.8% peso de hidrógeno, cercano al nivel de deshidrogenación exhibido por las muestras (Tabla 6.2), con un máximo de 4.7% peso de hidrógeno.

6.1.2. $\text{LiAlH}_4/\text{TiF}_3$

El TiF_3 es un catalizador usado con frecuencia en las reacciones de deshidrogenación e hidrogenación del NaAlH_4 y LiAlH_4 . La cantidad de TiF_3 adicionada, en la mayoría de los reportes, varía entre 2 y 10% en moles¹⁵⁰⁻¹⁵³. Hasta donde se tiene conocimiento, en lo que concierne a la preparación de mezclas $3\text{LiAlH}_4+\text{TiF}_3$, solamente Zang *et al.* reportaron la deshidrogenaron de cerca del 2.5% en peso de hidrógeno de estas mezclas¹⁵⁴. En el presente trabajo, se exploró en un inicio la confirmación de una posible reacción de metátesis o en su defecto, distinguir cualquier otro tipo de interacciones.

Deshidrogenación de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{TiF}_3$.

Los resultados de los análisis DPT se presentan en la Figura 6.6. Las dos mezclas $3\text{LiAlH}_4+\text{TiF}_3$ molidas a temperatura ambiente sufrieron descomposición durante la molienda, liberando menos de 0.5% peso de hidrógeno en el análisis DPT (Tabla 6.3). Las mezclas $3\text{LiAlH}_4+\text{TiF}_3$ Cryomill 10 min 20 Hz y $3\text{LiAlH}_4+\text{TiF}_3$ Cryomill 10 min 25 Hz deshidrogenaron entre 4.5-4.6% peso de hidrógeno. La deshidrogenación de ambas mezclas molidas criogénicamente inició a 69 °C y 56 °C para las moliendas a 20 Hz y 25 Hz, respectivamente. Las máximas tasas de desorción de ambos materiales se registraron aproximadamente a 110 °C.

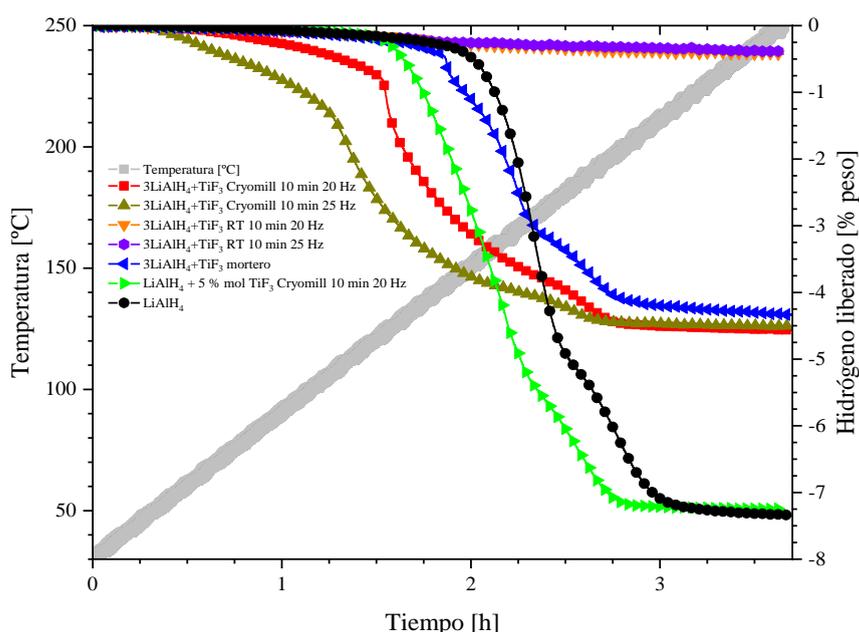


Figura 6.6: Curvas de deshidrogenación de las muestras $\text{LiAlH}_4/\text{TiF}_3$.

Tabla 6.3: Composición, condiciones de molienda, T_d inicial e hidrógeno liberado de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{TiF}_3$.

Materiales	Composición	Condiciones de molienda	T_d inicial [°C]	Hidrógeno liberado [%peso]	Contenido total de hidrógeno [%peso]
$\text{LiAlH}_4/\text{TiF}_3$	3:1	Cryomill 10 min 20 Hz	69	4.6	5.53
		Cryomill 10 min 25 Hz	56	4.5	
		RT 10 min 20 Hz	99	0.43	
		RT 10 min 25 Hz	100	0.38	
		Mortero	94	4.4	
	5 % mol TiF_3	Cryomill 10 min 20 Hz	109	7.3	9.2

Los materiales molidos con enfriamiento con N_2 líquido mostraron cambios en la ruta de deshidrogenación y una liberación de hidrógeno superior al 4.5 %. Este nivel de deshidrogenación llama la atención debido a que el contenido de hidrógeno de las mezclas $3\text{LiAlH}_4+\text{TiF}_3$ es de 4.14 % en peso si el LiAlH_4 se descompone en LiH , Al y H_2 . Estos valores indican que, en las mezclas molidas criogénicamente, ocurrió una reacción entre el LiAlH_4 y el TiF_3 , resultando en una mayor cantidad de hidrógeno liberado consecuencia de la formación de LiF en lugar de LiH . La muestra molida en mortero presentó la misma reacción entre los materiales de partida, con una liberación total de 4.4 % peso, aunque sin modificaciones considerables en la ruta de descomposición con respecto al LiAlH_4 . La mezcla $\text{LiAlH}_4+5\% \text{ mol TiF}_3$ inició su descomposición cerca de los 110 °C, sin exhibir cambios de consideración en las etapas de deshidrogenación comparado con el LiAlH_4 puro.

Caracterización de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{TiF}_3$ molidas.

La caracterización por DRX de los materiales molidos se presenta en la Figura 6.7. Los materiales molidos a temperatura ambiente sufrieron descomposición dentro del vial de molienda, formando Al , LiH , LiF y un compuesto intermetálico Al_3Ti . Las principales reflexiones del Al_3Ti se localizaron a 39.3 ° y 45.7 °. La notación $\text{Al}/\text{LiH}/\text{LiF}$ presentada en la Figura 6.7 es usada para identificar los picos de estos tres componentes cuyas posiciones en 2Θ son muy cercanas:

$$\text{Al (Fm}\bar{3}\text{m, } a = 4.04 \text{ \AA): } 38.63^\circ \text{ (hkl: 111), } 44.9^\circ \text{ (hkl: 200)}$$

$$\text{LiH (Fm}\bar{3}\text{m, } a = 4.085 \text{ \AA): } 38.32^\circ \text{ (hkl: 111), } 44.54^\circ \text{ (hkl: 200)}$$

$$\text{LiF (Fm}\bar{3}\text{m, } a = 4.028 \text{ \AA): } 38.69^\circ \text{ (hkl: 111), } 44.97^\circ \text{ (hkl: 200)}$$

Los difractogramas de las muestras $3\text{LiAlH}_4+\text{TiF}_3$ molidas criogénicamente y la mezcla preparada en mortero, así como la muestra $\text{LiAlH}_4+5\% \text{ mol TiF}_3$ se conformaron únicamente por reflexiones de LiAlH_4 y TiF_3 , sin evidencia de descomposición durante la molienda.

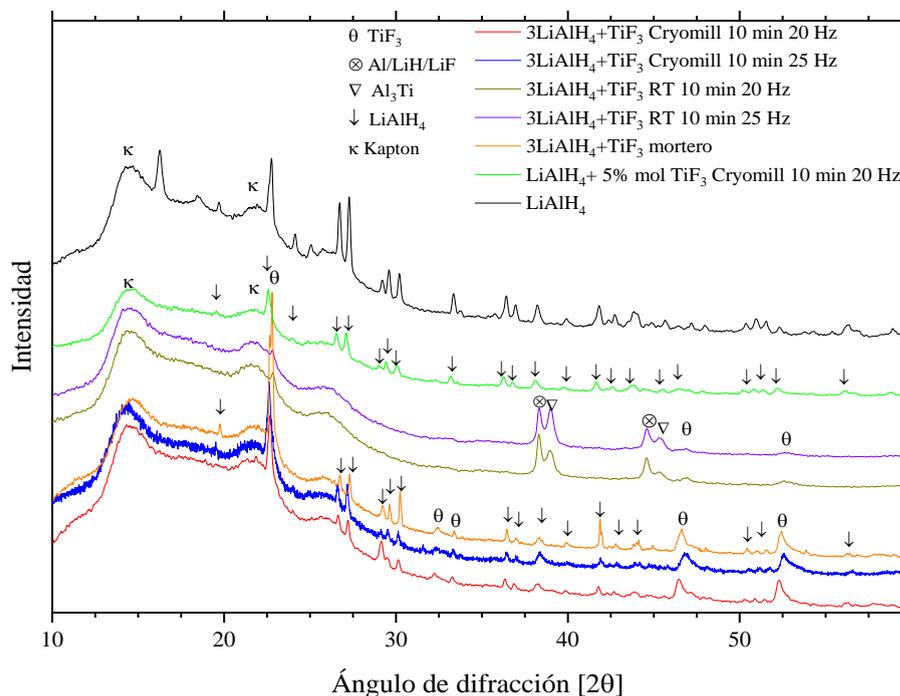


Figura 6.7: Difracción de rayos X de las muestras $\text{LiAlH}_4/\text{TiF}_3$ molidas.

Los resultados de DRX no mostraron nuevas reflexiones que indicaran la formación de un hipotético alanato de titanio cristalino. La disminución en la intensidad de los picos de difracción del LiAlH_4 es consecuencia de las deformaciones estructurales generadas por las colisiones durante la molienda mecánica. Las reflexiones más intensas tanto del LiAlH_4 y del TiF_3 se localizan en posiciones cercanas entre ellos: 23° para el TiF_3 y 22.80° para el LiAlH_4 .

Los resultados de la espectroscopía FT-IR se presentan en la Figura 6.8. Los materiales molidos a temperatura ambiente no mostraron ninguna banda característica, confirmando la descomposición del LiAlH_4 durante la molienda mecánica. La mezcla $\text{LiAlH}_4 + 5\% \text{ mol TiF}_3$ presentó cambios menores en comparación con el LiAlH_4 puro. Las muestras molidas criogénicamente, así como la mezcla preparada en mortero, no mostraron variación en la posición de los modos de vibración correspondientes al LiAlH_4 . Se observó una notable disminución en la intensidad y un ensanchamiento de los modos de vibración. Los dos modos de flexión característicos del LiAlH_4 se traslaparon entre $800\text{-}900\text{ cm}^{-1}$. Esta modificación en los enlaces, atribuidos al desorden generado por la molienda mecánica, sería un factor para la desorción a baja temperatura. No se registraron nuevas bandas que indicaran la formación de un posible alanato de titanio.

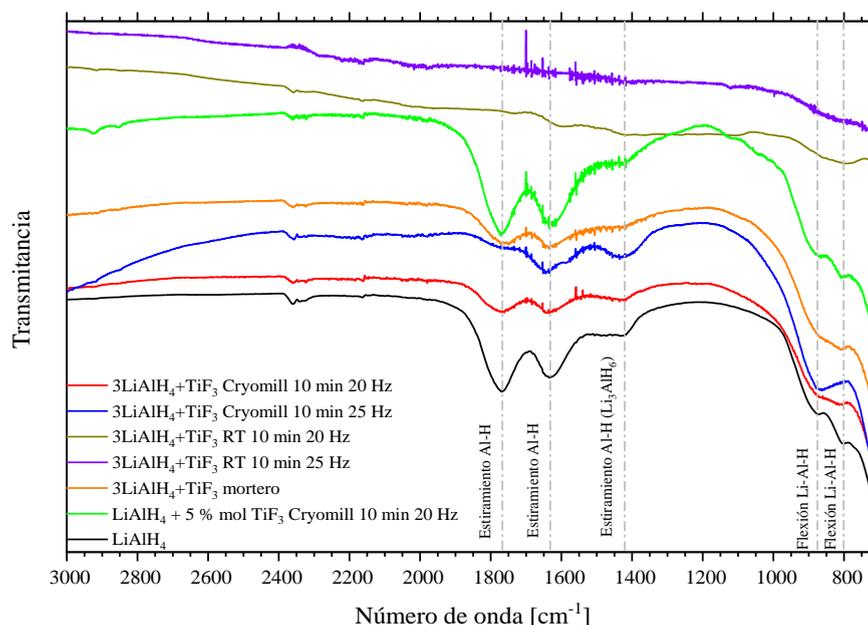


Figura 6.8: FT-IR de las muestras $\text{LiAlH}_4/\text{TiF}_3$ molidas.

La mezcla $3\text{LiAlH}_4 + \text{TiF}_3$ *Cryomill 10 min 25 Hz* inició su descomposición a $56\text{ }^\circ\text{C}$ aproximadamente, la menor T_d de entre todos los materiales de la serie. Por tal motivo, esta muestra se seleccionó para ser caracterizada mediante MEB. En la Figura 6.9 se presenta una imagen de la mezcla $3\text{LiAlH}_4 + \text{TiF}_3$ *Cryomill 10 min 25 Hz* tomada usando electrones secundarios. El material estuvo compuesto por aglomerados de $10\text{-}20\text{ }\mu\text{m}$; que a su vez, estuvieron constituidos por partículas de $1\text{ }\mu\text{m}$ y menores. El mapeo elemental y el análisis EDS (*Energy-dispersive X-ray analysis*, por sus siglas en inglés) mostrados en la Figura 6.10, revelaron una dispersión de elementos razonablemente buena con excepción de pequeñas partículas ricas en Ti y F de entre $5\text{-}1\text{ }\mu\text{m}$ aproximadamente. Los porcentajes de peso registrados para el Al, Ti y F fueron acordes a la estequiometría usada en las moliendas.

Caracterización de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{TiF}_3$ deshidrogenadas.

En la difracción de rayos X de los polvos deshidrogenados se encontraron reflexiones características de Al, LiH y LiF de alta intensidad, localizadas en posiciones cercanas en 2Θ . En todos los materiales con estequiometría 3:1 se conformó la fase Al_3Ti . Diversos estudios reportan la fabricación de Al_3Ti mediante la fusión de Al y Ti a $1340\text{ }^\circ\text{C}$ ¹⁵⁵ o por aleación mecánica con tiempos de molienda de 20 horas o incluso mayores¹⁵⁶⁻¹⁵⁸. Con base en estos antecedentes, llama la atención la formación parcial de Al_3Ti en una mezcla molida 10 minutos y calentada hasta $250\text{ }^\circ\text{C}$. La disminución del tamaño de partícula y la acumulación de esfuerzos en un ambiente reductor

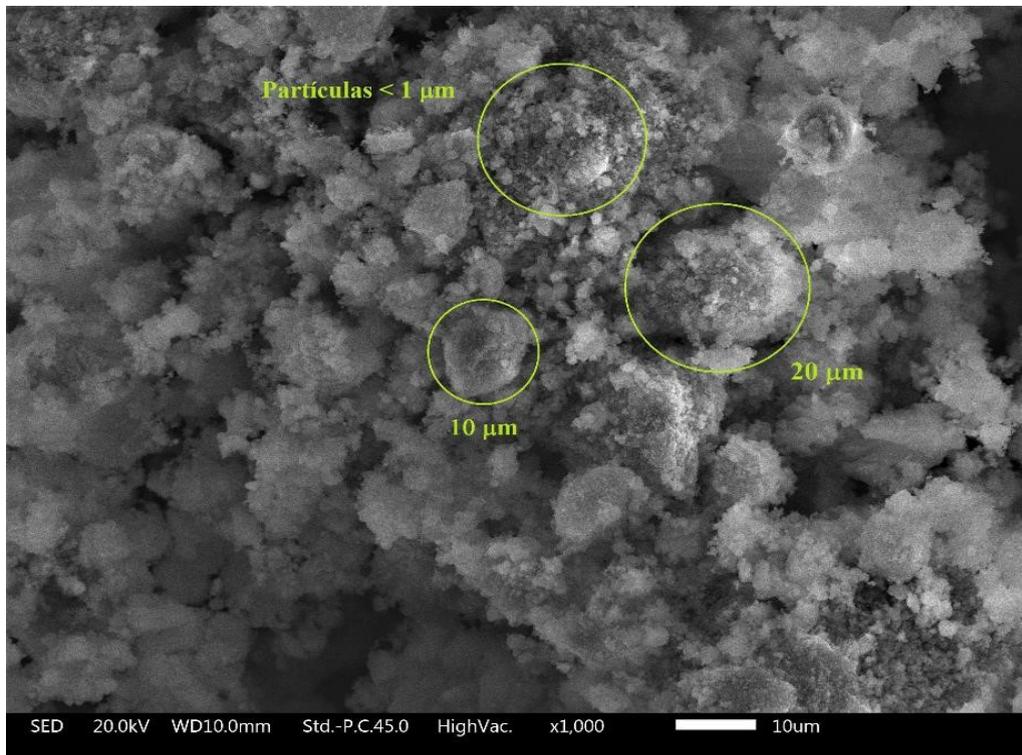


Figura 6.9: Imagen MEB de $3\text{LiAlH}_4+\text{TiF}_3$ Cryomill 10 min 25 Hz molida.

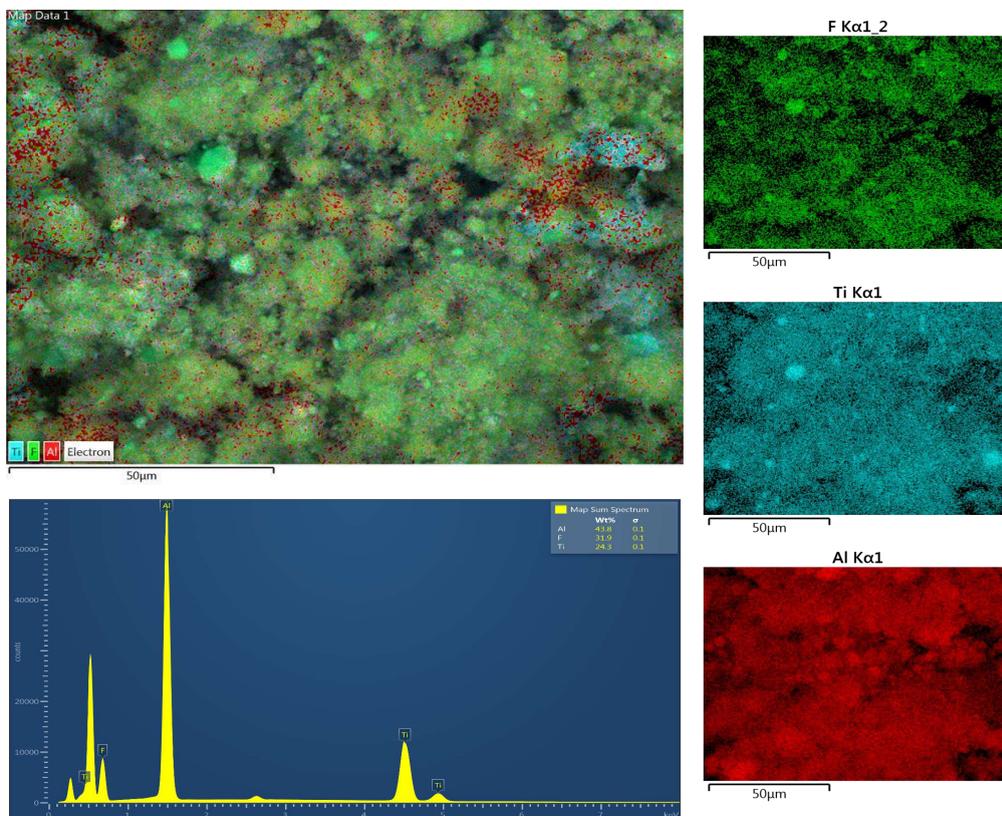


Figura 6.10: Mapeo elemental de $3\text{LiAlH}_4+\text{TiF}_3$ Cryomill 10 min 25 Hz molido.

pudo propiciar la formación de Al_3Ti , desencadenando una desorción a baja temperatura. Algunos informes predicen la posible formación de Al_3Ti como producto de la reacción de descomposición de mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{TiF}_3$, inclusive el Al_3Ti se ha usado como catalizador en la deshidrogenación del NaAlH_4 con resultados positivos^{147,159-161}. Por otra parte, Al_3Ti no fue detectado en la muestra $\text{LiAlH}_4 + 5\% \text{ mol TiF}_3$ posiblemente debido bajo contenido de aditivo.

En todas las muestras deshidrogenadas se encontraron vestigios de TiF_3 : 23° (hkl: 110), 32.7° (hkl: 211), 47° (hkl: 202), 53° (hkl: 312), 58.7° (hkl: 310). No se encontró LiAlH_4 remanente ni Ti puro (P 63/mmc; $a = 2.93664 \text{ \AA}$ $c = 4.65193 \text{ \AA}$). El Ti podría encontrarse en las muestras deshidrogenadas aún como aditivo (TiF_3) o formando fases amorfas Al-Ti (Figura 6.11).

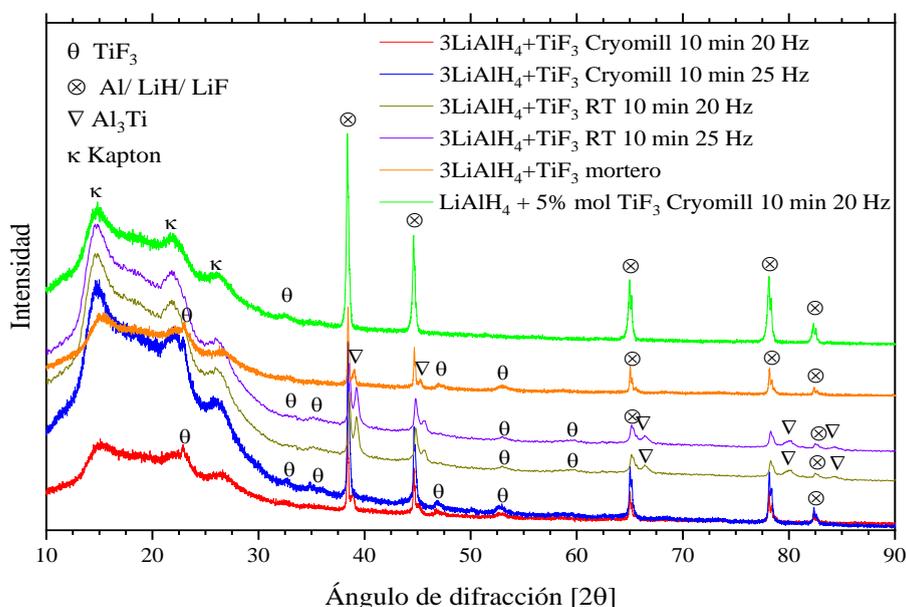


Figura 6.11: Difracción de rayos X de las muestras $\text{LiAlH}_4/\text{TiF}_3$ deshidrogenadas.

En lo que concierne a la caracterización mediante espectroscopía de infrarrojo de los materiales deshidrogenados (Figura 6.12), no se encontraron modos de vibración correspondientes del LiAlH_4 . En todas las muestras se identificaron dos bandas características de Li_3AlH_6 residual: 1410 cm^{-1} para un modo de estiramiento y 850 cm^{-1} para un modo de flexión. El uso de la molienda mecánica criogénica permitió la preparación de mezclas $3\text{LiAlH}_4 + \text{TiF}_3$ sin la liberación anticipada de hidrógeno como en el caso de las muestras molidas a temperatura ambiente.

La formación de LiF y Al_3Ti durante la deshidrogenación propició un nivel superior de liberación de hidrógeno (4.5-4.7%) en comparación con el contenido teórico de 4.1% peso de hidrógeno si la deshidrogenación del LiAlH_4 de la mezcla hubiera dado como únicos productos LiH , Al y H_2 .

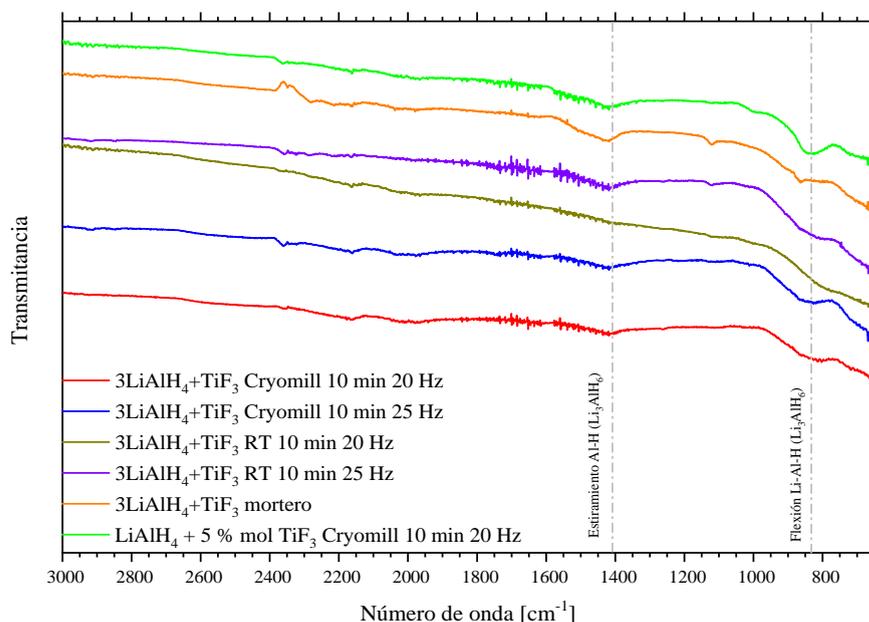


Figura 6.12: FT-IR de las muestras $\text{LiAlH}_4/\text{TiF}_3$ deshidrogenadas.

De igual forma, la muestra $3\text{LiAlH}_4+\text{TiF}_3$ preparada en mortero y la mezcla $\text{LiAlH}_4+5\% \text{ mol TiF}_3$ presentaron un porcentaje de liberación de hidrógeno superior, justificado principalmente por la formación de LiF como producto de la reacción de deshidrogenación en lugar del LiH . Sin embargo, no se observó un impacto significativo en la disminución de la T_d inicial como en el caso de las mezclas criogénicas (Tabla 6.3).

La cantidad de hidrógeno liberado por las mezclas se vio limitada por la permanencia de TiF_3 al concluir la reacción de deshidrogenación. Usualmente, los compuestos fluorados son más estables que otros haluros, dependiendo del estado de oxidación del catión *e. g.*, el TiCl_3 ¹⁰⁵, aditivo que ya no se encuentra disponible comercialmente o el TiCl_4 cuyo efecto en la deshidrogenación del LiAlH_4 se abordará en la siguiente sección.

6.1.3. $\text{LiAlH}_4/\text{TiCl}_4$

El TiCl_4 es un líquido incoloro e inestable, el cual sufre hidrólisis con facilidad, formando un vapor blanco¹⁶². Este reactivo ha sido usado previamente como un aditivo en materiales para almacenamiento de hidrógeno^{159,163,164}. Durante el desarrollo experimental del proyecto de tesis, el manejo de esta sustancia se tornó complicado incluso dentro de un ambiente controlado como una cámara de guantes con atmósfera de Ar.

Los resultados de los análisis DPT se presentan en la Figura 6.13. Es importante mencionar que se probaron diferentes combinaciones de tiempo y frecuencia de agitación con el fin de propiciar una reacción de metátesis entre LiAlH_4 y el TiCl_4 .

Deshidrogenación de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{TiCl}_4$.

Las interacciones entre ambos compuestos resultaron ser demasiado fuertes, derivando en la descomposición de las muestras aún con enfriamiento por circulación de nitrógeno líquido. Por tal motivo, solamente se presentan dos curvas de desorción correspondientes a las mezclas $4\text{LiAlH}_4 + \text{TiCl}_4$ *Cryomill 10 min 25 Hz* (0.66 % peso de hidrógeno liberado) y $\text{LiAlH}_4 + 5\% \text{ mol TiCl}_4$ *Cryomill 10 min 25 Hz*.

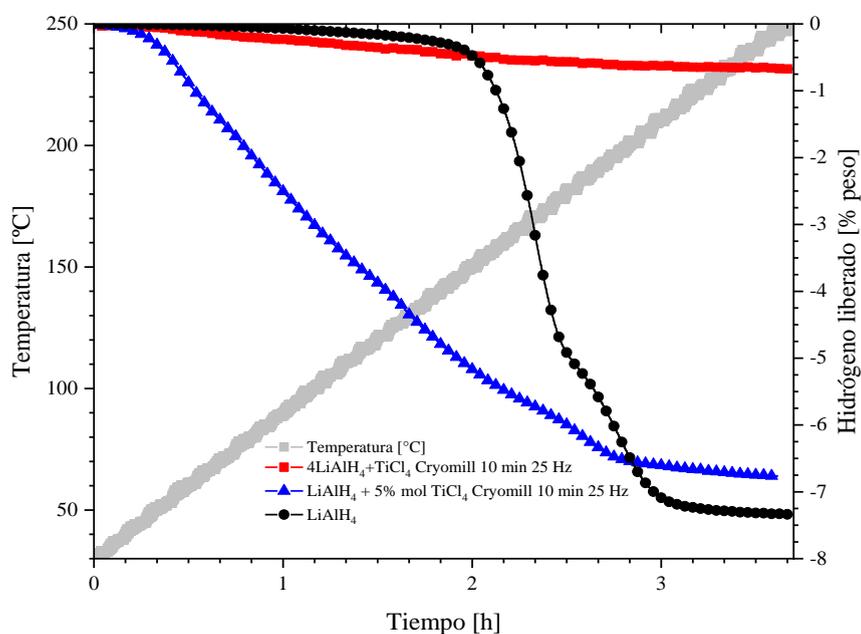


Figura 6.13: Curvas de deshidrogenación de las muestras $\text{LiAlH}_4/\text{TiCl}_4$.

La muestra $\text{LiAlH}_4 + 5\% \text{ mol TiCl}_4$ comenzó su descomposición a 42 °C, con un máximo nivel de desorción a 60 °C. La reacción de deshidrogenación se llevó a cabo en un solo paso, liberando 6.8 % peso de hidrógeno y finalizando aproximadamente a 200 °C (Tabla 6.4). Un ligero cambio de pendiente a 180 °C podría atribuirse a la descomposición del intermediario Li_3AlH_6 formado durante la deshidrogenación del LiAlH_4 . Este comportamiento fue consecuencia de la rápida difusión de un aditivo líquido a la par de la molienda criogénica de corta duración.

Tabla 6.4: Composición, condiciones de molienda, T_d inicial e hidrógeno liberado de las mezclas LiAlH₄/TiCl₄.

Materiales	Composición	Condiciones de molienda	T _d inicial [°C]	Hidrógeno liberado [%peso]	Contenido total de hidrógeno [%peso]
LiAlH ₄ /TiCl ₄	4:1	Cryomill 10 min 25 Hz	57	0.66	4.7
	5 % mol TiCl ₄	Cryomill 10 min 25 Hz	37	6.8	8.4

Caracterización de las mezclas LiAlH₄/TiCl₄.

Los resultados de la caracterización por DRX de la mezcla LiAlH₄+5 % mol TiCl₄ molida y deshidrogenada se presentan en las Figuras 6.14. El material molido se conformó solamente por reflexiones de LiAlH₄. A pesar de la elevada reactividad del TiCl₄, no se encontraron signos de descomposición, por tal motivo no son señaladas las reflexiones en el difractograma correspondiente.

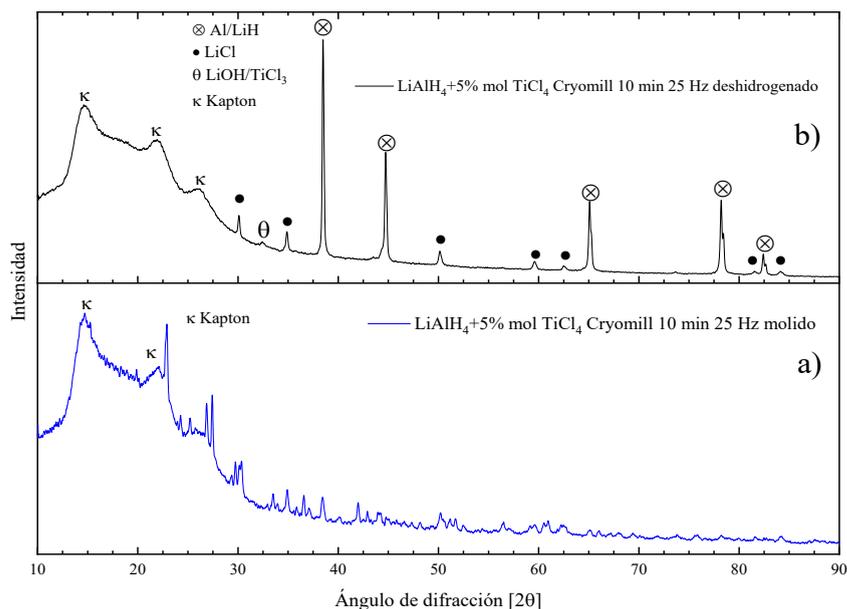


Figura 6.14: Difracción de rayos X de la muestra LiAlH₄+5 % mol TiCl₄ Cryomill 10 min 25 Hz a) molida b) deshidrogenada.

Para el material deshidrogenado (Figura 6.14), se identificaron reflexiones de LiH/Al y LiCl. La presencia de LiCl es resultado de la reacción entre el LiAlH₄ y TiCl₄. Sin embargo, la baja intensidad de las reflexiones de LiCl indicarían la presencia de una cantidad considerable de LiH como producto de deshidrogenación. Las reflexiones características de LiCl se registraron a 30.1 ° (hkl: 111), 34.9 ° (hkl: 200), 50.1 ° (hkl: 202), 59.6 ° (hkl: 311), 62.5 ° (hkl: 222), 81.5 ° (hkl: 313) y 84.1 ° (hkl: 402). No se identificaron Ti metálico o intermetálicos Al-Ti. No obstante, llama la atención la presencia

de un pico localizado en 32.5° el cual podría tener las siguientes contribuciones: *i*) la formación de LiOH (32.42° , hkl: 011) durante el manejo de la muestra para su caracterización; *ii*) la reducción de Ti^{4+} a Ti^{3+} para la formación de TiCl_3 (32.42° , hkl: 111).

Los resultados de espectroscopía FT-IR del material molido no mostró variación en la posición de las bandas con respecto al LiAlH_4 de partida; los modos de estiramiento tanto en LiAlH_4 como en Li_3AlH_6 se mantuvieron constantes (Figura 6.15). No se registraron los modos de vibración pertenecientes al TiCl_4 ¹⁶⁵ o la aparición de nuevas bandas. Se observó un traslape de bandas en la región de los modos de flexión Li-Al-H del LiAlH_4 a 900 cm^{-1} . Adicionalmente, puede existir una contribución de la banda de flexión Li-Al-H del Li_3AlH_6 localizado a 854 cm^{-1} . En el espectro tomado a la muestra deshidrogenada se detectaron bandas remanentes del LiAlH_4 aproximadamente a 1650 cm^{-1} , así como modos de estiramiento y flexión del Li_3AlH_6 a 1410 y 850 cm^{-1} , lo cual indica la descomposición incompleta de la mezcla, justificando el 6.8 % peso de hidrógeno liberado.

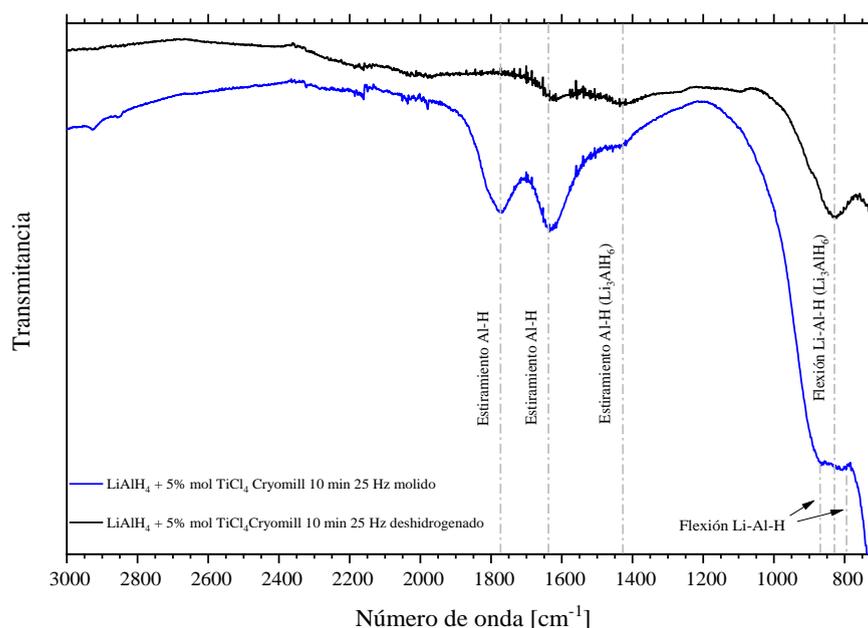


Figura 6.15: FT-IR de la muestra $\text{LiAlH}_4 + 5\%$ mol TiCl_4 Cryomill 10 min 25 Hz molida y deshidrogenada.

Continuando con la caracterización de la mezcla, la Figura 6.16 corresponde a una imagen MEB de la mezcla $\text{LiAlH}_4 + 5\%$ mol de TiCl_4 molida criogénicamente. La morfología encontrada fue congruente con los productos típicos obtenidos por molienda mecánica: El material estuvo compuesto por aglomerados de hasta $50\ \mu\text{m}$ conformados por partículas de $1\text{-}5\ \mu\text{m}$. Por otro lado, de acuerdo al mapeo elemental y al análisis EDS hecho a la muestra (Figura 6.17), la distribución uniforme de Ti y Cl durante la molienda se vio facilitada por el estado líquido del aditivo.

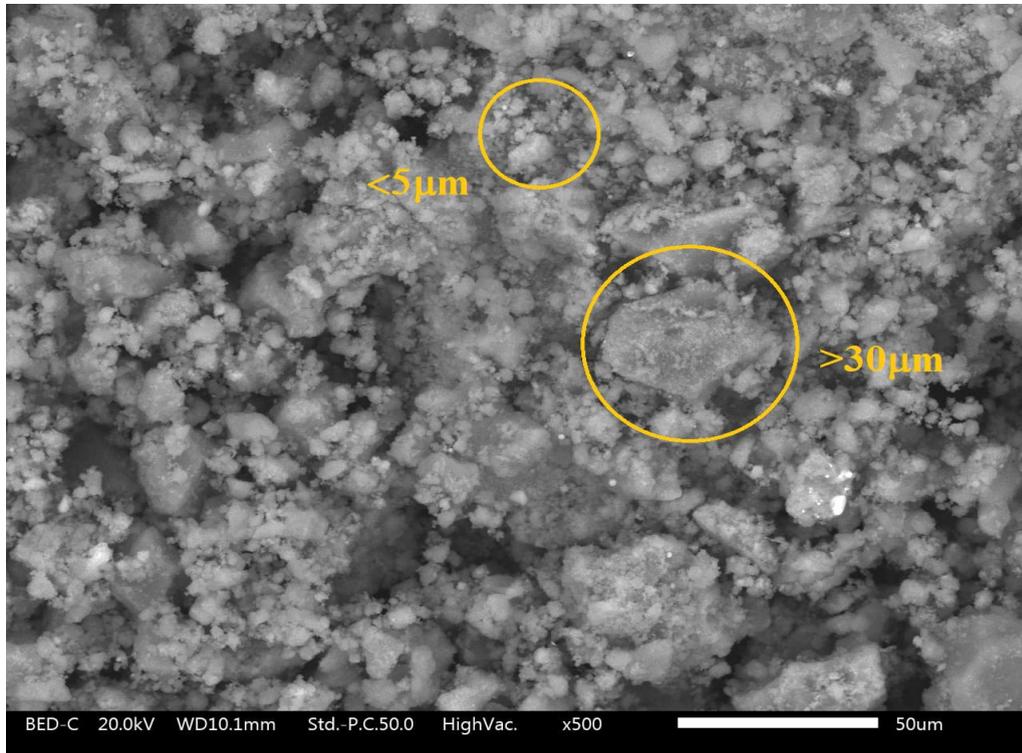


Figura 6.16: Imagen MEB de $\text{LiAlH}_4 + 5\%$ mol TiCl_4 Cryomill 10 min 25 Hz molida.

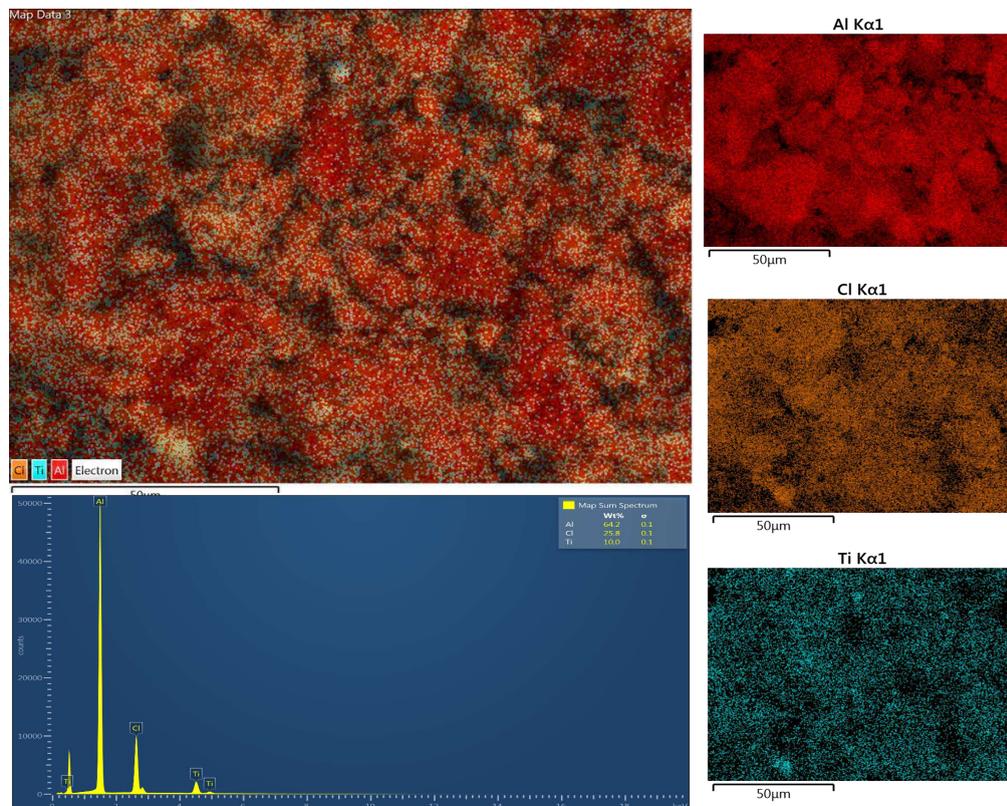


Figura 6.17: Mapeo elemental de $\text{LiAlH}_4 + 5\%$ mol TiCl_4 Cryomill 10 min 25 Hz molida.

Capítulo 6. Resultados: Mezclas a partir de LiAlH₄

La adición de 5% mol TiCl₄ mejoró las propiedades de deshidrogenación del LiAlH₄ al ser procesada bajo condiciones adecuadas de temperatura, tiempo y frecuencia de agitación. Las investigaciones en el área de almacenamiento de hidrógeno concernientes a las mezclas LiAlH₄/TiCl₄ son escasas. Lo anterior, podría ser consecuencia de la elevada reactividad y el difícil manejo del TiCl₄, lo cual limita la producción de esta clase de mezclas y el estudio de sus propiedades de deshidrogenación.

Fu *et al.* reportaron la molienda de LiAlH₄ y su posterior dopaje con 2% mol de TiCl₄. La T_d y la forma de las curvas DPT presentadas en el artículo¹⁶³ son similares a las aquí reportadas. Sin embargo, existen diferencias sustanciales entre las dos investigaciones. Los materiales de Fu *et al.* se mezclaron con Et₂O utilizando tres métodos de molienda diferentes (ninguno de estos métodos incluía la molienda criogénica), con tiempos de molienda de entre 15 y 90 minutos. Posiblemente, la baja cantidad de TiCl₄ usada como catalizador permitió tiempos mayores de mezclado sin derivar en la descomposición de las muestras. En el presente trabajo de tesis, la mezcla se molió en 10 minutos (en un solo ciclo de molienda) y sin el uso de solventes orgánicos, registrando un nivel de liberación de hidrógeno superior: 6.0%¹⁶³ contra 6.8% (Tabla 6.4).

Con base en los resultados obtenidos en los análisis DPT y la caracterización fisicoquímica, la ruta de deshidrogenación propuesta para la mezcla *LiAlH₄+5% mol TiCl₄* es la siguiente (Ecuación 6.1).



En la reacción propuesta se libera 6.75% peso de hidrógeno, cercano al 6.8% liberado por la mezcla durante la prueba DPT. El Ti se encontraría disperso en escala nanométrica en la mezcla deshidrogenada. Al consumirse el TiCl₄, el excedente de LiAlH₄ pudo dar paso a la formación de una mínima fracción de Li₃AlH₆, variando la proporción final de LiH y Al en comparación con la reacción propuesta (Ecuación 6.1).

En conjunto, el uso de compuestos base Ti, la molienda criogénica y el control de la energía transferida a las muestras promovió una importante reducción en la T_d. El procesamiento de mezclas por molienda mecánica a baja temperatura (*e. g.*, circulación de N₂ líquido) demostró que no son necesarios tiempos largos de molienda para mejorar la cinética de reacción y reducir la T_d del LiAlH₄.

6.2. $\text{LiAlH}_4/\text{ZrCl}_4$

El Zr es otro elemento de transición utilizado con frecuencia en el área del almacenamiento de hidrógeno, como agente dopante del LiAlH_4 ¹⁶⁶⁻¹⁶⁸. En el presente estudio, se prepararon mezclas de LiAlH_4 con ZrCl_4 por molienda mecánica, criogénica y a temperatura ambiente. Las condiciones de molienda utilizadas y los resultados de las pruebas DPT se presentan en la Tabla 6.5 y en la Figura 6.18 respectivamente.

Tabla 6.5: Composición y condiciones de molienda de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{ZrCl}_4$.

Mezcla	Estequiometría	Temperatura	Tiempo	Frecuencia
$\text{LiAlH}_4/\text{ZrCl}_4$	$4\text{LiAlH}_4+\text{ZrCl}_4$	Criogénica	10 min	20 Hz
			10 min	25 Hz
		Ambiente	10 min	20 Hz
			10 min	25 Hz
	$\text{LiAlH}_4+5\% \text{mol ZrCl}_4$	Criogénica	10 min	20 Hz

Deshidrogenación de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{ZrCl}_4$.

El uso de ZrCl_4 como aditivo probó ser efectivo en la reducción de la T_d del LiAlH_4 . La reacción de deshidrogenación de todas las muestras inició alrededor de $40\text{ }^\circ\text{C}$. La mezcla con mejor desempeño fue $4\text{LiAlH}_4+\text{ZrCl}_4$ Cryomill 10 min 20 Hz, liberando cerca de su contenido total de hidrógeno *i. e.*, 4.1 % de 4.19 % en peso (Tabla 6.6).

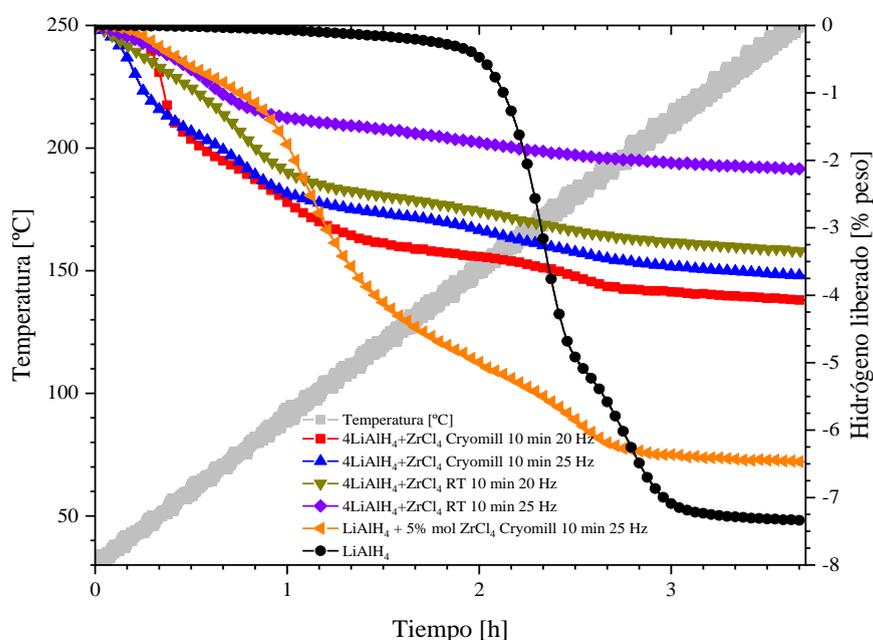


Figura 6.18: Curvas de deshidrogenación de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{ZrCl}_4$.

Capítulo 6. Resultados: Mezclas a partir de LiAlH_4

La mezcla $4\text{LiAlH}_4 + \text{ZrCl}_4$ *Cryomill 10 min 25 Hz* desorbió el 88 % de su contenido de hidrógeno. Los materiales molidos a temperatura ambiente deshidrogenaron el 78 % (20 Hz) y 50 % (25 Hz) del contenido total de hidrógeno. La progresiva disminución del hidrógeno liberado se debió al aumento de la frecuencia y temperatura de molienda, derivando en la descomposición parcial de los materiales durante la molienda. La muestra $\text{LiAlH}_4 + 5\% \text{ mol ZrCl}_4$ desorbió 6.5 % de hidrógeno. Este porcentaje es mayor a la cantidad de hidrógeno que liberaría la mezcla obteniendo LiH, Al y H_2 como únicos productos de deshidrogenación (6.02 % peso). El nivel de deshidrogenación de la muestra indica la reacción entre el LiAlH_4 y el ZrCl_4 para la formación de LiCl.

Tabla 6.6: Composición, condiciones de molienda, T_d inicial e hidrógeno liberado de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{ZrCl}_4$.

Materiales	Composición	Condiciones de molienda	T_d inicial [°C]	Hidrógeno liberado [%peso]	Contenido total de hidrógeno [%peso]
$\text{LiAlH}_4/\text{ZrCl}_4$	4:1	Cryomill 10 min 20 Hz	38	4.1	4.2
		Cryomill 10 min 25 Hz	31	3.7	
		RT 10 min 20 Hz	34	3.3	
		RT 10 min 25 Hz	38	2.1	
	5 % mol ZrCl_4	Cryomill 10 min 25 Hz	42	6.5	8.03

Caracterización de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{ZrCl}_4$ molidas.

La caracterización por DRX de las mezclas molidas se presenta en la Figura 6.19. En los patrones de difracción obtenidos no fue posible identificar ZrCl_4 cristalino en los materiales molidos, ya fuese en fase ortorrómbica (P c a 21)¹⁶⁹ o en fase monoclinica (P 1 2/c 1)^{170,171}.

La mezcla $4\text{LiAlH}_4 + \text{ZrCl}_4$ *Cryomill 10 min 20 Hz* se conformó solo por reflexiones características de LiAlH_4 . La muestra $\text{LiAlH}_4 + 5\% \text{ mol de ZrCl}_4$ mostró señales mínimas de descomposición, con la presencia de un pico LiH/Al a 38.5 °. No se encontraron otros productos de deshidrogenación como LiCl o algún compuesto intermetálico Al-Zr. Los difractogramas de las dos mezclas molidas a temperatura ambiente ($4\text{LiAlH}_4 + \text{ZrCl}_4$ *RT 10 min 20 Hz* y $4\text{LiAlH}_4 + \text{ZrCl}_4$ *RT 10 min 25 Hz*), así como la muestra $4\text{LiAlH}_4 + \text{ZrCl}_4$ *Cryomill 10 min 25 Hz* se conformaron por picos de LiCl y LiH/Al. La cantidad de hidrógeno registrado en los análisis DPT anticipó la presencia de estos productos de descomposición en la caracterización por DRX.

Inicialmente, se consideró la formación de Zr cristalino como producto de la reacción de deshidrogenación. Sin embargo, no fue posible identificar reflexiones de α -Zr (P 63/mmc; a = 3.23603 Å, c = 5.18953 Å), la estructura más estable del Zr a temperatura ambiente.

En un hecho circunstancial, algunos picos de LiCl se localizan en posiciones cercanas a las reflexiones de β -Zr (I m $\bar{3}$ m; a = 3.62 Å):

LiCl: 34.96 ° (200); 50.27 ° (202); 62.69 ° (222); 73.84 ° (400); 84.38 ° (402).

β -Zr: 35.03 ° (101); 50.38 ° (200); 62.83 ° (211); 74.10 ° (202); 84.58 ° (301).

Sin embargo, una transformación estructural de α -Zr a β -Zr ocurre a partir de 863 °C¹⁷², por lo que la probabilidad de encontrarlo como producto de deshidrogenación es baja.

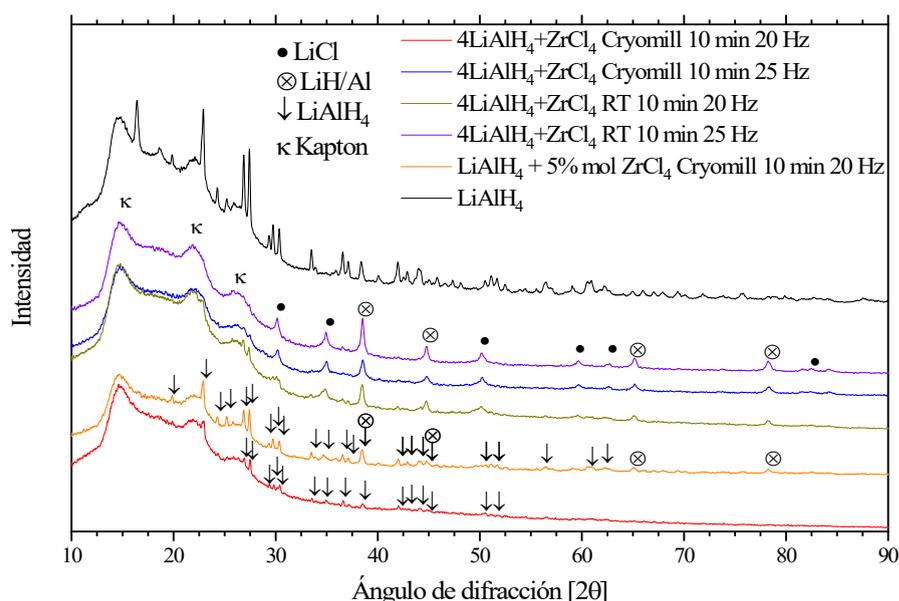


Figura 6.19: Difracción de rayos X de las mezclas LiAlH₄/ZrCl₄ molidas.

Los espectros FT-IR de las mezclas (Figura 6.20) confirmaron la presencia de LiAlH₄ en todos los materiales. En mezclas molidas a temperatura ambiente, las bandas correspondientes a los enlaces Al-H y Li-Al-H exhibieron baja transmitancia en comparación con las demás muestras, consecuencia de la descomposición parcial en la molienda. Los modos de vibración detectados en las mezclas molidas criogénicamente fueron más intensos y ligeramente más anchos comparados con los del LiAlH₄ de partida. Estos cambios fueron resultado de las deformaciones estructurales producto de la molienda. A pesar de la elevada reactividad de las muestras y su difícil manejo, no se encontraron señales de descomposición masiva. No hubo modificación en las posiciones de los modos de vibración que insinuaran la interacción entre cationes Al-Zr. Tampoco se encontraron bandas correspondientes a especies tipo Zr-H, *e. g.* un modo de tensión a 1562 cm⁻¹¹⁷³, señal de la posible síntesis de alanato de zirconio.

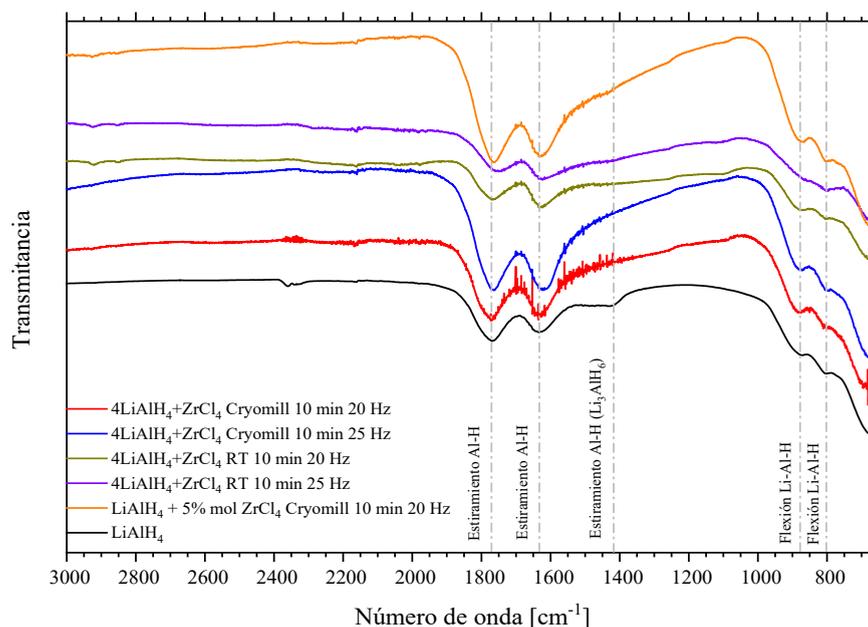


Figura 6.20: FT-IR de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{ZrCl}_4$ molidas.

Caracterización de mezclas selectas $\text{LiAlH}_4/\text{ZrCl}_4$ molidas.

Las mezclas $4\text{LiAlH}_4 + \text{ZrCl}_4$ Cryomill 10 min 25 Hz y $4\text{LiAlH}_4 + \text{ZrCl}_4$ RT 10 min 25 Hz se caracterizaron vía MEB. La mezcla $4\text{LiAlH}_4 + \text{ZrCl}_4$ Cryomill 10 min 25 Hz se conformó por aglomerados ($20 \mu\text{m}$) de partículas menores a $1 \mu\text{m}$ (Figura 6.21). En la muestra $4\text{LiAlH}_4 + \text{ZrCl}_4$ RT 10 min 25 Hz, la aglomeración de partículas ($1\text{-}5 \mu\text{m}$) fue de hasta $40\text{-}50 \mu\text{m}$ (Figura 6.23). Esta comparativa expone los beneficios del uso de la molienda criogénica para la reducción del tamaño de partícula en este tipo de mezclas.

La distribución de elementos resultó ser buena en ambas muestras de acuerdo a los mapeos presentados en las Figuras 6.22 y 6.24. El análisis EDS confirmaron la presencia de Al y Cl como los elementos de mayor concentración en las mezclas. La reducción en el tamaño de partícula y la buena distribución de los elementos potenció la rápida deshidrogenación de las mezclas a temperaturas cercanas a la ambiente.

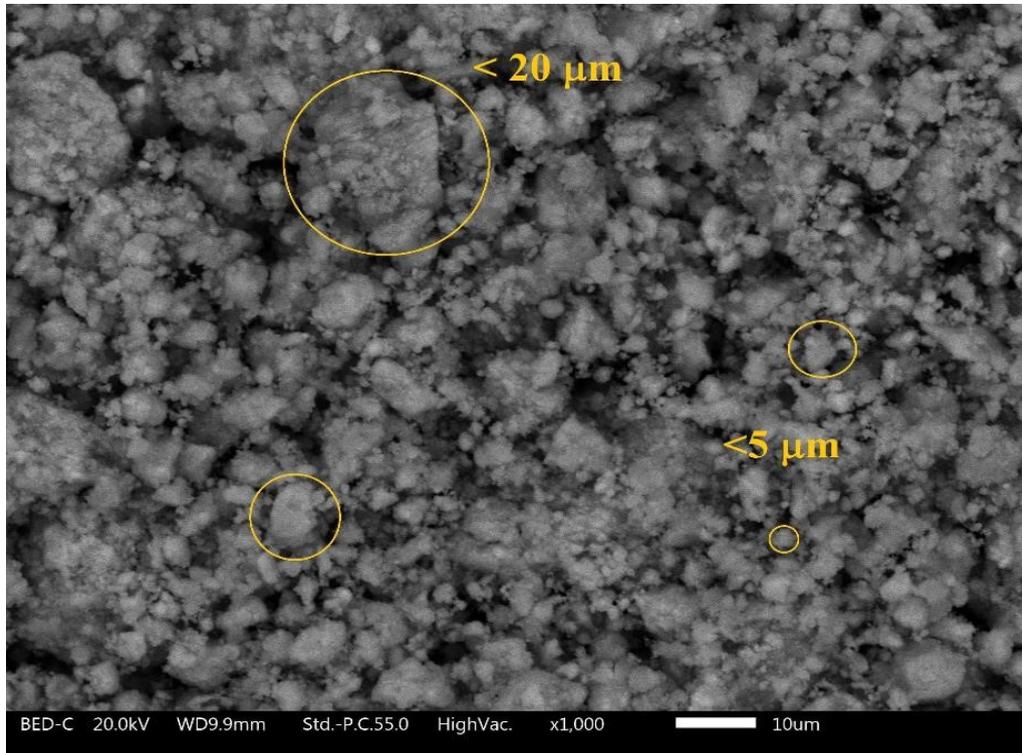


Figura 6.21: Imagen MEB de la mezcla $4\text{LiAlH}_4+\text{ZrCl}_4$ Cryomill 10 min 25 Hz molida.

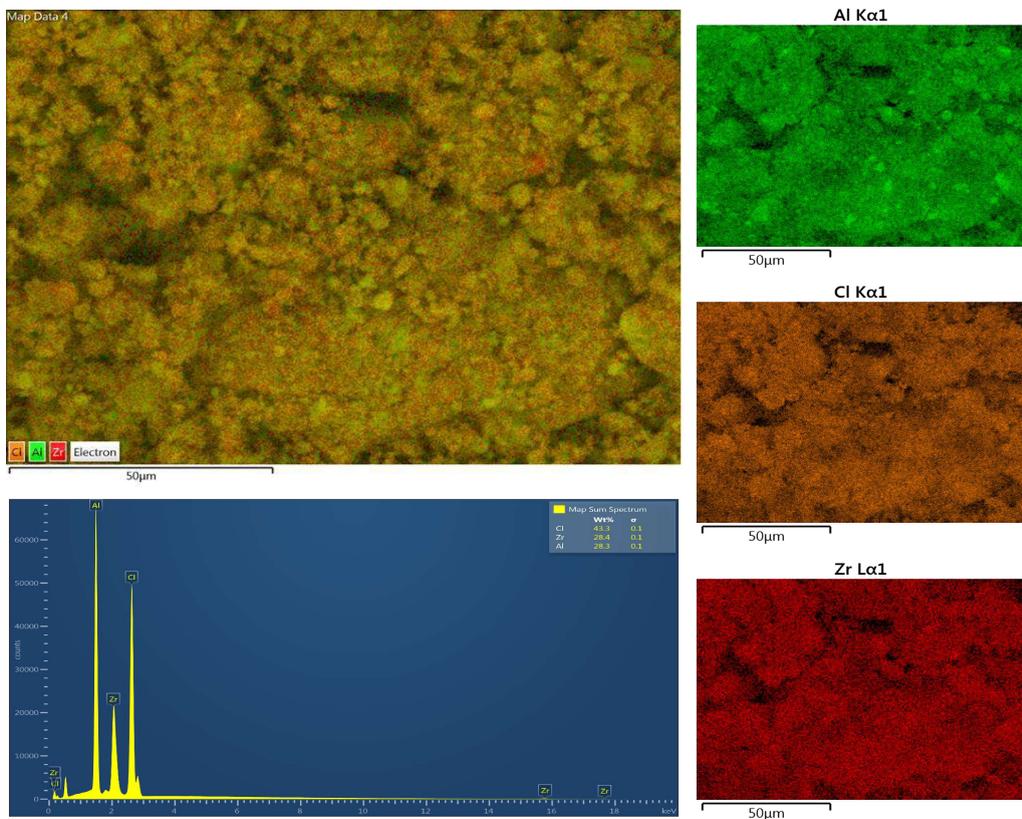


Figura 6.22: Mapeo elemental de la mezcla $4\text{LiAlH}_4+\text{ZrCl}_4$ Cryomill 10 min 25 Hz molida.

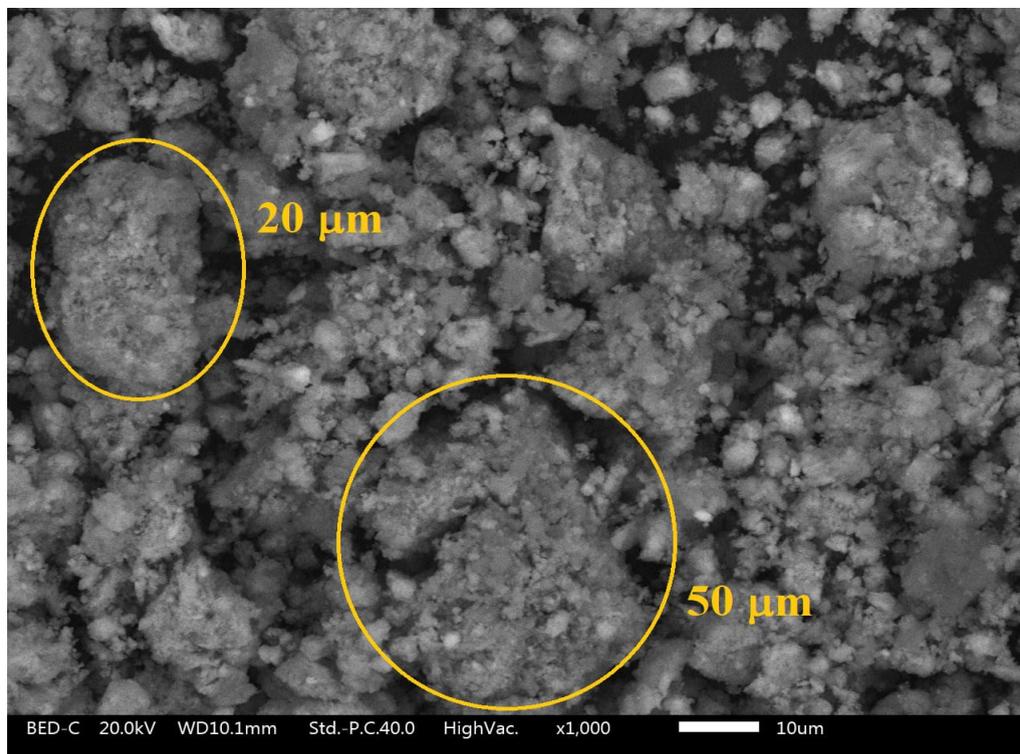


Figura 6.23: Imagen MEB de la mezcla $4\text{LiAlH}_4 + \text{ZrCl}_4$ RT 10 min 25 Hz molida.

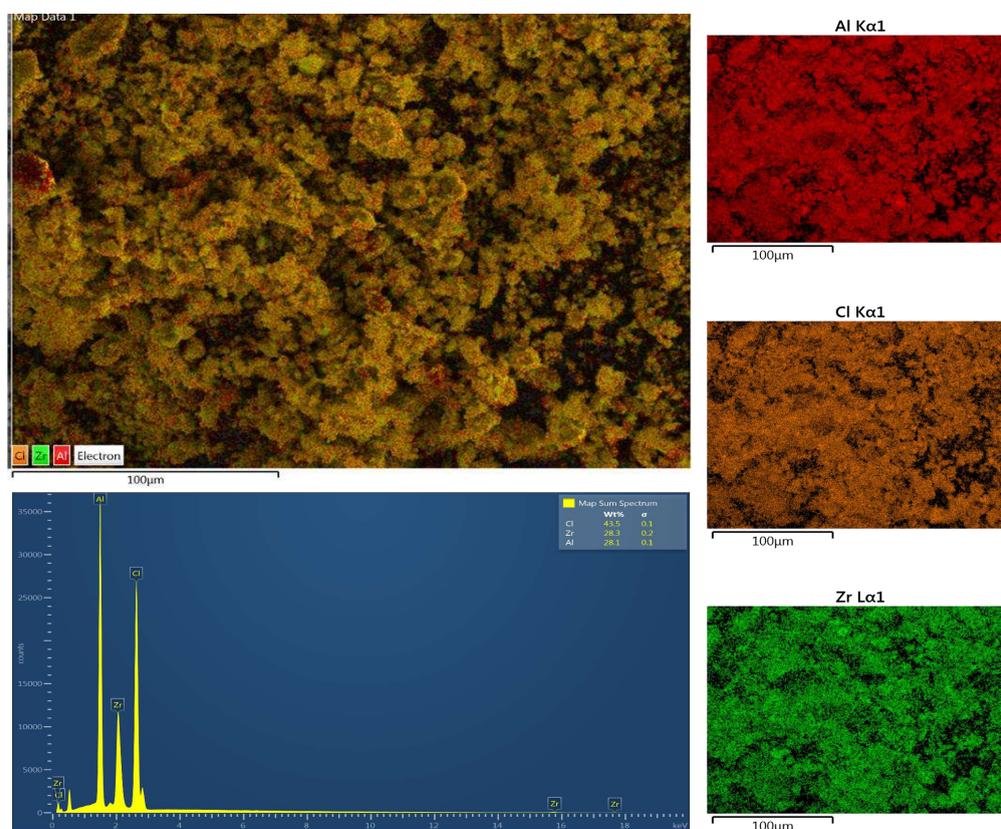


Figura 6.24: Mapeo elemental de la mezcla $4\text{LiAlH}_4 + \text{ZrCl}_4$ RT 10 min 25 Hz molida.

Los resultados de la caracterización por calorimetría diferencial de barrido (DSC) de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{ZrCl}_4$ se presentan en conjunto con sus respectivas curvas DPT. La mezcla $4\text{LiAlH}_4 + \text{ZrCl}_4$ *Cryomill 10 min 20 Hz* comenzó su deshidrogenación a 38°C . La máxima velocidad de desorción ocurrió a 50°C , que está asociada a un pico exotérmico en la curva DSC producto de la formación de LiCl . Se identificaron ligeros cambios de pendiente en la curva DPT a la par de pequeñas protuberancias en el análisis DSC dentro de tres rangos de temperatura: $70\text{-}130^\circ\text{C}$, $130\text{-}180^\circ\text{C}$ y $180\text{-}250^\circ\text{C}$. Estos cambios indican modificaciones en la ruta de reacción, producto de la interacción entre el LiAlH_4 y el ZrCl_4 en el transcurso del experimento (Figura 6.25 a)).

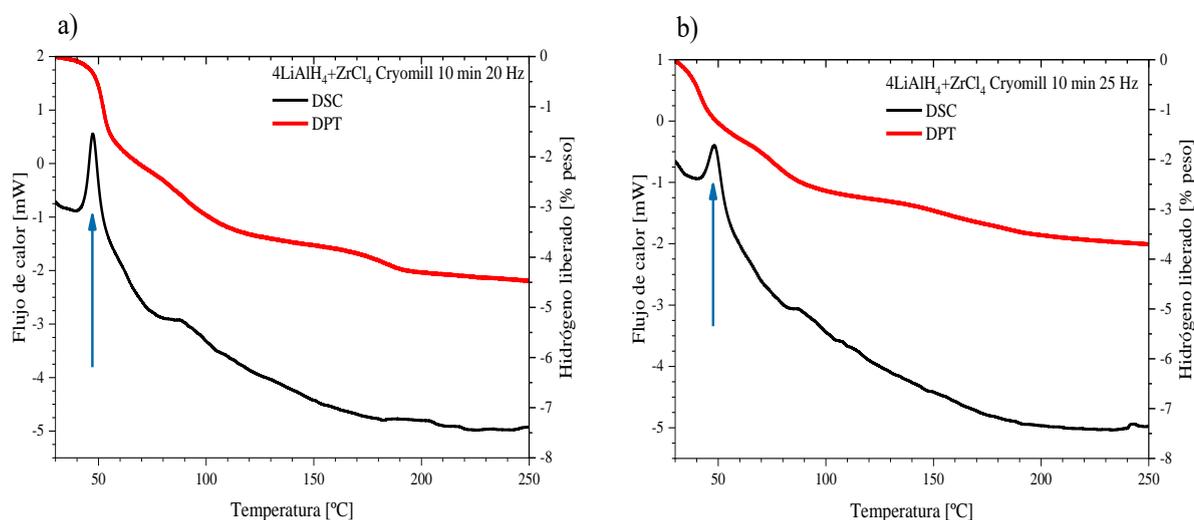


Figura 6.25: Curvas DSC de las mezclas a) $4\text{LiAlH}_4 + \text{ZrCl}_4$ *Cryomill 10 min 20 Hz*.
b) $4\text{LiAlH}_4 + \text{ZrCl}_4$ *Cryomill 10 min 25 Hz*.

La deshidrogenación de la mezcla $4\text{LiAlH}_4 + \text{ZrCl}_4$ *Cryomill 10 min 25 Hz* (Figura 6.25 b)) inició a 31°C . La máxima tasa de desorción ocurrió a 50°C , acompañada de un pico exotérmico. A partir de 80°C , la disminución en la velocidad de deshidrogenación se podría vincular a la aparición de una pequeña protuberancia en la curva DSC. Después de 80°C , no ocurrieron eventos térmicos considerables que pudieran asociarse con un ligero incremento en la tasa de desorción a 180°C . La formación de LiCl entre 30°C y 50°C sería la fuerza impulsora de la reacción de deshidrogenación.

La caracterización por DSC de las mezclas producidas a temperatura ambiente se presenta en la Figura 6.26 a) y 6.26 b) con las respectivas curvas DPT. La mezcla $4\text{LiAlH}_4 + \text{ZrCl}_4$ *RT 10 min 20 Hz* inició su descomposición a 34°C , acompañada de la aparición de un pico exotérmico a 45°C , atribuido a la formación de LiCl . La deshidrogenación concluyó alrededor de 80°C , registrando una pequeña protuberancia y el cambio de pendiente característico de una disminución en la tasa de

desorción. A $130\text{ }^\circ\text{C}$, se detectó un incremento en el nivel de desorción, el cual no estuvo acompañado de cambios en la curva DSC. La aparición de pequeñas protuberancias a aproximadamente $220\text{ }^\circ\text{C}$ no logró relacionarse con un aumento en la liberación de hidrógeno en el análisis DPT.

La mezcla $4\text{LiAlH}_4 + \text{ZrCl}_4$ RT 10 min 25 Hz no presentó eventos exotérmicos de consideración, en concordancia con la descomposición parcial durante la molienda mecánica (Figura 6.26 b)). Una pequeña protuberancia a $90\text{ }^\circ\text{C}$ en la curva DSC coincidió con la desaceleración en la deshidrogenación. A partir de $100\text{ }^\circ\text{C}$ y hasta la conclusión del experimento, no se registraron eventos térmicos y la mezcla liberó 0.5 % peso de hidrógeno.

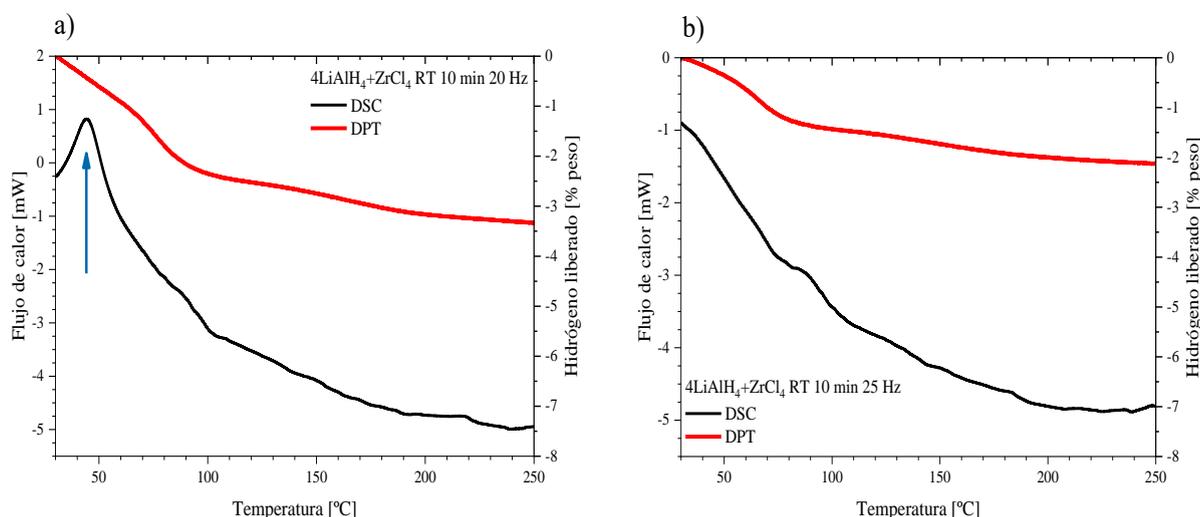


Figura 6.26: Curvas DSC de las mezclas a) $4\text{LiAlH}_4 + \text{ZrCl}_4$ RT 10 min 20 Hz.
b) $4\text{LiAlH}_4 + \text{ZrCl}_4$ RT 10 min 25 Hz.

Finalizando la caracterización por DSC, la muestra $\text{LiAlH}_4 + 5\% \text{ mol } \text{ZrCl}_4$ inició su descomposición a $42\text{ }^\circ\text{C}$, registrando el primer y mayor evento exotérmico (Figura 6.27). La máxima velocidad de deshidrogenación se presentó a $95\text{ }^\circ\text{C}$, acompañada de la formación de pequeñas protuberancias en la curva DSC. No es hasta $180\text{ }^\circ\text{C}$ que se observó un cambio en la pendiente de la curva de desorción y la aparición de una nueva protuberancia en el análisis DSC. Estos cambios se encuentran relacionados con la liberación de hidrógeno por parte del LiAlH_4 remanente y su posterior transformación a Li_3AlH_6 (Ecuación 2.2).

Con excepción de la mezcla $4\text{LiAlH}_4 + \text{ZrCl}_4$ RT 10 min 25 Hz, todas las muestras registraron el mismo evento exotérmico entre $30\text{ }^\circ\text{C}$ y $50\text{ }^\circ\text{C}$. La aparición de este pico sería consecuencia de la reacción entre el LiAlH_4 y ZrCl_4 , incluso en bajas cantidades ($5\% \text{ mol} = 20\% \text{ peso}$ de ZrCl_4). El análisis mediante DSC confirmó el cambio en la ruta de deshidrogenación de todas las mezclas,

ya que en ninguna de las curvas DSC se registró la fusión o la descomposición del LiAlH_4 : La fusión del LiAlH_4 es un proceso endotérmico que tomaría lugar entre 160-170 °C, mientras que la descomposición del LiAlH_4 a Li_3AlH_6 es un evento exotérmico que se produciría a partir 180 °C¹⁷⁴.

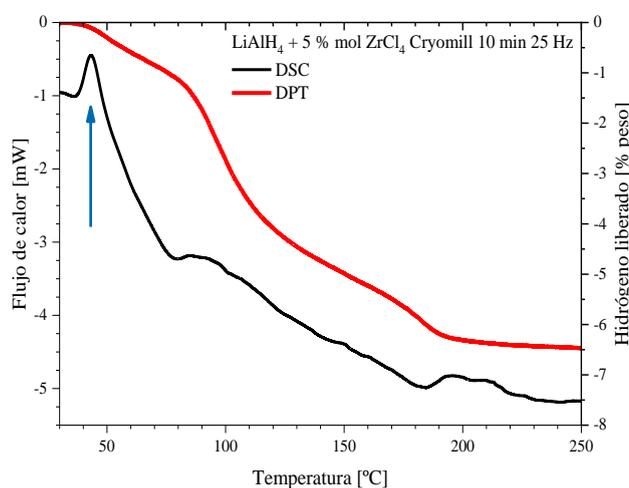


Figura 6.27: Curva DSC de la mezcla $\text{LiAlH}_4+5\%$ mol ZrCl_4 Cryomill 10 min 20 Hz.

Con base en la baja T_d observada en las curvas DPT, se estudió el comportamiento de las muestras en condiciones cuasi-isotérmicas (Figura 6.28). Las cinco mezclas fueron calentadas hasta 70 °C y se mantuvo esta temperatura por 4 horas. La reacción de deshidrogenación comenzó entre 35-45 °C en todos los materiales.

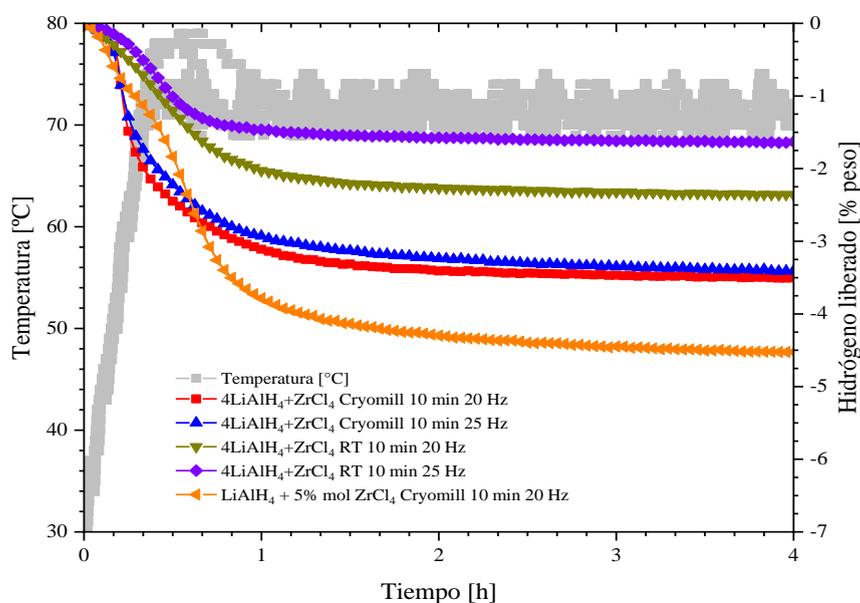


Figura 6.28: Cuasi-isotermas de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{ZrCl}_4$. Los materiales se calentaron hasta 70 °C desde la temperatura ambiente con una rampa de calentamiento de 5 °C/min.

Las dos mezclas molidas criogénicamente (20 Hz y 25 Hz) liberaron 3.5 % peso de hidrógeno, el 81 % de su contenido total de hidrógeno. La mezcla criogénica molida a 25 Hz liberó prácticamente la misma cantidad de hidrógeno en las dos pruebas de desorción: 3.5 % en el ensayo cuasi-isotérmico y 3.7 % en el análisis DPT (Figura 6.18). Los materiales producidos a temperatura ambiente liberaron 2.3 % (20 Hz) y 1.6 % (25 Hz), es decir, 54.7 % y 38 % de su contenido total de hidrógeno, respectivamente. Al igual que en las pruebas DPT, la descomposición parcial de las mezclas durante la molienda dio como resultado una menor cantidad de hidrógeno liberado. La muestra $\text{LiAlH}_4 + 5\% \text{ mol ZrCl}_4$ liberó 4.5 % peso, 56 % de su contenido total hidrógeno. La rápida interacción entre el LiAlH_4 y ZrCl_4 , formando LiCl antes de alcanzar los 70 °C, sería la fuerza impulsora que permitió la descomposición parcial de las mezclas en casi 1 hora.

Caracterización de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{ZrCl}_4$ deshidrogenadas.

Posterior a la deshidrogenación de las mezclas a 250 °C, se procedió a caracterizarlas por DRX y espectroscopía FT-IR (Figuras 6.29 y 6.30). Los difractogramas de las mezclas deshidrogenadas mostraron reflexiones de LiH/Al y LiCl como principales productos de descomposición (Figura 6.29).

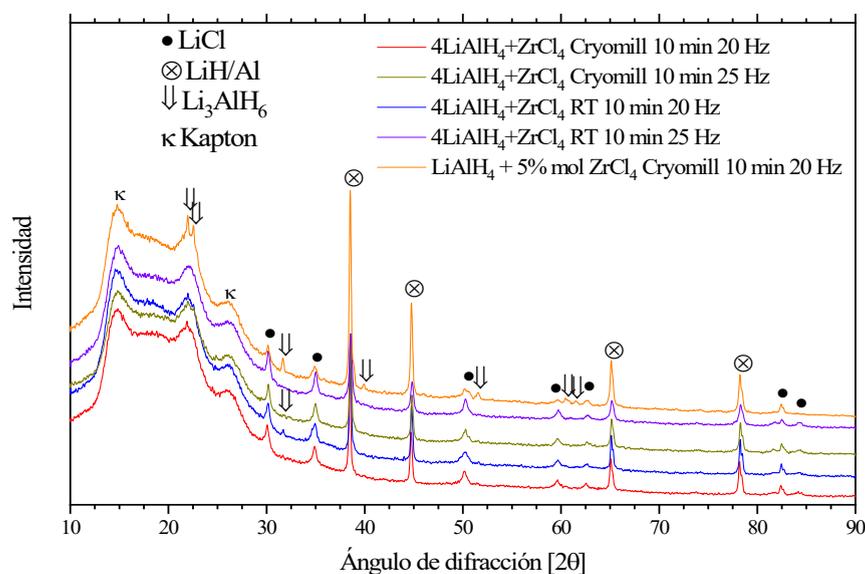


Figura 6.29: Difracción de rayos X de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{ZrCl}_4$ deshidrogenadas.

La formación del LiCl ($-408.27 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) se ve favorecida termodinámicamente sobre la formación del LiH ($-90.63 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$)¹⁷⁵, reflejado en el porcentaje de hidrógeno liberado por las mezclas. La presencia de Li_3AlH_6 fue congruente con la descomposición parcial de algunas de las muestras *e. g.*, la mezcla $\text{LiAlH}_4 + 5\% \text{ mol ZrCl}_4$ mostró las reflexiones más intensas de Li_3AlH_6 entre todas las mezclas,

consecuencia del bajo contenido de ZrCl_4 . Los picos del Li_3AlH_6 se identificaron a 22.1° (110), 22.74° (102), 31.96° (202), 39.23° (212), 52.03° (214), 61.12° (410) y 63.37° (314).

Destaca la ausencia de compuestos intermetálicos Al-Zr cristalinos (Al_3Zr , Zr_3Al o AlZr) aún después la molienda mecánica y de un lento proceso de calentamiento y enfriamiento de las mezclas. La formación de fases Al-Zr, β -Zr y/o Zr nanoestructurados podrían explicar la ausencia de Zr cristalino como producto de la deshidrogenación. El proceso de interdifusión de elementos durante la fabricación de compuestos intermetálicos amorfos Al-Zr se ha estudiado teórica y experimentalmente^{176,177}. La fabricación de fases amorfas Al-Zr por molienda mecánica involucra procesos *i*) la difusión de especies y la subsecuente reacción en estado sólido de partículas cristalinas ultrafinas o *ii*) la formación de fusiones locales seguidas de una rápida solidificación. Sin embargo, en los difractogramas de las mezclas deshidrogenadas, presentados en la Figura 6.29, no se encontró evidencia clara de la presencia de productos amorfos *e. g.*, Fecht *et al.* reportaron la formación de una protuberancia centrada en 20° en los difractogramas tomados a aleaciones $\text{Zr}_{0.75}\text{Al}_{0.25}$ como evidencia de la formación de productos amorfos¹⁷⁸.

La caracterización FT-IR de los materiales deshidrogenados (Figura 6.30) mostró una notable reducción en la intensidad de modos de vibración correspondientes al LiAlH_4 . Por parte del Li_3AlH_6 , algunas de las bandas no pudieron ser identificadas con claridad, a pesar de encontrarse reflexiones de Li_3AlH_6 como uno de los productos finales de descomposición en la caracterización por DRX.

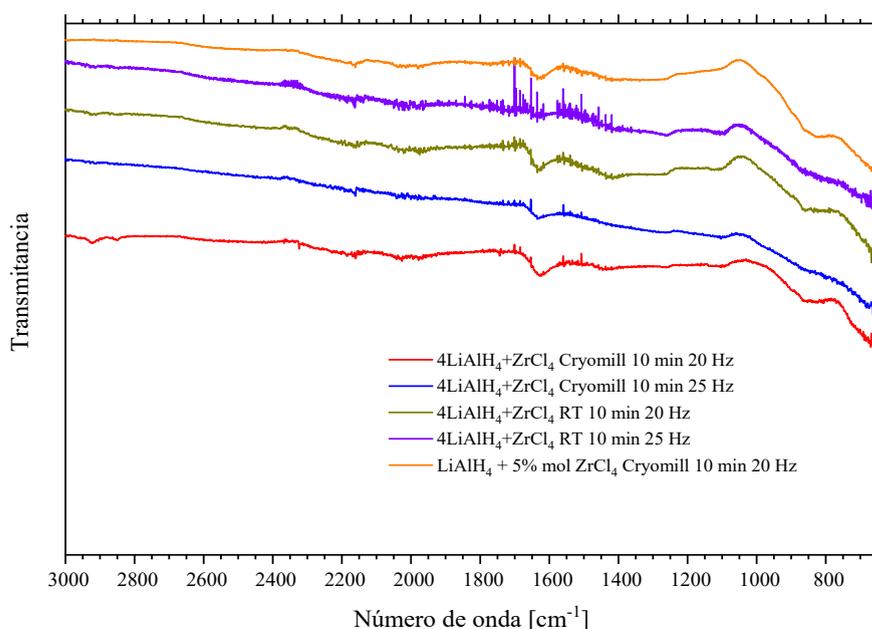


Figura 6.30: FT-IR de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{ZrCl}_4$ deshidrogenadas.

Capítulo 6. Resultados: Mezclas a partir de LiAlH₄

Dentro de las limitadas investigaciones de mezclas LiAlH₄/ZrCl₄ como sistemas para almacenamiento de hidrógeno, Kojima *et al.* reportaron los resultados de la molienda a temperatura ambiente de mezclas LiAlH₄+ZrCl₄ (relación en peso 1:1) y LiAlH₄+5 % peso de ZrCl₄ como catalizador. La caracterización por DRX de esta investigación confirmó la formación de Al₃Zr como uno de los constituyentes finales de la deshidrogenación¹⁷⁹. Kojima *et al.* propusieron la siguiente ruta de descomposición:



La cantidad de hidrógeno liberada por la muestra no se reportó. En el estudio de Kojima *et al.* se utilizó un molino planetario a temperatura ambiente con tiempos de molienda de 5 min-24 h. Los experimentos DPT se realizaron en atmósfera de Ar con una rampa de calentamiento de 2 °C/min¹⁷⁹. Estos parámetros difieren de los planteados en la sección experimental de esta tesis (Capítulo 5). En el presente trabajo, se propone la siguiente reacción, considerando factores como la ausencia de Zr o fases Al-Zr en la caracterización DRX (Figura 6.29), así como la falta de evidencia de otra clase de interacciones en los resultados de la espectroscopia FT-IR:



La variación de los parámetros de molienda y en la proporción de los reactivos serían la causa de la diferencia en los productos de reacción resultantes de ambos estudios.

Por otra parte, se observaron ciertas similitudes en algunos los resultados de ambas investigaciones. Las mezclas con contenido catalítico de ZrCl₄, liberaron la misma cantidad de hidrógeno (6.5 % peso); sin embargo, existe una notable diferencia de la temperatura y tiempo de molienda usados para la producción de las mezclas: 24 h a temperatura ambiente contra 10 minutos a -196 °C. En el presente trabajo de tesis, la molienda criogénica probó ser efectiva en reducir la T_d de las muestras LiAlH₄/ZrCl₄, con una descomposición mínima durante la síntesis. Se requieren estudios adicionales para conocer estado final del Zr, a fin de conocer su rol en la deshidrogenación de este tipo de mezclas reactivas¹⁸⁰.

6.3. $\text{LiAlH}_4/\text{VCl}_3$

Las investigaciones concernientes al uso de haluros de vanadio, particularmente el VCl_3 , como aditivos/catalizador para reducir la temperatura de descomposición del LiAlH_4 son escasas. En general, los reportes indican una elevada reactividad de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{VCl}_3$, degenerando en la descomposición parcial de la mezcla durante la molienda mecánica¹⁸¹⁻¹⁸³.

Las composiciones de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{VCl}_3$ del presente trabajo son presentadas en la Tabla 6.7. La formación de alantatos de vanadio ha sido propuesta teóricamente sin una verificación experimental de su ocurrencia^{120,181,182}. Con la preparación de mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{VCl}_3$ por molienda mecánica se exploró el efecto del VCl_3 en la T_d del LiAlH_4 , como una posible sustitución de cationes metálicos o la formación de mezclas reactivas.

Tabla 6.7: Composición y condiciones de molienda de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{VCl}_3$.

Mezcla	Estequiometría	Temperatura	Tiempo	Frecuencia
$\text{LiAlH}_4/\text{VCl}_3$	$3\text{LiAlH}_4+\text{VCl}_3$	Criogénica	10 min	25 Hz
		Ambiente	10 min	25 Hz
	$5\text{LiAlH}_4+\text{VCl}_3$	Criogénica	10 min	25 Hz
		Ambiente	10 min	25 Hz
	$\text{LiAlH}_4+5\% \text{mol VCl}_3$	Criogénica	10 min	25 Hz

Deshidrogenación de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{VCl}_3$.

Los resultados de las pruebas DPT se presentan en la Figura 6.31. Las mezclas $3\text{LiAlH}_4+\text{VCl}_3$ presentaron un bajo nivel de deshidrogenación consecuencia de la descomposición durante la molienda mecánica (Tabla 6.7). Esto corroboró la alta reactividad reportada de estos materiales. Las mezclas $5\text{LiAlH}_4+\text{VCl}_3$ mostraron una importante reducción en la T_d , iniciando su descomposición alrededor de $35\text{ }^\circ\text{C}$. La muestra $5\text{LiAlH}_4+\text{VCl}_3$ Cryomill 10 min 25 Hz liberó 3.5% peso mientras que la mezcla $5\text{LiAlH}_4+\text{VCl}_3$ RT 10 min 25 Hz desorbió 3.4% peso. Las máximas tasas de liberación de ambos materiales se registraron a $80\text{ }^\circ\text{C}$, finalizando la reacción de deshidrogenación entre $175\text{-}180\text{ }^\circ\text{C}$. La descomposición parcial de las mezclas durante la molienda mecánica, así como la presencia de LiH al concluir la deshidrogenación explicarían por qué estas muestras no liberaron su contenido de hidrógeno total de 5.8% peso. La muestra $\text{LiAlH}_4+5\% \text{mol VCl}_3$ liberó hidrógeno a $35\text{ }^\circ\text{C}$, con una máxima velocidad de deshidrogenación a $90\text{ }^\circ\text{C}$. La deshidrogenación concluyó aproximadamente a $180\text{ }^\circ\text{C}$, liberándose 6.1% peso (70% del contenido total de hidrógeno de la mezcla). La menor cantidad relativa de VCl_3 (5% mol) en comparación con las mezclas $3\text{LiAlH}_4+\text{VCl}_3$ y $5\text{LiAlH}_4+\text{VCl}_3$ explicaría la permanencia de hidrógeno en la mezcla deshidrogenada, formando LiH .

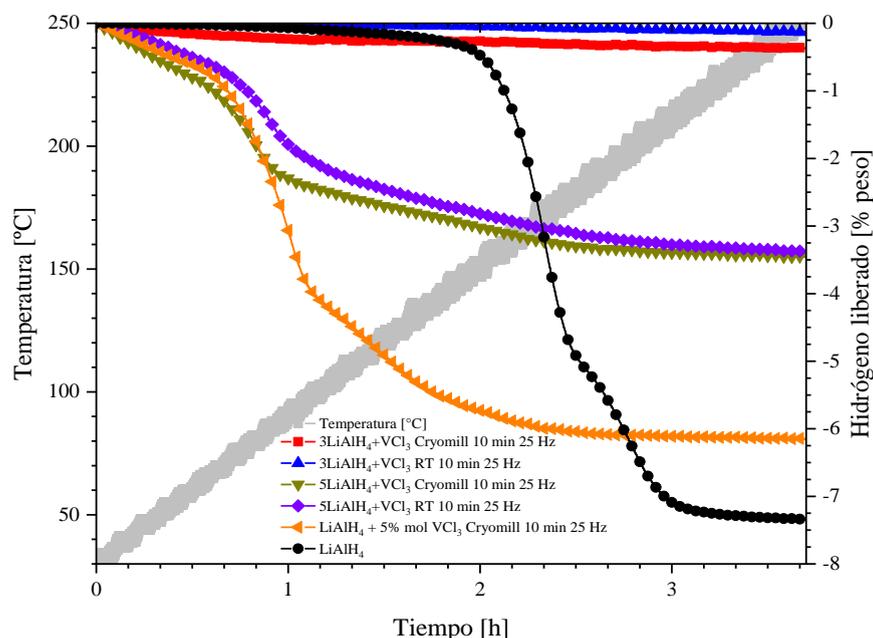


Figura 6.31: Curvas de deshidrogenación de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{VCl}_3$.

Tabla 6.8: Composición, condiciones de molienda, T_d inicial e hidrógeno liberado de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{VCl}_3$.

Materiales	Composición	Condiciones de molienda	T_d inicial [°C]	Hidrógeno liberado [%peso]	Contenido total de hidrógeno [%peso]
$\text{LiAlH}_4/\text{VCl}_3$	3:1	Cryomill 10 min 25 Hz	47	0.38	4.46
		RT 10 min 25 Hz	210	0.12	
	5:1	Cryomill 10 min 25 Hz	33	3.5	5.38
		RT 10 min 25 Hz	37	3.4	
	5 % mol VCl_3	Cryomill 10 min 25 Hz	35	6.1	8.7

Dentro de los escasos reportes del uso de VCl_3 como catalizador en el LiAlH_4 , Ares *et al.* molieron mezclas $\text{LiAlH}_4+5\%$ mol VCl_3 a temperatura ambiente reportando una T_d inicial de $110\text{ }^\circ\text{C}$, con una liberación de entre 2-3 % peso de hidrógeno¹⁸². Estos resultados contrastan con los presentados en este trabajo de tesis en donde se registró una T_d inicial de $35\text{ }^\circ\text{C}$ y 6.1 % de hidrógeno liberado. Las diferencias entre ambas investigaciones pueden atribuirse al enfriamiento durante la molienda mecánica convirtiendo al VCl_3 en un aditivo interesante para la reducción de la T_d del LiAlH_4 bajo las condiciones adecuadas de molienda.

Caracterización de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{VCl}_3$ molidas.

La caracterización por DRX de las mezclas molidas se presenta en la Figura 6.32. Las reflexiones de LiH y Al se identificaron como LiH/Al por su cercanía en los difractogramas. Las mezclas $3\text{LiAlH}_4 + \text{VCl}_3$ se conformaron de LiCl como producto de descomposición, así como de una fase identificada como Al_3V (I 4/mmm; $a = 3.76655 \text{ \AA}$ $c = 8.31137 \text{ \AA}$) con picos centrados a 40° (112), 43.43° (004), 48.1° (200), 66.8° (024), 70.4° (220), 77.46° (116) y 86.60° (224). La presencia de un pico ancho y de baja intensidad a 41.44° indicaría la formación de otra fase intermetálica Al-V, la cual se aproximaría a una composición Al_8V_5 (I $\bar{4} 3 m$; $a = 9.234 \text{ \AA}$). De acuerdo con los datos teóricos y experimentales reportados, el Al_3V ($-27.8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) y el Al_8V_5 ($-23.4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) son las fases más viables de formarse dentro del sistema Al-V de acuerdo a sus respectivas ΔH_f^{184} . Ambos compuestos pueden ser fabricados por fusión ($1300\text{-}1700^\circ\text{C}$)¹⁸⁴ o vía molienda mecánica (100 h de molienda)¹⁸⁵. La formación de las fases intermetálicas Al-V, particularmente el Al_3V que tiene la misma relación atómica Al/V que las mezclas $3\text{LiAlH}_4 + \text{VCl}_3$, pudieron degenerar en la descomposición de los materiales indistintamente de la temperatura de molienda.

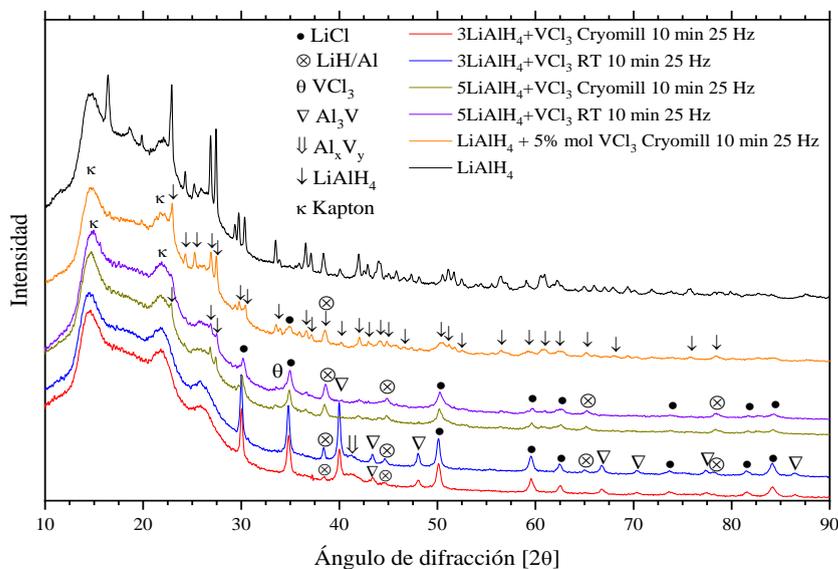


Figura 6.32: Difracción de rayos X de las muestras $\text{LiAlH}_4/\text{VCl}_3$ molidas.

Las dos mezclas $5\text{LiAlH}_4 + \text{VCl}_3$ mostraron reflexiones de baja intensidad propias de LiCl, LiH/Al, LiAlH_4 y VCl_3 . La detección de LiCl y LiH/Al indican la descomposición parcial de las muestras en la molienda mecánica. Puede inferirse que la mayor parte del LiAlH_4 y el VCl_3 no reaccionaron durante la molienda mecánica considerando *i*) la cantidad de hidrógeno liberado por

ambas mezclas (3.4% peso de un 5.8% total); *ii*) la presencia de débiles picos correspondientes a LiAlH_4 y VCl_3 ($R\bar{3}$; $a = 6.012 \text{ \AA}$, $c = 17.34 \text{ \AA}$), este último con una reflexión a 33.6° (113) muy cercana a un pico de LiCl centrado a 34.9° . A diferencia de las mezclas $3\text{LiAlH}_4 + \text{VCl}_3$, no se identificaron componentes intermetálicos Al-V. Finalmente, $\text{LiAlH}_4 + 5\% \text{ mol VCl}_3$ no mostró signos de descomposición, presentando solamente reflexiones propias del LiAlH_4 . La ausencia de reflexiones de VCl_3 podría ser consecuencia de la baja cantidad adicionada y la amorfización durante la molienda mecánica.

El análisis por espectroscopía FT-IR de los materiales molidos se presenta en la Figura 6.33. Las mezclas $3\text{LiAlH}_4 + \text{VCl}_3$ se caracterizaron por la ausencia de los modos de vibración Al-H y Li-Al-H, señal clara de la descomposición de las muestras. Las mezclas $5\text{LiAlH}_4 + \text{VCl}_3$ mostraron disminución en la intensidad de las bandas en comparación con el LiAlH_4 puro. Este cambio en los modos de vibración fue resultado de la descomposición de LiAlH_4 durante la molienda.

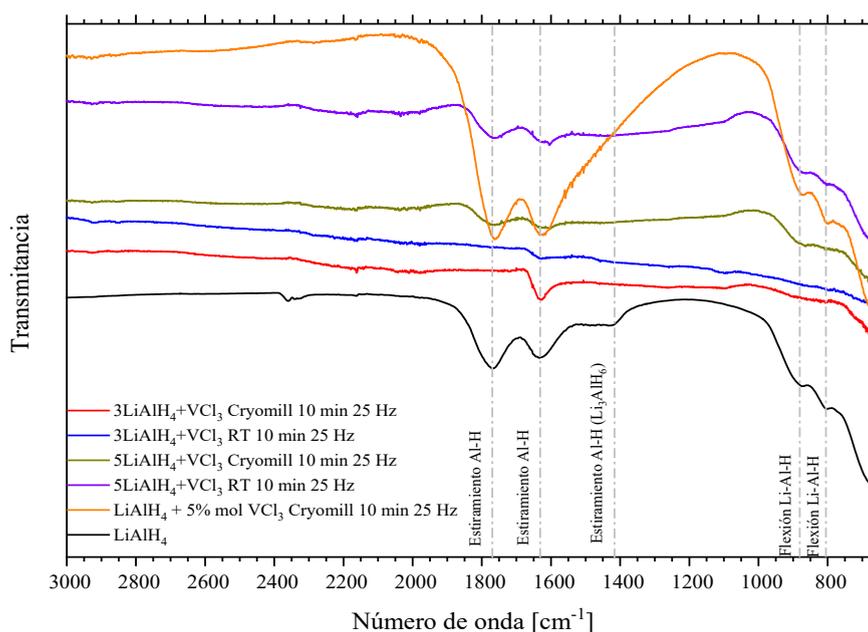


Figura 6.33: FT-IR de las muestras $\text{LiAlH}_4/\text{VCl}_3$ molidas.

No se encontraron señales del intermediario Li_3AlH_6 a pesar de la descomposición parcial de las mezclas. Este último aspecto indica un cambio en la ruta de deshidrogenación en comparación con el LiAlH_4 puro, sin involucrar la formación de Li_3AlH_6 . La muestra $\text{LiAlH}_4 + 5\% \text{ mol VCl}_3$ mostró un importante incremento de intensidad en las bandas de estiramiento a 1780 cm^{-1} y 1640 cm^{-1} . No se observó ningún desplazamiento en los modos de vibración o la formación de nuevas bandas, lo cual indica que no ocurrió alguna sustitución de cationes producto de la adición de VCl_3 .

Caracterización de mezclas selectas $\text{LiAlH}_4/\text{VCl}_3$ molidas.

Las Figuras 6.34 y 6.36 muestran las imágenes MEB de las mezclas $5\text{LiAlH}_4 + \text{VCl}_3$ Cryomill 10 min 25 Hz y $5\text{LiAlH}_4 + \text{VCl}_3$ RT 10 min 25 Hz (x1000 aumentos) con el fin de comparar el tamaño de partícula y la distribución de elementos de la molienda criogénica y la hecha a temperatura ambiente. La mezcla molida criogénicamente se conformó por aglomerados de un tamaño máximo de $10\ \mu\text{m}$ hasta partículas menores a $1\ \mu\text{m}$ (Figura 6.34). Por otra parte, en la mezcla molida a temperatura ambiente se identificaron aglomerados de $20\ \mu\text{m}$, así como de partículas de hasta $1\ \mu\text{m}$. Los mapeos elementales y los análisis EDS de ambas mezclas (Figuras 6.35 y 6.37) mostraron una distribución uniforme de los principales elementos de la mezcla, sin presencia de segregaciones de consideración. La mezcla criogénica resultó ser más eficiente en la reducción de tamaño de partícula que la realizada a temperatura ambiente. Sin embargo, este no fue el principal factor en actuar sobre el nivel de liberación de hidrógeno de las mezclas $5\text{LiAlH}_4 + \text{VCl}_3$, puesto que ambas muestras deshidrogenaron entre 3.4-3.5% peso (Figura 6.31 y Tabla 6.8).

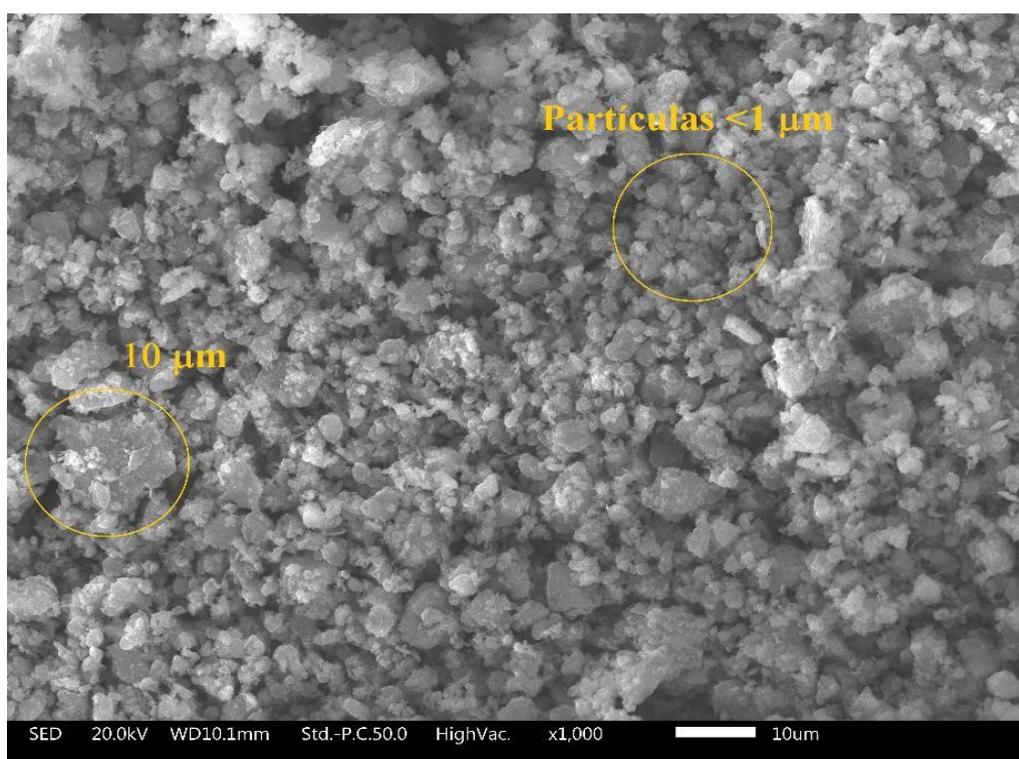


Figura 6.34: Imagen MEB de la mezcla $5\text{LiAlH}_4 + \text{VCl}_3$ Cryomill 10 min 25 Hz molida.

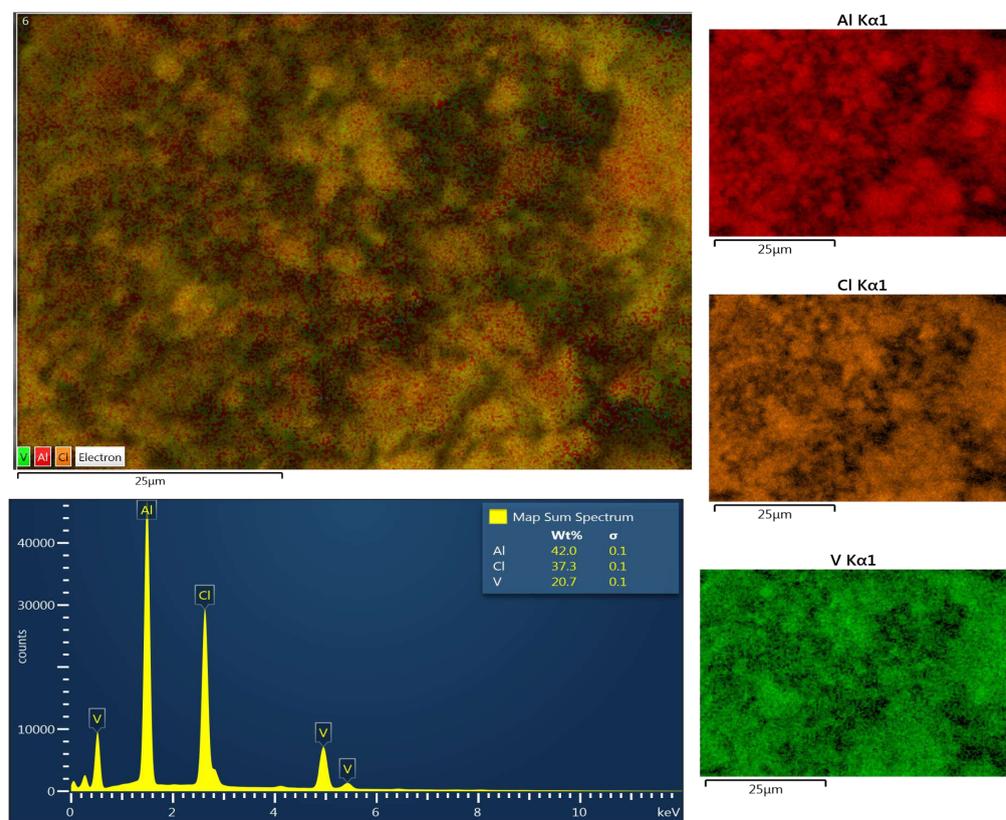


Figura 6.35: Mapeo elemental de la mezcla $5\text{LiAlH}_4 + \text{VCl}_3$ Cryomill 10 min 25 Hz molida.

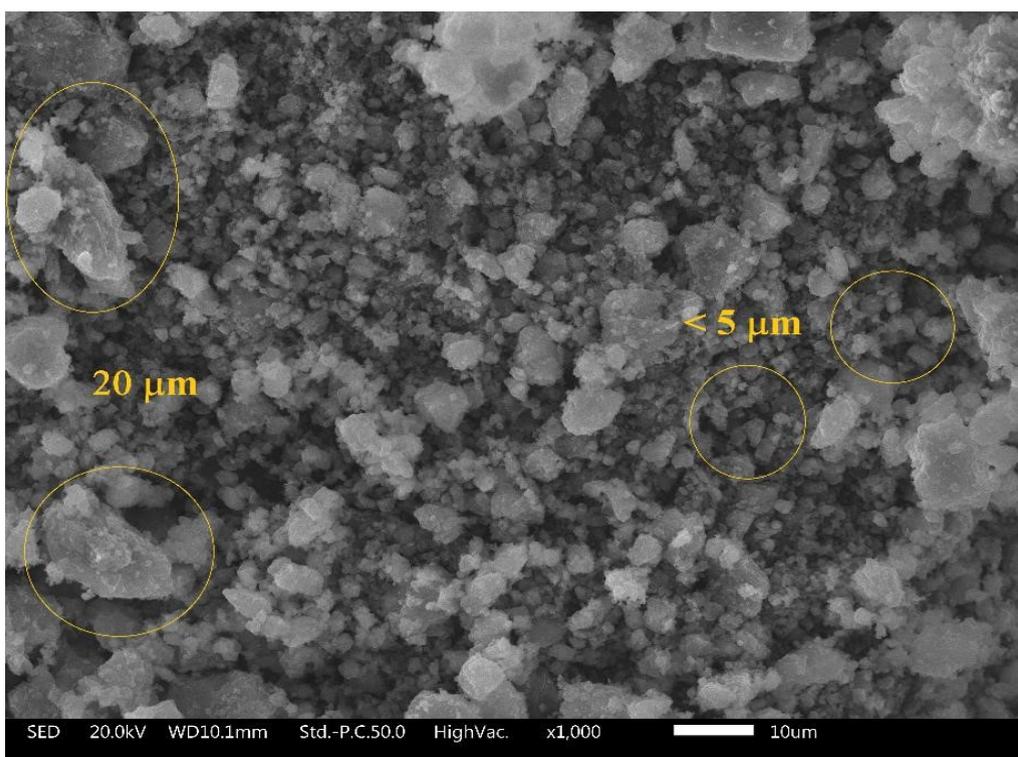


Figura 6.36: Imagen MEB de la mezcla $5\text{LiAlH}_4 + \text{VCl}_3$ RT 10 min 25 Hz molida.

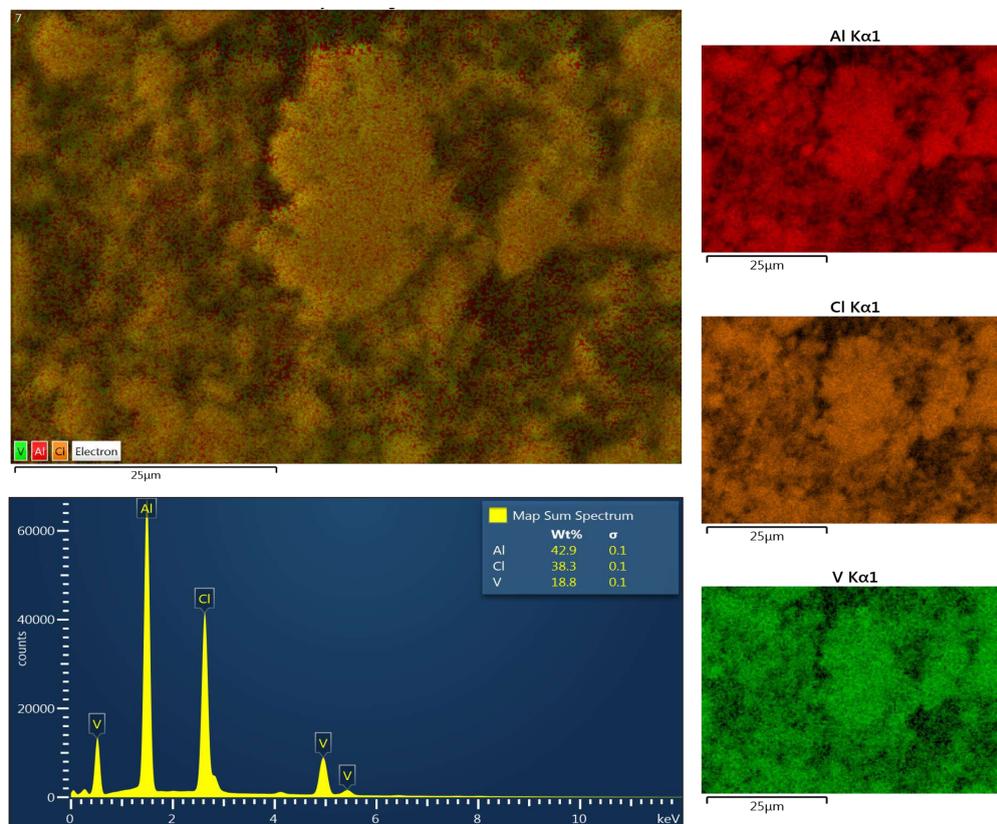


Figura 6.37: Mapeo elemental de la mezcla $5\text{LiAlH}_4 + \text{VCl}_3$ RT 10 min 25 Hz molida.

La baja T_d inicial de las mezclas $5\text{LiAlH}_4 + \text{VCl}_3$ y la muestra $\text{LiAlH}_4 + 5\% \text{ mol } \text{VCl}_3$ sirvieron de motivación para realizar un análisis cuasi-isotérmico. La Figura 6.38 muestra los resultados de deshidrogenación a $100\text{ }^\circ\text{C}$ de los materiales seleccionados. La mezcla $5\text{LiAlH}_4 + \text{VCl}_3$ Cryomill 10 min 25 Hz liberó 2.8% peso de hidrógeno, el doble que la muestra molida a temperatura ambiente (1.3% de hidrógeno). La T_d de la muestra $5\text{LiAlH}_4 + \text{VCl}_3$ Cryomill 10 min 25 Hz fue de $50\text{ }^\circ\text{C}$ mientras que la mezcla $5\text{LiAlH}_4 + \text{VCl}_3$ RT 10 min 25 Hz comenzó a liberar hidrógeno a $70\text{ }^\circ\text{C}$. El comportamiento de las mezclas $5\text{LiAlH}_4 + \text{VCl}_3$ a $100\text{ }^\circ\text{C}$, contrasta con los resultados obtenidos en el análisis DPT, en el cual ambos materiales liberaron el mismo porcentaje de hidrógeno. La muestra $\text{LiAlH}_4 + 5\% \text{ mol } \text{VCl}_3$ comenzó a liberar hidrógeno a $55\text{ }^\circ\text{C}$, desorbiendo 5.1% peso de hidrógeno en menos de una hora. A $80\text{ }^\circ\text{C}$ se registró una ligera variación en la pendiente de la curva de desorción. Llama la atención el porcentaje de hidrógeno liberado y la velocidad de desorción de la muestra antes de alcanzar los $100\text{ }^\circ\text{C}$. El efecto del VCl_3 y el uso de la molienda mecánica criogénica probaron tener un impacto positivo en las propiedades de deshidrogenación del LiAlH_4 . Las pruebas de deshidrogenación indicaron que realizar un ajuste (a la baja) del contenido de VCl_3 podría mejorar la cantidad de hidrógeno liberado.

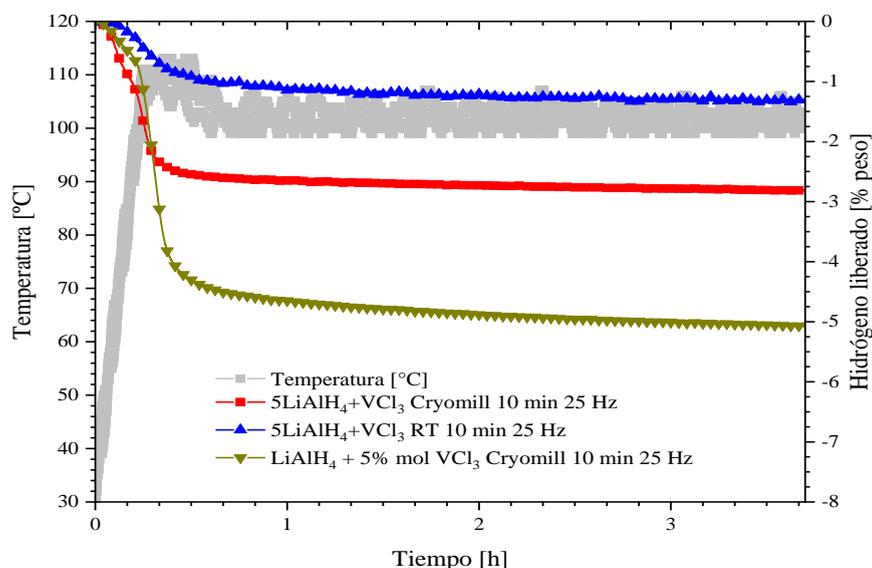


Figura 6.38: Cuasi-isotermas de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{VCl}_3$. Los materiales se calentaron hasta $100\text{ }^\circ\text{C}$ desde la temperatura ambiente con una rampa de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Caracterización de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{VCl}_3$ deshidrogenadas.

La caracterización por DRX de las muestras posterior a la deshidrogenación se presenta en la Figura 6.39. Las mezclas $3\text{LiAlH}_4 + \text{VCl}_3$ estuvieron conformadas principalmente por picos correspondientes a LiCl , Al_3V y LiH/Al , siendo más estrechos comparados con los difractogramas posteriores a la molienda. Como se mencionó previamente, el pico localizado en 41.46° puede atribuirse a un compuesto de composición aproximada Al_8V_5 .

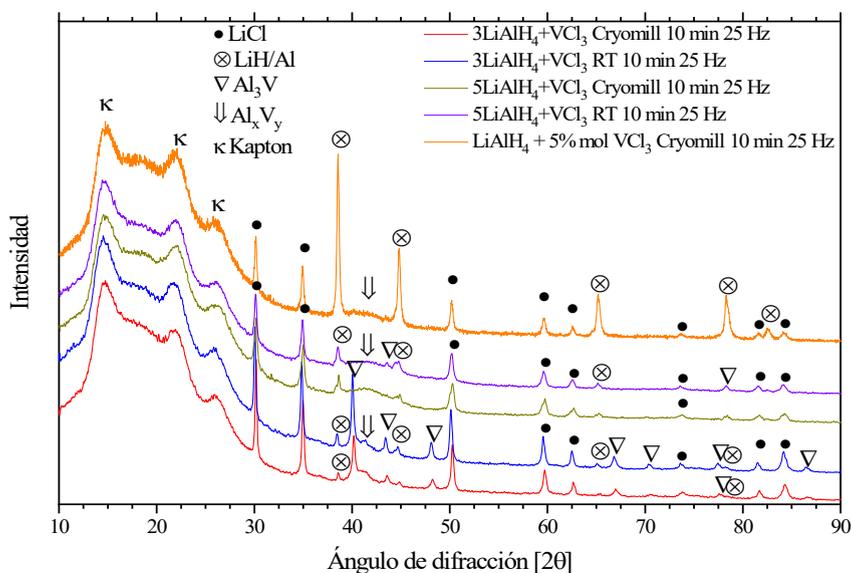


Figura 6.39: Difracción de rayos X de las muestras $\text{LiAlH}_4/\text{VCl}_3$ deshidrogenadas.

Tanto las mezclas $5\text{LiAlH}_4 + \text{VCl}_3$ molidas criogénicamente y a temperatura ambiente como la muestra $\text{LiAlH}_4 + 5\% \text{ mol VCl}_3$ mostraron la presencia de LiCl como principal producto de deshidrogenación. Destaca la baja intensidad de las reflexiones Al/LiH . No se detectó V ni la fase Al_3V en ninguna de las tres muestras; sin embargo, destaca la aparición de una protuberancia en un rango de 39° a 45° . Esta protuberancia podría explicarse como reflexiones de una o varias fases Al_xV_y de baja cristalinidad. Con base en el diagrama binario Al-V ¹⁷², existen tres compuestos intermetálicos metaestables que se conforman a partir de fracciones molares (x_i) de Al $x_{\text{Al}} \geq 0.75$: Al_{21}V_2 , Al_{45}V_7 y Al_{23}V_4 ^{184,186}. Tal es el caso de las mezclas $5\text{LiAlH}_4 + \text{VCl}_3$ ($x_{\text{Al}} = 0.833\bar{3}$) y la muestra $\text{LiAlH}_4 + 5\% \text{ mol VCl}_3$. Así mismo, de acuerdo al estudio realizado por Richter *et al.*¹⁸⁷, dichas fases Al_{21}V_2 , Al_{45}V_7 y Al_{23}V_4 poseen sus máximas reflexiones a 41.2° , 43.57° y 41.6° , todas dentro del rango de ángulos que abarca la protuberancia detectada.

El análisis por FT-IR de los materiales deshidrogenados se presenta en la Figura 6.40. No se encontraron modos de vibración Al-H o Li-Al-H después de las pruebas DPT. La presencia de una pequeña banda aproximadamente a 1650 cm^{-1} se puede atribuir a la humedad ambiental capturada por las muestras durante la caracterización.

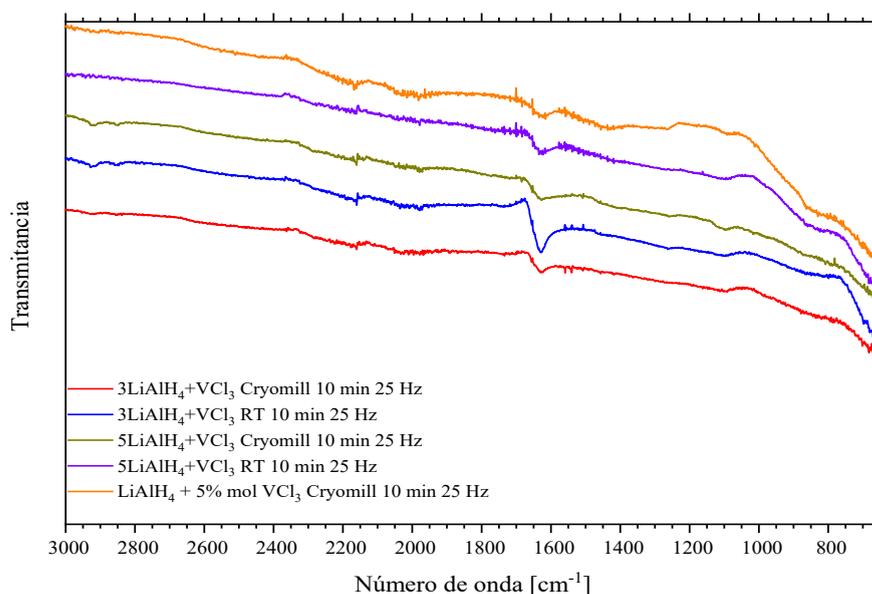


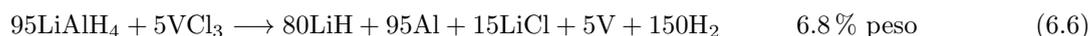
Figura 6.40: FT-IR de las muestras $\text{LiAlH}_4/\text{VCl}_3$ deshidrogenadas.

La reducción del VCl_3 para formar LiCl , así como la formación de fases Al-V serían los fenómenos causantes de la deshidrogenación a baja temperatura y la modificación en la ruta de descomposición del LiAlH_4 . No se encontró evidencia de la síntesis de alanos de vanadio bajo las condiciones de

molienda usadas. El comportamiento global de los materiales fue del tipo mezclas reactivas. La interdifusión de componentes durante la preparación de las mezclas y su posterior calentamiento pudo propiciar la formación de fases intermetálicas Al-V de baja cristalinidad. Las mezclas $3\text{LiAlH}_4 + \text{VCl}_3$ sufrieron descomposición durante la preparación por molienda mecánica. En el caso de las mezclas $5\text{LiAlH}_4 + \text{VCl}_3$ *Cryomill 10 min 25 Hz* y $5\text{LiAlH}_4 + \text{VCl}_3$ *RT 10 min 25 Hz*, ambas muestras deshidrogenaron parcialmente durante la molienda mecánica, donde parte del VCl_3 se consumió para formar LiCl . Posteriormente, en las pruebas DPT, LiAlH_4 y VCl_3 reaccionaron para una liberación de poco más de 3 % peso de hidrógeno. Estos materiales no presentaron picos de Al_3V ; sin embargo, la intensidad de las reflexiones de Al fue baja y no hubo detección de V por lo que, sería plausible la formación de fases Al_xV_y de composición variada durante la deshidrogenación de las mezclas. Las reacciones de deshidrogenación propuestas son:



Por otra parte, en la muestra con 5 % mol de VCl_3 la reacción de deshidrogenación pudo proceder siguiendo la Ecuación 6.6.



En esta reacción se libera teóricamente 6.8 % peso de hidrógeno con la baja conformación de intermetálicos Al-V. La prueba DPT de esta muestra mostró una liberación del 6.1 % de hidrógeno, lo cual supondría que no se consumió todo el VCl_3 de la mezcla durante el calentamiento. En un estudio previo utilizando STEM (*Scanning transmission electron microscopy* por sus siglas en inglés), Andrei *et al.*¹⁸³, reportaron la descomposición de mezclas LiAlH_4 con 2 % mol de VCl_3 molidas a temperatura ambiente, lo cual difiere con los resultados aquí presentados de la mezcla LiAlH_4 con 5 % mol de VCl_3 en la que no hubo productos de deshidrogenación gracias a la molienda criogénica.

Empleando el VCl_3 como aditivo del LiAlH_4 se consiguió una significativa reducción de la T_d . La formación de LiCl y la formación de fases intermetálicas Al_xV_y durante el calentamiento serían las fuerzas impulsoras para el inicio de la deshidrogenación a baja T_d y la modificación en la ruta de deshidrogenación de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{VCl}_3$.

6.4. $\text{LiAlH}_4/\text{FeCl}_2$

El uso de Fe o haluros de Fe como dopantes es menos frecuente de lo esperado^{15,107,188}. Lo anterior, podría deberse a la baja temperatura de descomposición (T_d) reportada en trabajos previos enfocados en la síntesis de alanos de hierro (Sección 2.6.2). Asimismo, las primeras investigaciones sobre la síntesis de hidruros Al-Fe se han realizado a baja temperatura ($-116\text{ }^\circ\text{C}$)^{124,125}. Considerando los escasos antecedentes, se tomó la decisión de realizar solamente moliendas criogénicas en el presente trabajo. Las condiciones de molienda se presentan a continuación:

Tabla 6.9: Composición y condiciones de molienda de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{FeCl}_2$.

Mezcla	Estequiometría	Temperatura	Tiempo	Frecuencia
$\text{LiAlH}_4/\text{FeCl}_2$	$2\text{LiAlH}_4 + \text{FeCl}_2$	Criogénica	10 min	10 Hz
			10 min	15 Hz
			30 min	15 Hz
			45 min	15 Hz
	$3\text{LiAlH}_4 + \text{FeCl}_2$	Criogénica	30 min	15 Hz

Deshidrogenación de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{FeCl}_2$.

Los resultados de los experimentos DPT se presentan en la Figura 6.41 y la Tabla 6.10. Es importante mencionar que en los ensayos preliminares, los materiales sufrieron una descomposición severa o total al usarse frecuencias de agitación mayores a 15 Hz, incluso en periodos cortos de molienda. Por tal motivo, se fijó 15 Hz como la frecuencia máxima de molienda. Empleando esta frecuencia de agitación e incrementando el tiempo de síntesis, se obtuvieron polvos que mostraron cierto grado de reactividad aún dentro de la cámara de guantes *i. e.*, cambio de coloración dorado a gris, dificultando su caracterización después de la molienda.

La muestra $2\text{LiAlH}_4 + \text{FeCl}_2$ Cryomill 10 min 10 Hz comenzó su descomposición a $95\text{ }^\circ\text{C}$, la mayor temperatura entre todas las mezclas, posiblemente a causa de la baja frecuencia de agitación. La mezcla alcanzó su máxima tasa de desorción a $150\text{ }^\circ\text{C}$ liberando 91 % del contenido de hidrógeno. Un comportamiento similar se observó en la mezcla $2\text{LiAlH}_4 + \text{FeCl}_2$ Cryomill 10 min 15 Hz, registrando la T_d inicial a $84\text{ }^\circ\text{C}$, una velocidad máxima de liberación a $158\text{ }^\circ\text{C}$ y una liberación de 3.5 % peso (88 % del contenido de hidrógeno). Ambos materiales presentaron dos cambios de pendiente correspondientes a la descomposición del LiAlH_4 y el Li_3AlH_6 , lo que indica una mezcla simple de las materias primas sin cambios importante en la ruta de reacción. Las moliendas se efectuaron a tiempos cortos y bajas frecuencias, por lo que la pérdida de hidrógeno durante la molienda es poco probable.

Capítulo 6. Resultados: Mezclas a partir de LiAlH_4

La mezcla $2\text{LiAlH}_4 + \text{FeCl}_2$ Cryomill 30 min 15 Hz deshidrogenó a partir de 65°C y alcanzó su máxima velocidad de desorción a 150°C . La deshidrogenación procedió en un único paso de reacción, concluyendo a 170°C . La reducción de T_d fue consecuencia de la variación de tiempo de molienda. Entre $150\text{-}170^\circ\text{C}$ ocurre la fusión del LiAlH_4 , lo que pudo facilitar la liberación de hidrógeno. El material pudo sufrir descomposición parcial durante la molienda, considerando el aumento del tiempo de síntesis y la cantidad de hidrógeno liberado. La mezcla $2\text{LiAlH}_4 + \text{FeCl}_2$ Cryomill 45 min 15 Hz liberó 0.3% peso, denotando que tiempos largos de molienda resultan en descomposición del material incluso con circulación de nitrógeno líquido.

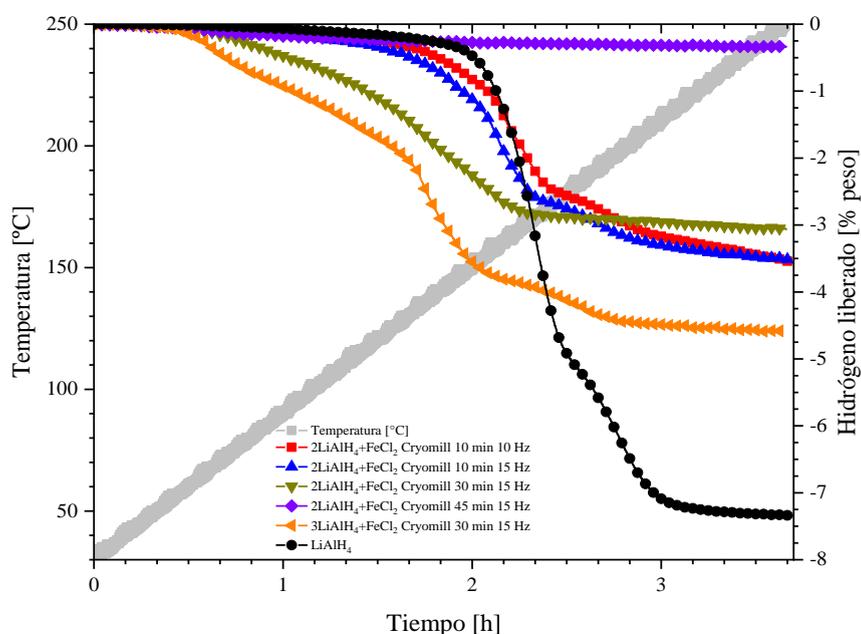


Figura 6.41: Curvas de deshidrogenación de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{FeCl}_2$.

Tabla 6.10: Composición, condiciones de molienda, T_d inicial e hidrógeno liberado de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{FeCl}_2$.

Materiales	Composición	Condiciones de molienda	T_d inicial [°C]	Hidrógeno liberado [%peso]	Contenido total de hidrógeno [%peso]
$\text{LiAlH}_4/\text{FeCl}_2$	2:1	Cryomill 10 min 10 Hz	95	3.6	3.97
		Cryomill 10 min 15 Hz	84	3.5	
		Cryomill 30 min 15 Hz	65	3.05	
		Cryomill 45 min 15 Hz	68	0.33	
	3:1	Cryomill 30 min 15 Hz	57	4.6	5.02

El tiempo y frecuencia de molienda seleccionados para la mezcla $3\text{LiAlH}_4 + \text{FeCl}_2$ fueron 30 minutos y 15 Hz con los cuales, se consiguió la menor T_d entre las mezclas $2\text{LiAlH}_4 + \text{FeCl}_2$ (65°C).

La mezcla $3\text{LiAlH}_4 + \text{FeCl}_2$ Cryomill 30 min 15 Hz comenzó su deshidrogenación a 57 °C. Al llegar a 137 °C, se registró la máxima tasa de desorción que podría ser resultado de la reacción entre LiAlH_4 líquido y el FeCl_2 . A 180 °C ocurrió un ligero incremento en la velocidad de desorción proveniente de la descomposición del Li_3AlH_6 remanente. La muestra $3\text{LiAlH}_4 + \text{FeCl}_2$ liberó 4.6 % peso de hidrógeno de su contenido total de 5 % peso de hidrógeno.

Caracterización de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{FeCl}_2$ molidas.

En la Figura 6.42 se presenta la caracterización por DRX de las muestras molidas. Las mezclas $2\text{LiAlH}_4 + \text{FeCl}_2$ Cryomill 10 min 10 Hz y $2\text{LiAlH}_4 + \text{FeCl}_2$ Cryomill 10 min 15 Hz mostraron una mezcla simple de los componentes iniciales. Se pueden apreciar las reflexiones de LiAlH_4 y FeCl_2 . La presencia de picos característicos de FeCl_2 ($R\bar{3}m$; $a=3.598 \text{ \AA}$, $c=17.536 \text{ \AA}$) indicaron que no ocurrió una reacción con el LiAlH_4 durante la molienda mecánica.

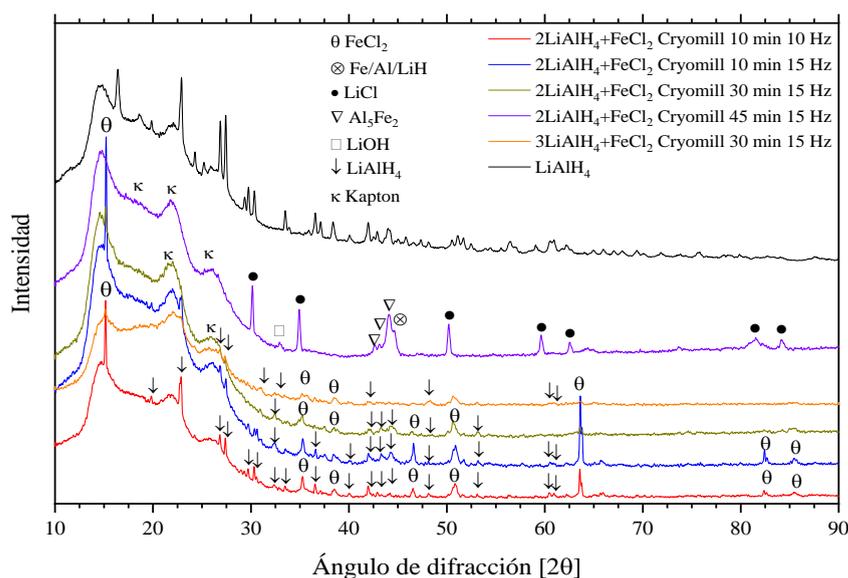


Figura 6.42: Difracción de rayos X de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{FeCl}_2$ molidas.

Los patrones DRX de las mezclas $2\text{LiAlH}_4 + \text{FeCl}_2$ Cryomill 30 min 15 Hz y $3\text{LiAlH}_4 + \text{FeCl}_2$ Cryomill 30 min 15 Hz tuvieron la misma conformación: una notable amorfización, reducción en la intensidad de las reflexiones de LiAlH_4 y FeCl_2 , sin presencia clara de productos de deshidrogenación (LiCl y Al) u otras fases cristalinas.

La descomposición durante la molienda $2\text{LiAlH}_4 + \text{FeCl}_2$ Cryomill 45 min 15 Hz derivó en la formación de LiCl como producto principal de la deshidrogenación a la par de un compuesto intermetálico Al_5Fe_2 (Cmcm ; $a=7.6559 \text{ \AA}$, $b=6.4154 \text{ \AA}$, $c=4.2184 \text{ \AA}$), reportado previamente por

Cai *et al.* en la preparación de mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{FeCl}_2$ ¹⁰⁷. La ausencia de la reflexión a 38.5° correspondiente a Al/LiH indica que la mayor parte del Al se consumió para la formación de Al_5Fe_2 . La proporción aportada por cada producto se desconoce; llevar a cabo un refinamiento Rietveld se torna complicado a causa de la baja intensidad de los picos y la interferencia aportada por el Kapton usado como agente protector. La presencia de un pico correspondiente a LiOH ($P\ 4/\text{nm}$; $a=3.54900\ \text{\AA}$, $c=4.33400\ \text{\AA}$) en 32.56° (011) apunta a la oxidación parcial del material al tener contacto con el ambiente durante su manipulación para la caracterización.

Los espectros FT-IR de las mezclas molidas mostraron los dos modos Al-H característicos entre $1600\text{-}1800\ \text{cm}^{-1}$ al igual que las bandas de flexión Li-Al-H ($800\text{-}1000\ \text{cm}^{-1}$) del LiAlH_4 , excepto por la mezcla $2\text{LiAlH}_4+\text{FeCl}_2$ Cryomill 45 min 15 Hz (Figura 6.43). Se identificó un aumento en la intensidad de los modos de estiramiento en las mezclas $2\text{LiAlH}_4+\text{FeCl}_2$ Cryomill 30 min 15 Hz y $3\text{LiAlH}_4+\text{FeCl}_2$ Cryomill 30 min 15 Hz, atribuido a la distorsión de los enlaces Li-Al-H y Al-H. No se identificó la presencia del intermediario Li_3AlH_6 en las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{FeCl}_2$ producto del cambio en la ruta de deshidrogenación de las muestras en comparación con el LiAlH_4 puro. Un factor a considerar es que el FeCl_2 es un compuesto higroscópico¹⁶². Las mezclas presentaron una ligera desviación hacia valores menores en número de onda (cerca de $1600\ \text{cm}^{-1}$) producido por la exposición a la humedad ambiental durante la caracterización.

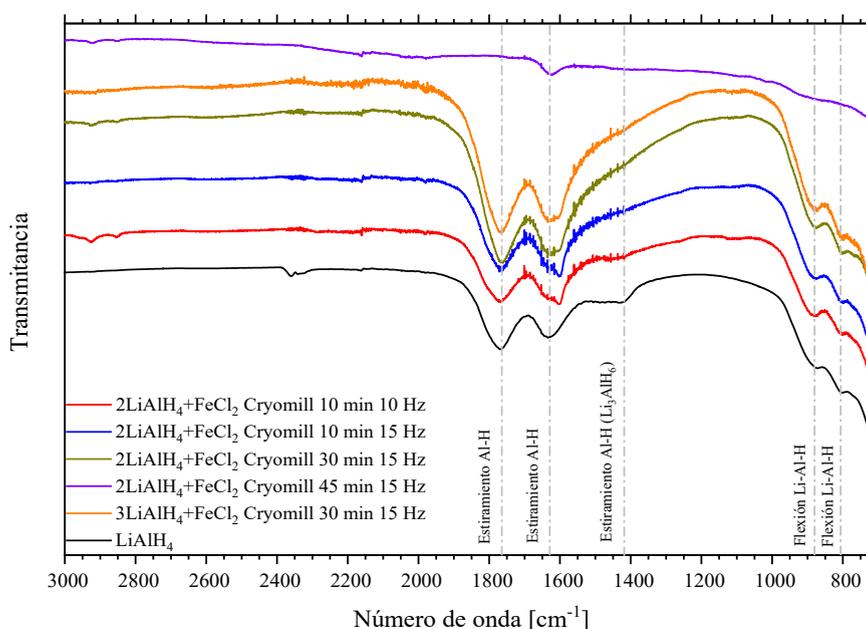


Figura 6.43: FT-IR de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{FeCl}_2$ molidas.

Caracterización de mezclas selectas $\text{LiAlH}_4/\text{FeCl}_2$ molidas.

Las mezclas $2\text{LiAlH}_4+\text{FeCl}_2$ Cryomill 30 min 15 Hz y $3\text{LiAlH}_4+\text{FeCl}_2$ Cryomill 30 min 15 Hz iniciaron su deshidrogenación a $65\text{ }^\circ\text{C}$ y $57\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Además, mostraron cambios en la ruta de deshidrogenación, por lo que se eligieron ambas mezclas para ser caracterizadas por MEB y DSC, además de estudiar su comportamiento a $100\text{ }^\circ\text{C}$ mediante pruebas cuasi-isotérmicas.

La micrografía correspondiente a la mezcla $2\text{LiAlH}_4+\text{FeCl}_2$ Cryomill 30 min 15 Hz molida se presenta en la Figura 6.44 a la par del mapeo elemental y el análisis por EDS en la Figura 6.45. El material consistió en una estructura porosa de partículas con crecimiento curvo (similar a plátanos) y un tamaño máximo de $5\text{ }\mu\text{m}$. No se tiene conocimiento de una morfología similar en mezclas de LiAlH_4 ¹⁹; Cai *et al.* reportó imágenes MEB de $\text{LiAlH}_4+2\%$ mol FeCl_2 molido por 30 minutos en un molino planetario¹⁰⁷, obteniendo aglomerados de $10\text{-}15\text{ }\mu\text{m}$ formados por partículas de $0.5\text{ }\mu\text{m}$. Resulta complicado determinar si la morfología obtenida por molienda criogénica fue un factor determinante en la disminución de la T_d . El mapeo elemental de la mezcla (Figura 6.45), realizado en la misma zona, mostró pequeñas áreas ricas en Fe, hecho inesperado considerando el tiempo de molienda y la configuración morfológica de la micrografía previa que, aunque inusual, es uniforme en todo el material (Figura 6.44).

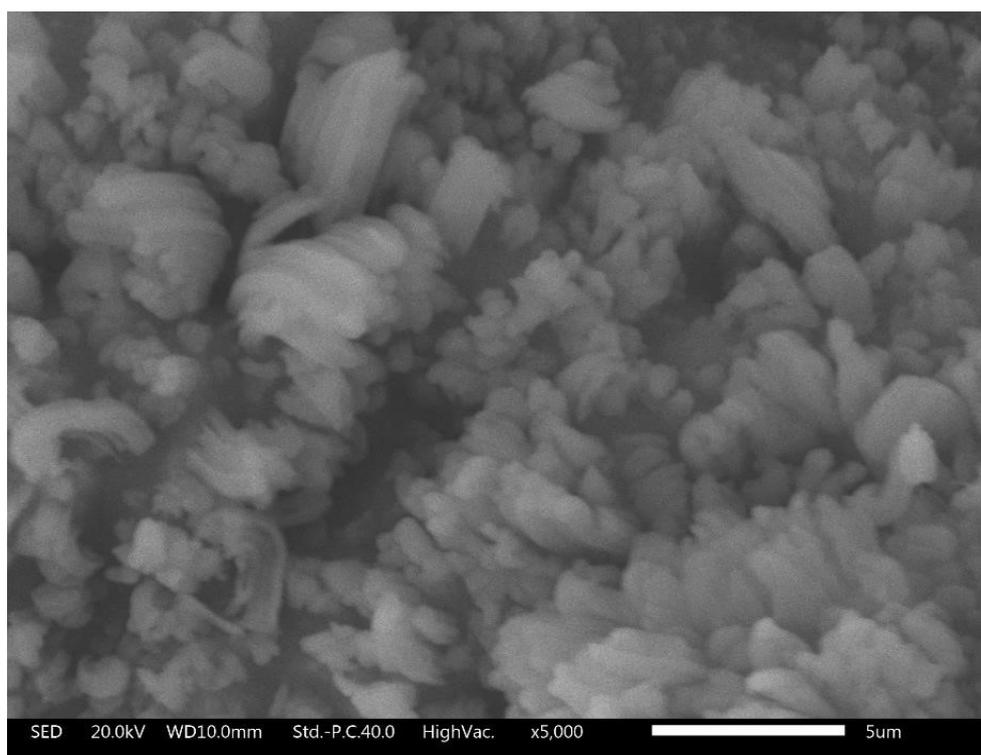


Figura 6.44: Imagen MEB de la mezcla $2\text{LiAlH}_4+\text{FeCl}_2$ Cryomill 30 min 15 Hz molida.

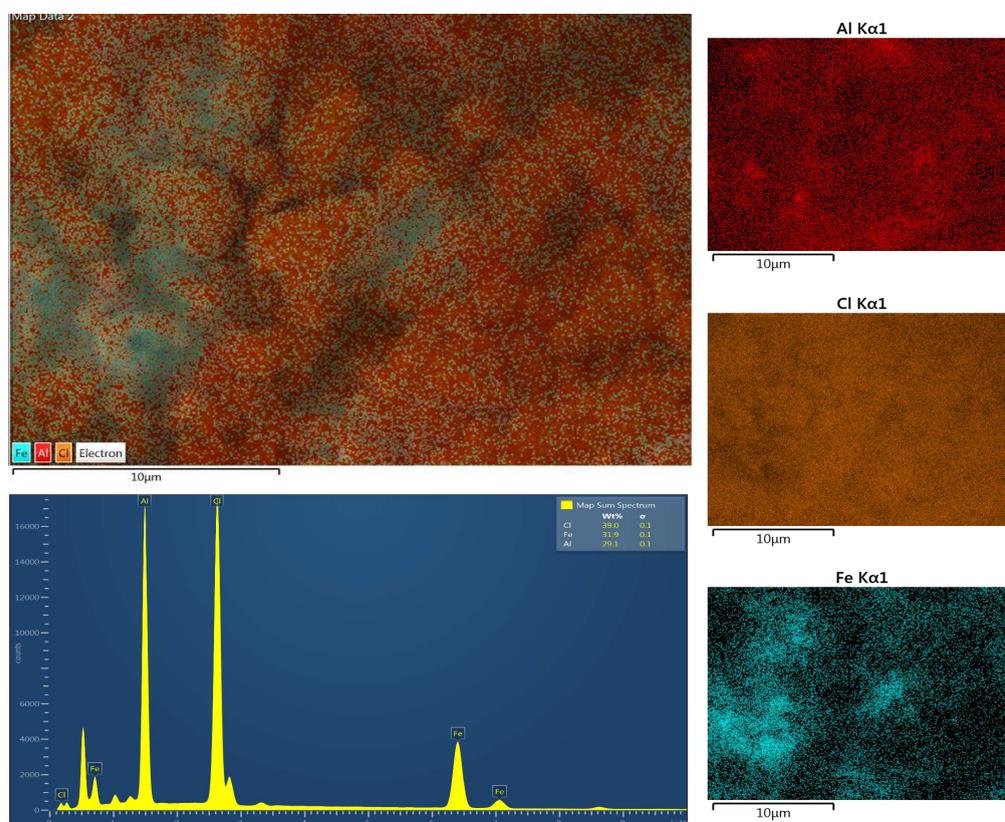


Figura 6.45: Mapeo elemental de la mezcla $2\text{LiAlH}_4 + \text{FeCl}_2$ Cryomill 30 min 15 Hz molida.

La mezcla $3\text{LiAlH}_4 + \text{FeCl}_2$ Cryomill 30 min 15 Hz estuvo compuesta por aglomerados de entre $10\text{-}20\ \mu\text{m}$ formados por partículas de $1\text{-}5\ \mu\text{m}$. Esta morfología es consistente con la mayoría de los productos obtenidos por molienda mecánica (Figura 6.46). Esta conformación de partículas pudo ser resultado del exceso de LiAlH_4 usado en comparación con la muestra $2\text{LiAlH}_4 + \text{FeCl}_2$ Cryomill 30 min 15 Hz. El mapeo elemental de la mezcla $3\text{LiAlH}_4 + \text{FeCl}_2$ mostró una dispersión de elementos menos uniforme a la esperada (Figura 6.47). En el mapeo se identificaron partículas ricas en Fe y Cl, así como zonas ricas en Al. Esta distribución contrasta con la observada en la mezcla $2\text{LiAlH}_4 + \text{FeCl}_2$ en la cual el Cl se distribuyó uniformemente en todo el material. Los aglomerados de mayor tamaño, de entre $20\text{-}30\ \mu\text{m}$, estuvieron constituidos principalmente de Fe y Cl, correspondientes al FeCl_2 . La presencia de las partículas ricas en Fe y Cl pudo ser causada por el excedente de LiAlH_4 de la mezcla $3\text{LiAlH}_4 + \text{FeCl}_2$ en comparación con la mezcla $2\text{LiAlH}_4 + \text{FeCl}_2$. Este excedente produjo un incremento del volumen de muestra dentro del vial de molienda, el cual pudo derivar en una distribución elemental menos homogénea en la mezcla.

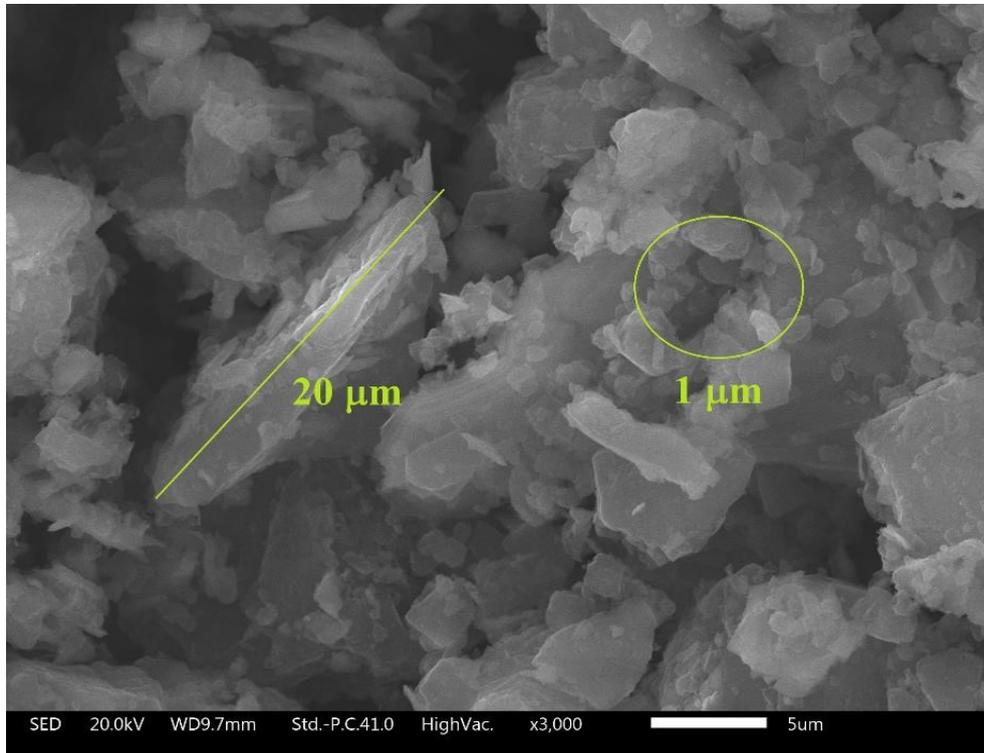


Figura 6.46: Imagen MEB de la mezcla $3\text{LiAlH}_4 + \text{FeCl}_2$ Cryomill 30 min 15 Hz molida.

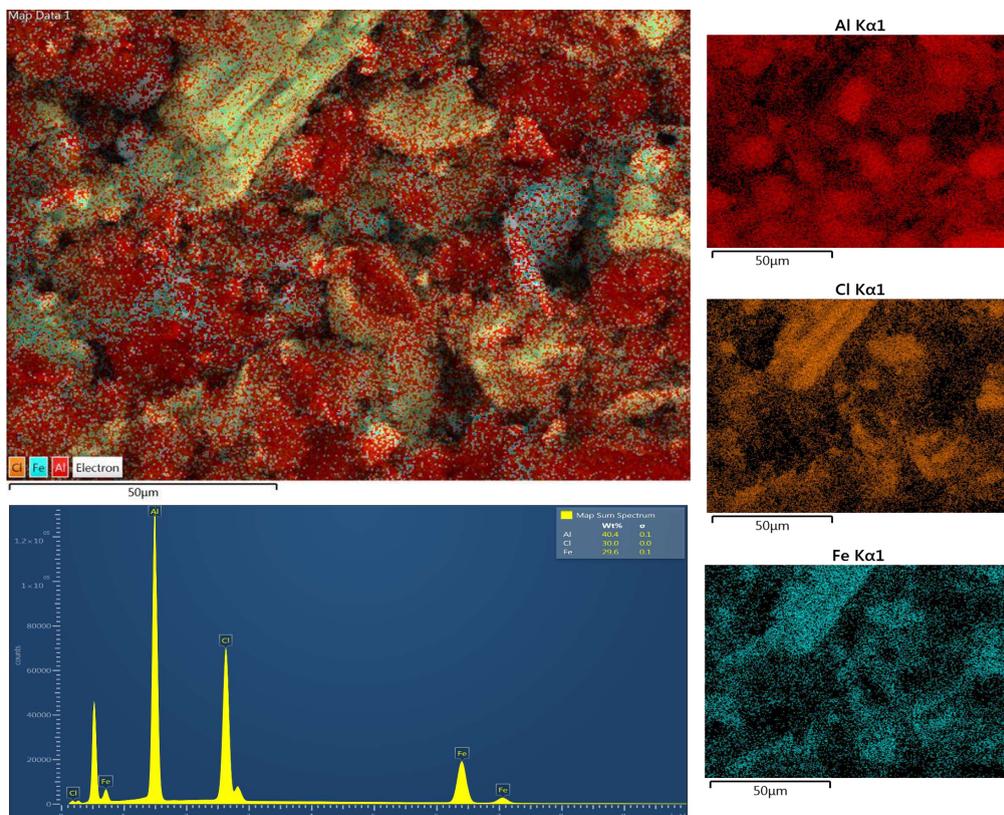


Figura 6.47: Mapeo elemental de la mezcla $3\text{LiAlH}_4 + \text{FeCl}_2$ Cryomill 30 min 15 Hz molida.

La caracterización por DSC de las mezclas $2\text{LiAlH}_4 + \text{FeCl}_2$ Cryomill 30 min 15 Hz y $3\text{LiAlH}_4 + \text{FeCl}_2$ Cryomill 30 min 15 Hz molidas se presenta en las Figuras 6.48 a) y b), respectivamente. Estos resultados se presentan a la par de la curva DPT correspondiente a cada muestra. Ambas mezclas mostraron eventos térmicos similares al inicio de la reacción de deshidrogenación: i) A 60°C registraron un pico exotérmico, el cual coincide con el inicio de las reacciones de deshidrogenación; ii) Un segundo proceso exotérmico ocurrió a 80°C el cual coincide con el aumento en la velocidad de deshidrogenación de ambos materiales. El pico registrado a 80°C en las dos mezclas podría estar asociado a la formación de LiCl en la primera etapa de reacción. Entre $140\text{-}160^\circ\text{C}$ se registraron pequeñas protuberancias que estarían asociadas a la fusión del LiAlH_4 .

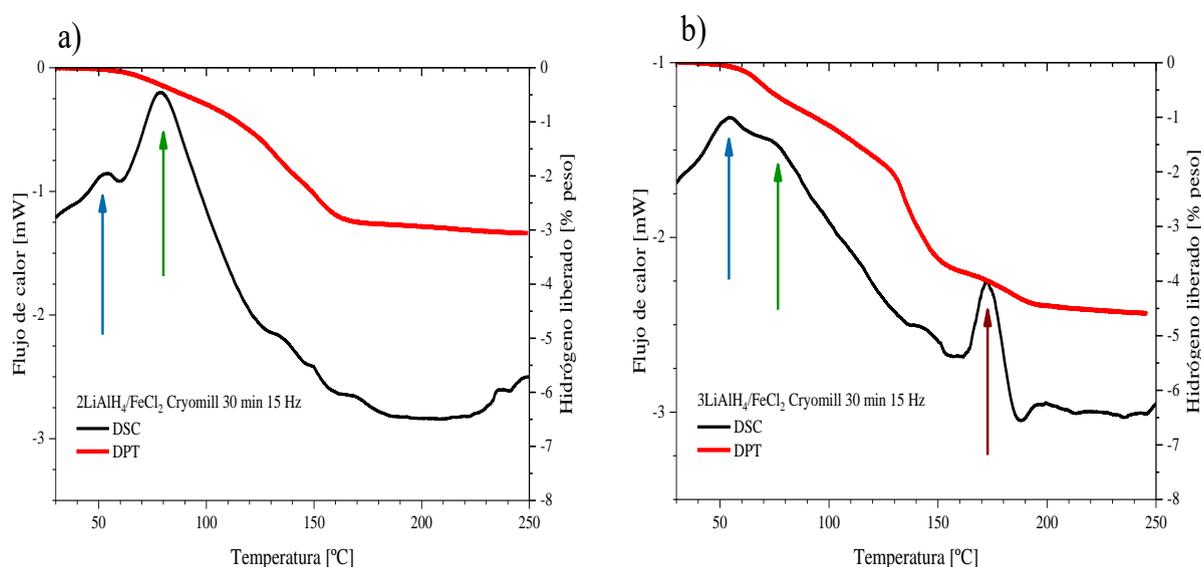


Figura 6.48: Curvas DSC de la mezclas a) $2\text{LiAlH}_4/\text{FeCl}_2$ Cryomill 30 min 15 Hz. b) $3\text{LiAlH}_4/\text{FeCl}_2$ Cryomill 30 min 15 Hz

La muestra $2\text{LiAlH}_4 + \text{FeCl}_2$ Cryomill 30 min 15 Hz concluyó la deshidrogenación a 160°C sin registrar ningún proceso térmico después de 160°C i. e., un pico exotérmico correspondiente a la formación de Li_3AlH_6 a 180°C (Figura 6.48 a)). Este comportamiento indica la descomposición total del LiAlH_4 para la formación de LiCl en la primera etapa de deshidrogenación. La mezcla $3\text{LiAlH}_4 + \text{FeCl}_2$ Cryomill 30 min 15 Hz registró un pico exotérmico a 180°C , atribuido a la transformación del LiAlH_4 a Li_3AlH_6 (Figura 6.48 b)). Esta transformación ocurrió a la par de un ligero incremento en el nivel de deshidrogenación durante la prueba DPT. Los resultados obtenidos vía DSC fueron congruentes con los resultados obtenidos en las curvas de deshidrogenación.

Continuando con la caracterización adicional de las mezclas $2\text{LiAlH}_4 + \text{FeCl}_2$ Cryomill 30 min 15 Hz y $3\text{LiAlH}_4 + \text{FeCl}_2$ Cryomill 30 min 15 Hz, se estudió su comportamiento bajo condiciones cuasi-isotérmicas a 100°C (Figura 6.49).

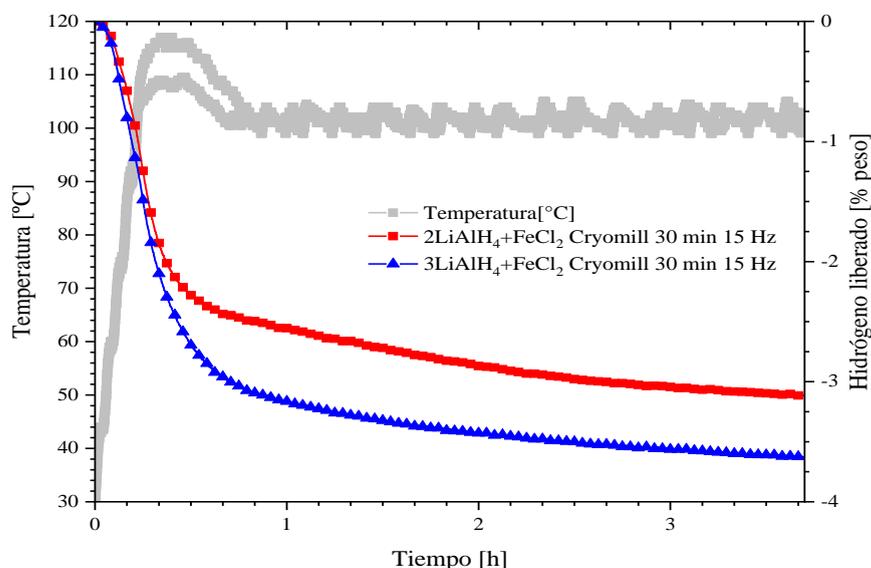


Figura 6.49: Cuasi-isotermas $\text{LiAlH}_4/\text{FeCl}_2$ Cryomill 30 min 15 Hz (2:1 y 3:1). Los materiales se calentaron hasta 100 °C desde la temperatura ambiente con una rampa de calentamiento de 5 °C/min.

Las mezclas liberaron hidrógeno en un solo paso, concluyendo la reacción en aproximadamente una hora. La mezcla $2\text{LiAlH}_4+\text{FeCl}_2$ liberó 3.1% peso de hidrógeno en tanto que la mezcla $3\text{LiAlH}_4+\text{FeCl}_2$ liberó 3.6%. Estos valores representan el 78% y 71% del contenido total de hidrógeno de las mezclas, respectivamente. La T_d de ambos materiales se registró entre 50–60 °C, similar a los experimentos DPT. La descomposición a baja temperatura convierte a estas mezclas en alternativas para suministro de hidrógeno para aplicaciones del tipo “one-way”^{189,190}.

Caracterización de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{FeCl}_2$ deshidrogenadas.

La caracterización DRX de las mezclas deshidrogenadas se presenta en la Figura 6.50, en los que se identificaron LiCl , Al , LiH y Fe como los principales productos de la descomposición. La presencia de FeCl_2 en todos los difractogramas (15.2 ° (003), 35.3 ° (104), 46.6 ° (107), 50.9 ° (110), 63.6 ° (204)) explica por qué las mezclas no liberaron su contenido de hidrógeno total. No se detectó Li_3AlH_6 en ninguna de las mezclas deshidrogenadas, por lo que el hidrógeno no liberado se encuentra formando LiH . Llama la atención la presencia de FeCl_2 sin reaccionar entre los productos de deshidrogenación. Este suceso es comprensible considerando la dispersión de elementos observada en los mapeos mostrados previamente. La muestra $3\text{LiAlH}_4+\text{FeCl}_2$ Cryomill 30 min 15 Hz deshidrogenó en los productos esperados: Al , LiH , LiCl y Fe . No fue posible identificar algunas reflexiones en la mezcla $2\text{LiAlH}_4+\text{FeCl}_2$ Cryomill 30 min 15 Hz: los picos no corresponden a componentes intermetálicos Al-Fe u óxidos metálicos.

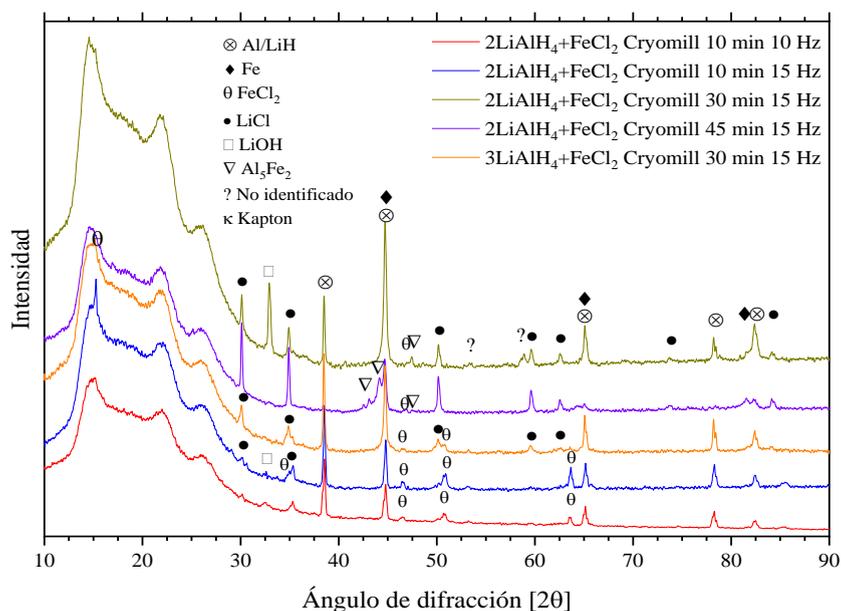


Figura 6.50: Difracción de rayos X de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{FeCl}_2$ deshidrogenadas.

La presencia de LiOH (32.56° (011)) en algunas muestras sería consecuencia de una breve exposición al ambiente durante la caracterización. La presencia de Al_5Fe_2 en la mezcla $2\text{LiAlH}_4 + \text{FeCl}_2$ *Cryomill 45 min 15 Hz*, podría ser consecuencia del tiempo de molienda: después de 30 minutos, la mezcla se descompuso dentro del vial de molienda produciendo Al y Fe ; posteriormente la molienda de alta energía causó la interdifusión de elementos para obtener Al_5Fe_2 como producto.

El análisis por FT-IR de las mezclas deshidrogenadas (Figura 6.51) mostró bandas de flexión Li-Al-H en la muestra $2\text{LiAlH}_4 + \text{FeCl}_2$ *Cryomill 10 min 10 Hz* y en la mezcla $3\text{LiAlH}_4 + \text{FeCl}_2$ *Cryomill 30 min 15 Hz*. A pesar de que no se detectó en los difractogramas, se encontraron pequeñas protuberancias cerca de 1400 cm^{-1} atribuidas al Li_3AlH_6 . La banda localizada cerca de 1600 cm^{-1} podría tener dos contribuciones: un estiramiento Al-H correspondiente al LiAlH_4 remanente y/o a la humedad captada durante la caracterización.

Las mezclas que tuvieron mejor comportamiento, deshidrogenando a baja temperatura, fueron las molidas por 30 minutos a 15 Hz, con una T_d cerca de 60°C a diferentes rampas de calentamiento y liberando entre 70-80% del contenido de hidrógeno. Estos materiales se comportaron como mezclas reactivas a consecuencia de la adecuada combinación de tiempo y frecuencia de agitación. Con base en los resultados arrojados por los análisis DPT y DSC, a la par de la caracterización fisicoquímica, se propone la siguiente ruta de deshidrogenación para las mezclas $2\text{LiAlH}_4 + \text{FeCl}_2$:



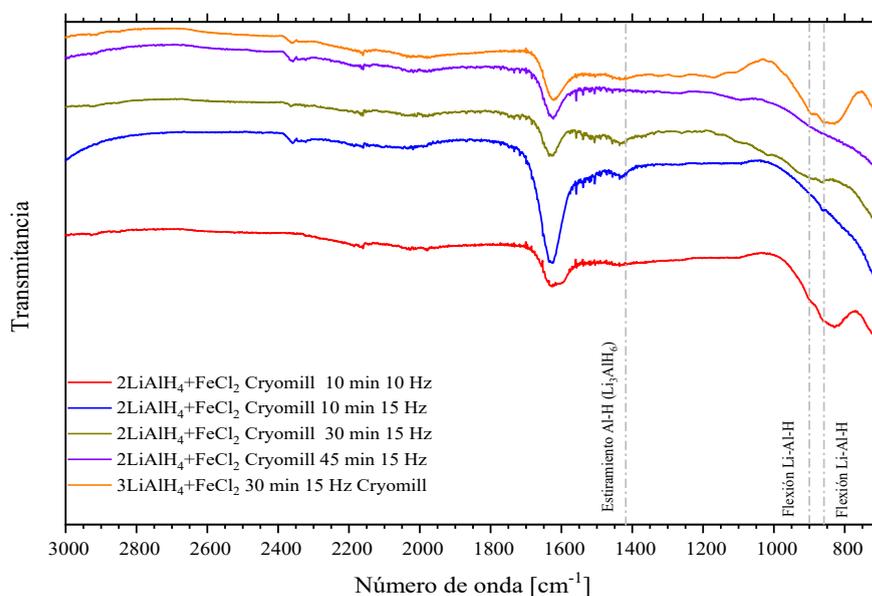
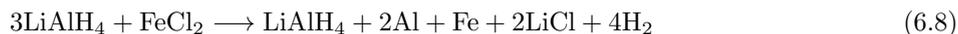


Figura 6.51: FT-IR de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{FeCl}_2$ deshidrogenadas.

La reacción 6.7 no se completó en la mayoría de las muestras. La caracterización por DRX de las mezclas deshidrogenadas reveló que el FeCl_2 no reaccionó totalmente con el LiAlH_4 durante el calentamiento. La proporción final de Al y Fe podría variar como consecuencia de la formación de fases intermetálicas, como el caso de la mezcla $2\text{LiAlH}_4 + \text{FeCl}_2$ molida durante 45 minutos.

La descomposición de la mezcla $3\text{LiAlH}_4 + \text{FeCl}_2$, con un contenido total de hidrógeno de 5.02 % peso, pudo proceder de la siguiente forma: la deshidrogenación de la mezcla inició a los 57 °C de acuerdo a la reacción 6.8 en la que se consumen dos moles de LiAlH_4 para la formación de LiCl . Esta reacción concluyó a 140 °C como se observó en la curva DPT (Figura 6.41).



A 140 °C, el LiAlH_4 sin reaccionar comenzó su descomposición para producir Li_3AlH_6 y LiH , siguiendo las ecuaciones 2.2 y 2.3, respectivamente. Estos procesos de deshidrogenación se reflejaron en dos ligeros cambios de pendiente en la curva DPT entre 140-200 °C (Figura 6.41). La ruta de deshidrogenación aquí propuesta da un total de 4.7 % peso de hidrógeno, cantidad cercana al 4.6 % liberado por la mezcla $3\text{LiAlH}_4 + \text{FeCl}_2$ durante la prueba DPT.

Bajo las condiciones de molienda usadas, no pudo ser verificada la formación de los alanatos de hierro propuesto al inicio de la sección. Por otro lado, se logró una significativa reducción en la T_d del LiAlH_4 y un incremento en la velocidad de deshidrogenación mediante el uso de la molienda mecánica criogénica.

6.5. LiAlH₄/ZnCl₂

El uso de compuestos de Zn como agentes para mejorar el comportamiento del LiAlH₄ durante la deshidrogenación es escaso. En nuestro conocimiento, existe solo un reporte del Zn(AlH₄)₂, como intermediario en la síntesis de ZnH₂¹²⁶ (Sección 2.6.2). Las investigaciones en el uso de compuestos base Zn como catalizadores de la descomposición de LiAlH₄ son limitados. Entre estos compuestos, el ZnCl₂ posee características estructurales interesantes como una temperatura de transición vítrea de T_g=102 °C y una elevada viscosidad cerca del punto de fusión a 318 °C permitiéndole formar estructuras poliméricas^{191,192}. Kojima *et al.* reportó una pobre actividad catalítica del ZnCl₂ en la deshidrogenación del LiAlH₄¹⁷⁹. Sin embargo, modificar la proporción de los reactivos podría mejorar las propiedades de deshidrogenación del LiAlH₄. En la Tabla 6.11 se presentan las estequiometrías y condiciones de molienda usadas en la preparación de mezclas LiAlH₄/ZnCl₂.

Tabla 6.11: Composición y condiciones de molienda de las mezclas LiAlH₄/ZnCl₂.

Mezcla	Estequiometría	Temperatura	Tiempo	Frecuencia
LiAlH ₄ /ZnCl ₂	2LiAlH ₄ +ZnCl ₂	Criogénica	10 min	10 Hz
			10 min	15 Hz
			10 min	25 Hz
			30 min	15 Hz
		Ambiente	10 min	10 Hz
	5LiAlH ₄ +2ZnCl ₂	Criogénica	10 min	15 Hz
			20 min	15 Hz
		Ambiente	20 min (2:2)	10 Hz
			20 min (2:2)	15 Hz

6.5.1. 2LiAlH₄/ZnCl₂

Deshidrogenación de las mezclas 2LiAlH₄/ZnCl₂.

Las curvas DPT correspondientes a las mezclas 2LiAlH₄+ZnCl₂ así como el porcentaje de hidrógeno liberado por muestra se presentan en la Figura 6.52 y la Tabla 6.12, respectivamente. Los ensayos iniciales mostraron que el emplear frecuencias de agitación por arriba de 20 Hz provoca la descomposición del LiAlH₄ durante la molienda, *e. g.* la mezcla 2LiAlH₄+ZnCl₂ Cryomill 10 min 25 Hz desorbió 0.45 % peso de hidrógeno, el 12 % del contenido total de hidrógeno.

Las tres mezclas restantes tuvieron comportamientos similares durante los análisis DPT: 2LiAlH₄+ZnCl₂ Cryomill 10 min 10 Hz, 2LiAlH₄+ZnCl₂ Cryomill 10 min 15 Hz y 2LiAlH₄+ZnCl₂ Cryomill 30 min 15 Hz. Las muestras registraron una T_d de 60-80 °C, con una reacción de deshidrogenación de dos pasos. La primera etapa comenzó a 130 °C y la segunda a 185 °C. La mezcla

$2\text{LiAlH}_4 + \text{ZnCl}_2$ Cryomill 10 min 10 Hz liberó su contenido total de hidrógeno de 3.8 % peso (Tabla 6.12). Las demás muestras desorbieron el 96 % (10 minutos a 15 Hz) y 92 % (30 minutos 15 Hz) del contenido total de hidrógeno. La primera etapa de descomposición se atribuyó a la formación de LiCl a 130 °C, mientras que el segundo paso sería consecuencia de la deshidrogenación del Li_3AlH_6 .

La mezcla $2\text{LiAlH}_4 + \text{ZnCl}_2$ RT 10 min 10 Hz se realizó a las condiciones de molienda más “suaves” posibles. Incrementar el tiempo o frecuencia de agitación provocó la descomposición de la muestra. El material deshidrogenó en dos pasos al igual que las moliendas criogénicas, liberando casi 2 % peso de hidrógeno (51 % del contenido total de hidrógeno). El nivel de deshidrogenación de la muestra molida a temperatura ambiente y los valores reportados por Kojima *et al.*¹⁷⁹ contrastan con el porcentaje de deshidrogenación de las mezclas molidas criogénicamente.

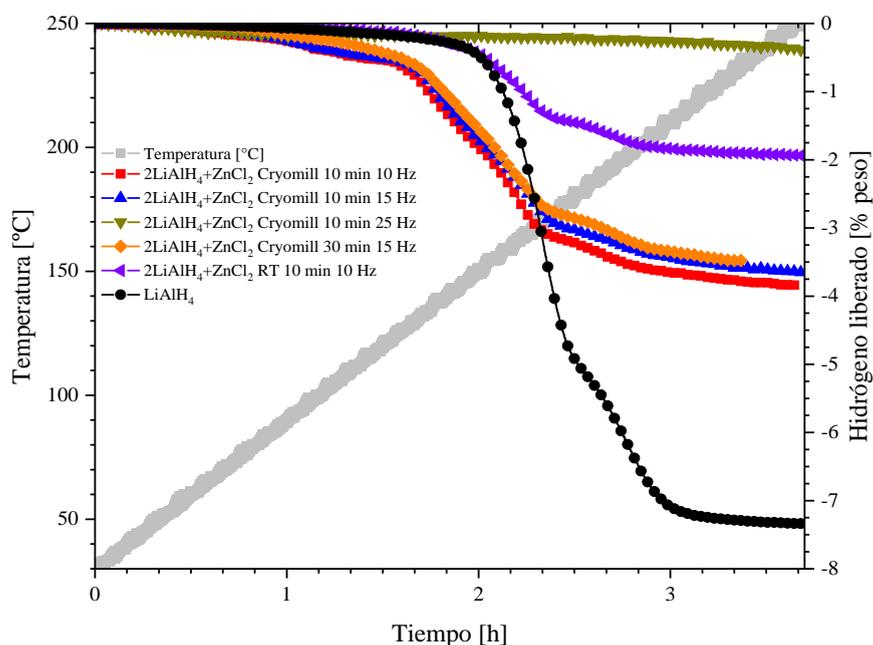


Figura 6.52: Curvas de deshidrogenación de las mezclas $2\text{LiAlH}_4 + \text{ZnCl}_2$.

Tabla 6.12: Composición, condiciones de molienda, T_d inicial e hidrógeno liberado de las mezclas $2\text{LiAlH}_4 + \text{ZnCl}_2$.

Materiales	Composición	Condiciones de molienda	T_d inicial [°C]	Hidrógeno liberado [%peso]	Contenido total de hidrógeno [%peso]
$\text{LiAlH}_4 / \text{ZnCl}_2$	2:1	Cryomill 10 min 10 Hz	63	3.8	3.8
		Cryomill 10 min 15 Hz	64	3.66	
		Cryomill 10 min 25 Hz	55	0.45	
		Cryomill 30 min 15 Hz	81	3.5	
		RT 10 min 10 Hz	110	1.96	

Caracterización de las mezclas $2\text{LiAlH}_4/\text{ZnCl}_2$ molidas.

La caracterización por DRX de las mezclas molidas se presenta en la Figura 6.53. En la mezcla $2\text{LiAlH}_4 + \text{ZnCl}_2$ Cryomill 10 min 10 Hz se identificaron reflexiones de baja intensidad correspondientes al ZnCl_2 (P 42/nmc; $a=3.7 \text{ \AA}$ $c=10.67 \text{ \AA}$) y LiAlH_4 . Las muestras $2\text{LiAlH}_4 + \text{ZnCl}_2$ Cryomill 10 min 15 Hz y $2\text{LiAlH}_4 + \text{ZnCl}_2$ Cryomill 30 min 15 Hz se conformaron por picos de LiAlH_4 y ZnCl_2 de mayor intensidad que en el material molido por 10 minutos a 10 Hz. La identificación de los dos componentes de partida indica que no hubo formación de $\text{Zn}(\text{AlH}_4)_2$. La muestra $2\text{LiAlH}_4 + \text{ZnCl}_2$ Cryomill 10 min 25 Hz se conformó por LiCl , Zn y Al , productos de la descomposición de la mezcla.

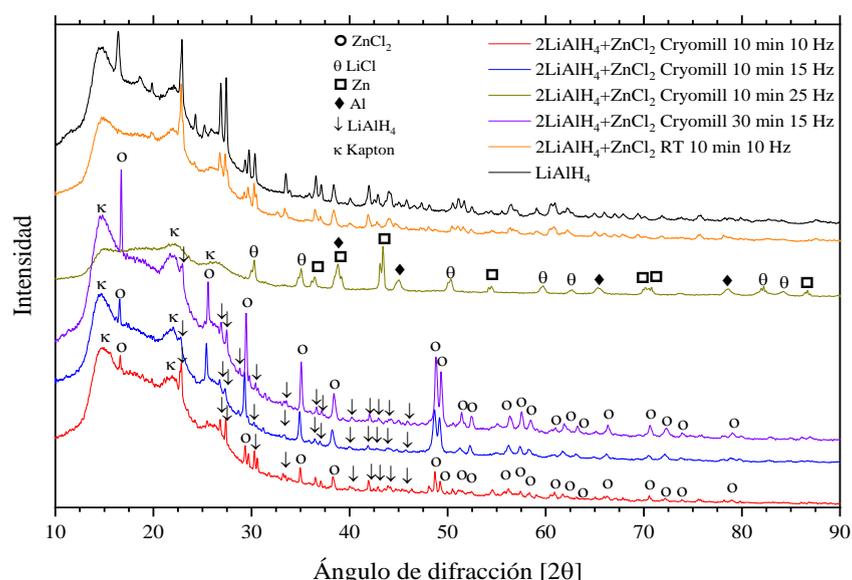


Figura 6.53: Difracción de rayos X de las mezclas $2\text{LiAlH}_4 + \text{ZnCl}_2$ molidas.

La mezcla $2\text{LiAlH}_4 + \text{ZnCl}_2$ RT 10 min 10 Hz estuvo compuesta únicamente por reflexiones de LiAlH_4 por el cual los picos no son señaladas en la Figura 6.53. Considerando el porcentaje de hidrógeno liberado por la muestra molido a temperatura ambiente (1.96 % peso), llama la atención la ausencia de especies de deshidrogenación. La pérdida de cristalinidad del ZnCl_2 , a causa de la temperatura de molienda, podría ser un factor del bajo nivel de deshidrogenación de la mezcla.

La espectroscopía FT-IR de las mezclas molidas se presenta en la Figura 6.54. Se observaron los modos de vibración correspondientes a LiAlH_4 en todas las mezclas excepto por la molido a 25 Hz. La ausencia de bandas en la mezcla $2\text{LiAlH}_4 + \text{ZnCl}_2$ Cryomill 10 min 25 Hz fue congruente con la baja cantidad de hidrógeno liberado por el material. A pesar del ensanchamiento y la variación en la transmitancia de las bandas en comparación con el LiAlH_4 puro, no hubo desplazamiento de las mismas que indicara la interacción entre enlaces Al-H y el Zn o la formación de enlaces Zn-H¹⁹³.

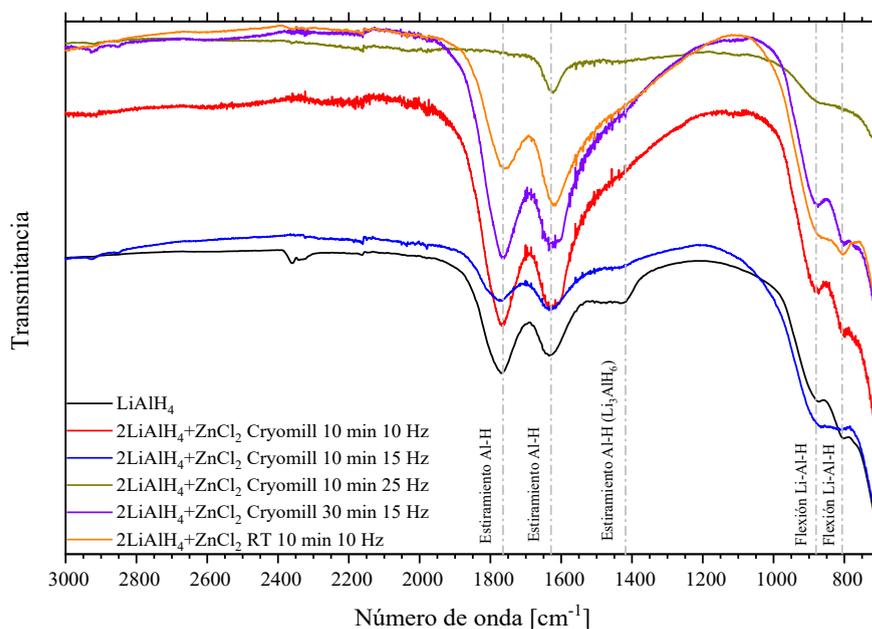


Figura 6.54: FT-IR de las mezclas $2\text{LiAlH}_4 + \text{ZnCl}_2$ molidas.

Caracterización de las mezclas $2\text{LiAlH}_4 / \text{ZnCl}_2$ deshidrogenadas.

Los difractogramas de las mezclas deshidrogenadas se presentan en la Figura 6.55. Los principales productos de deshidrogenación fueron LiCl , Al y Zn . La mezcla $2\text{LiAlH}_4 + \text{ZnCl}_2$ Cryomill 10 min 10 Hz mostró un pequeño pico a 42.7° el cual podría tener contribuciones de dos compuestos Li-Zn : $\text{Li}_{0.105}\text{Zn}_{0.895}$ (P 63/mmc; $a=2.787 \text{ \AA}$, $c=4.394 \text{ \AA}$) y LiZn_4 (P 63/mmc; $a=2.77 \text{ \AA}$, $c=4.378 \text{ \AA}$)^{194,195}.

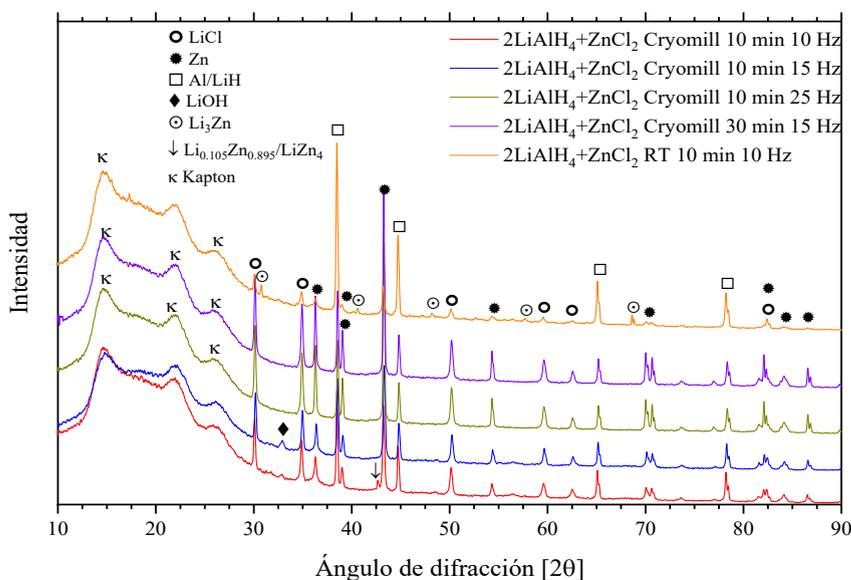


Figura 6.55: Difracción de rayos X de las mezclas $2\text{LiAlH}_4 + \text{ZnCl}_2$ deshidrogenadas.

El consumo de LiH durante el calentamiento para la formación de compuestos Li-Zn podría explicar la descomposición total del LiAlH_4 registrada en la curva DPT. Las mezclas $2\text{LiAlH}_4 + \text{ZnCl}_2$ *Cryomill 10 min 10 Hz* y $2\text{LiAlH}_4 + \text{ZnCl}_2$ *Cryomill 10 min 15 Hz* mostraron signos de oxidación. La formación de LiOH pudo ocurrir durante el manejo de los materiales para su caracterización. La muestra $2\text{LiAlH}_4 + \text{ZnCl}_2$ *RT 10 min 10 Hz* presentó picos correspondientes a una fase de composición Li_3Zn (P 63/mmc; $a=5.77193 \text{ \AA}$, $c=4.66766 \text{ \AA}$)¹⁹⁶. La baja intensidad de las reflexiones tanto de LiCl como de Zn , indicaría la interacción parcial de los reactivos y la permanencia de ZnCl_2 amorfo en la muestra después de la deshidrogenación.

La espectroscopia FT-IR de las mezclas deshidrogenadas mostraron una banda localizada a 1625 cm^{-1} correspondiente a la humedad adsorbida durante la caracterización. Una protuberancia localizada entre $800\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ en la muestra molida a temperatura ambiente podrían atribuirse a enlaces Li-Al-H de LiAlH_4 y Li_3AlH_6 remanente de los experimentos DPT.

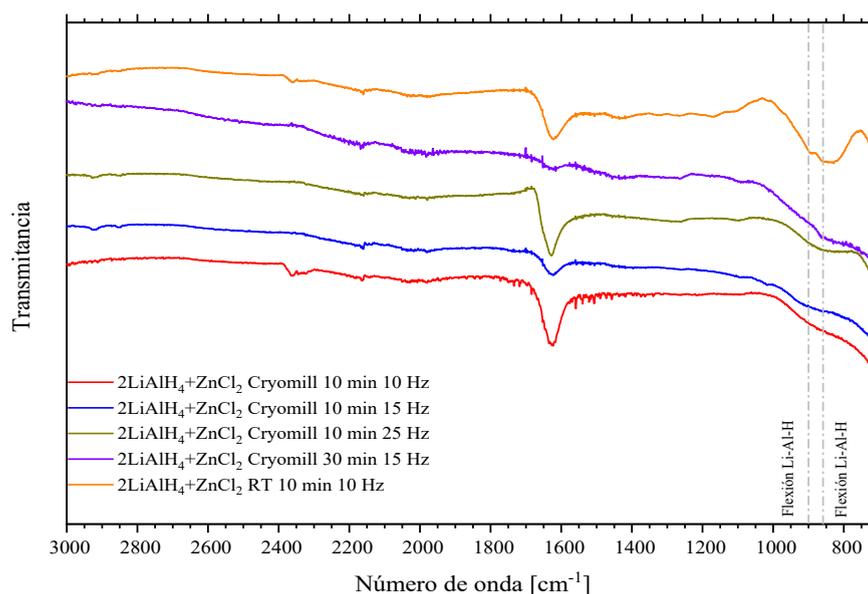


Figura 6.56: FT-IR de las mezclas $2\text{LiAlH}_4 + \text{ZnCl}_2$ deshidrogenadas.

En general, las muestras $2\text{LiAlH}_4/\text{ZnCl}_2$ tuvieron un comportamiento tipo mezcla reactiva, sin evidencia de la formación de $\text{Zn}(\text{AlH}_4)_2$. La muestra $2\text{LiAlH}_4 + \text{ZnCl}_2$ *Cryomill 10 min 10 Hz* marcó la pauta para dilucidar la reacción de descomposición. El inicio de la reacción de deshidrogenación a menos de $80 \text{ }^\circ\text{C}$ fue consecuencia de la formación de LiCl a partir de la interacción entre una fracción del LiAlH_4 y parte del ZnCl_2 . Posteriormente, el LiAlH_4 que permaneció sin reaccionar se transformó en Li_3AlH_6 para eventualmente descomponerse. Este último fenómeno se manifestó con un incremento en la tasa de desorción a $180 \text{ }^\circ\text{C}$.

La formación de $\text{Li}_{0.105}\text{Zn}_{0.895}/\text{LiZn}_4$ en el transcurso de la reacción propició la descomposición total de la mezcla, sin permanencia de LiH en el material deshidrogenado. Con el fin de determinar la etapa de reacción en la que se producen compuestos Li_xZn_y se requieren técnicas de caracterización complementarias a las aquí presentadas. Con el uso de la molienda criogénica a condiciones ligeras de tiempo y frecuencia, es posible conseguir la deshidrogenación total de mezclas $2\text{LiAlH}_4 + \text{ZnCl}_2$.

6.5.2. $5\text{LiAlH}_4/2\text{ZnCl}_2$

Deshidrogenación de las mezclas $5\text{LiAlH}_4/2\text{ZnCl}_2$.

Las mezclas $5\text{LiAlH}_4 + 2\text{ZnCl}_2$ se prepararon tanto criogénicamente como a temperatura ambiente. Las curvas de deshidrogenación de los materiales se presentan en la Figura 6.57. Para la síntesis se emplearon bajas frecuencias para evitar la destrucción de las muestras durante la molienda.

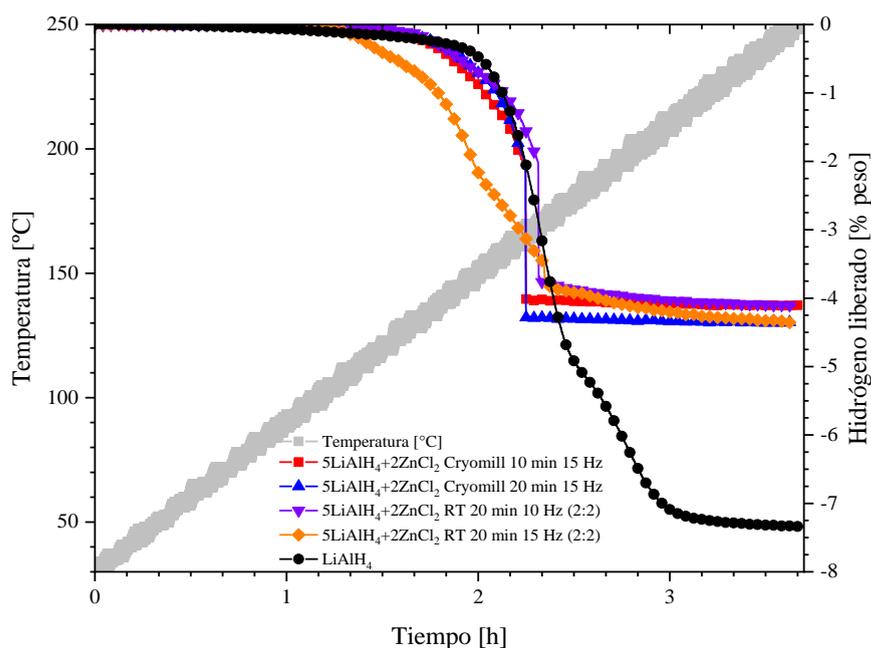


Figura 6.57: Curvas de deshidrogenación de las mezclas $5\text{LiAlH}_4 + 2\text{ZnCl}_2$.

Las mezclas $5\text{LiAlH}_4 + 2\text{ZnCl}_2$ *Cryomill 10 min 15 Hz* y $5\text{LiAlH}_4 + 2\text{ZnCl}_2$ *Cryomill 20 min 15 Hz* comenzaron su deshidrogenación a temperaturas relativamente altas, mostrando un comportamiento similar al LiAlH_4 puro. A partir de 160 °C, ambas muestras incrementaron drásticamente su tasa de liberación de hidrógeno. A 165 °C, la mezcla molida por 10 minutos a 15 Hz liberó 1.91 % peso de hidrógeno en un solo paso. La muestra molida durante 20 minutos a 15 Hz deshidrogenó 2.3 % peso a 166 °C, también en una sola exhibición.

Las muestras molidas criogénicamente liberaron el 93 % (10 minutos a 15 Hz) y 100 % (20 minutos a 15 Hz) del contenido total de hidrógeno de la mezcla igual a 4.4 % peso (Tabla 6.13).

Tabla 6.13: Composición, condiciones de molienda, T_d inicial e hidrógeno liberado de las mezclas $5\text{LiAlH}_4+2\text{ZnCl}_2$.

Materiales	Composición	Condiciones de molienda	T_d inicial [°C]	Hidrógeno liberado [%peso]	Contenido total de hidrógeno [%peso]
$\text{LiAlH}_4/\text{ZnCl}_2$	5:2	Cryomill 10 min 15 Hz	117	4.1	4.4
		Cryomill 20 min 15 Hz	110	4.4	
		RT 20 min 10 Hz (2:2)	125	4.1	
		RT 20 min 15 Hz (2:2)	106	4.4	

En lo que concierne a las dos moliendas a temperatura ambiente, se efectuaron en 10 intervalos de 2 minutos de molienda por 2 minutos de descanso para un total de 20 minutos. Este procedimiento se realizó para evitar el calentamiento y descomposición de las muestras durante la molienda mecánica.

La mezcla $5\text{LiAlH}_4+2\text{ZnCl}_2$ RT 20 min 10 Hz inició su deshidrogenación a 125 °C. Posteriormente, liberó 1.7 % en peso en una solo paso a 168 °C, similar a las mezclas criogénicas. Por otra parte, La muestra $5\text{LiAlH}_4+2\text{ZnCl}_2$ 20 RT min 15 Hz comenzó a liberar hidrógeno a 106 °C. La velocidad de deshidrogenación de la muestra incrementó a partir de 140 °C. La reacción de descomposición concluyó a 170 °C, liberando todo su contenido de hidrógeno. El drástico incremento en la velocidad de liberación de hidrógeno de las mezclas ocurrió entre 140-170 °C, destacando una rápida deshidrogenación entre 165-170 °C. En estos rangos de temperatura, se registra la fusión y descomposición del LiAlH_4 a Li_3AlH_6 (Ecuación 2.2). Estos fenómenos aunados a la interacción con el ZnCl_2 pudieron condicionar la desorción en un solo paso en tres de las cuatro mezclas.

Caracterización de las mezclas $5\text{LiAlH}_4/2\text{ZnCl}_2$ molidas.

El análisis por DRX mostró la presencia de LiAlH_4 como la única fase cristalina, por tal motivo las reflexiones del LiAlH_4 no se indican en la Figura 6.58. No se identificaron nuevas fases que indicaran la producción de un alanato de zinc. Destaca la ausencia de picos propios del ZnCl_2 . La transición del estado cristalino a vítreo del ZnCl_2 podría ocurrir al someterse a un proceso de deformación severa como la molienda mecánica.

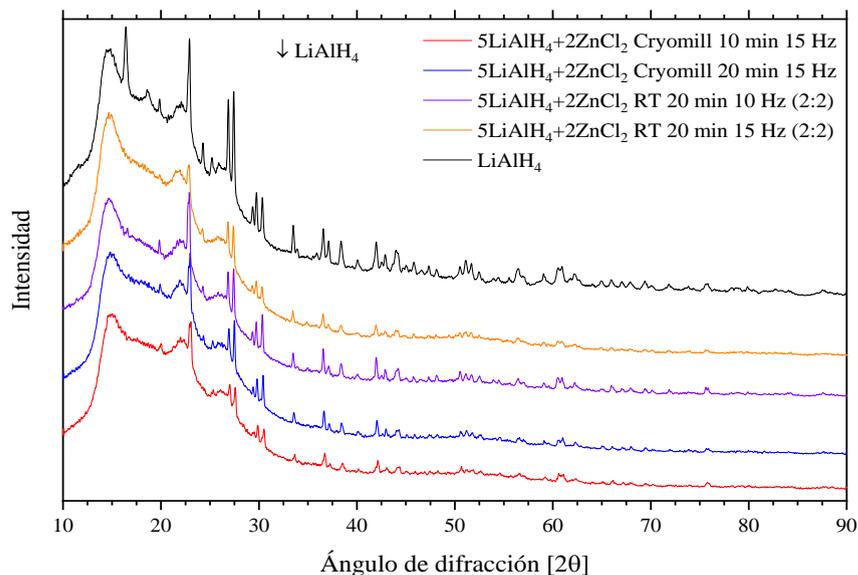


Figura 6.58: Difracción de rayos X de las mezclas $5\text{LiAlH}_4+2\text{ZnCl}_2$ molidas.

Los espectros FT-IR de todos los materiales de prueba $5\text{LiAlH}_4+2\text{ZnCl}_2$ estuvieron conformados por los estiramientos y flexiones características de los enlaces Al-H y Li-Al-H (Figura 6.59). No se encontraron nuevas bandas ni modificación en la posición de los modos de vibración del LiAlH_4 en las mezclas molidas.

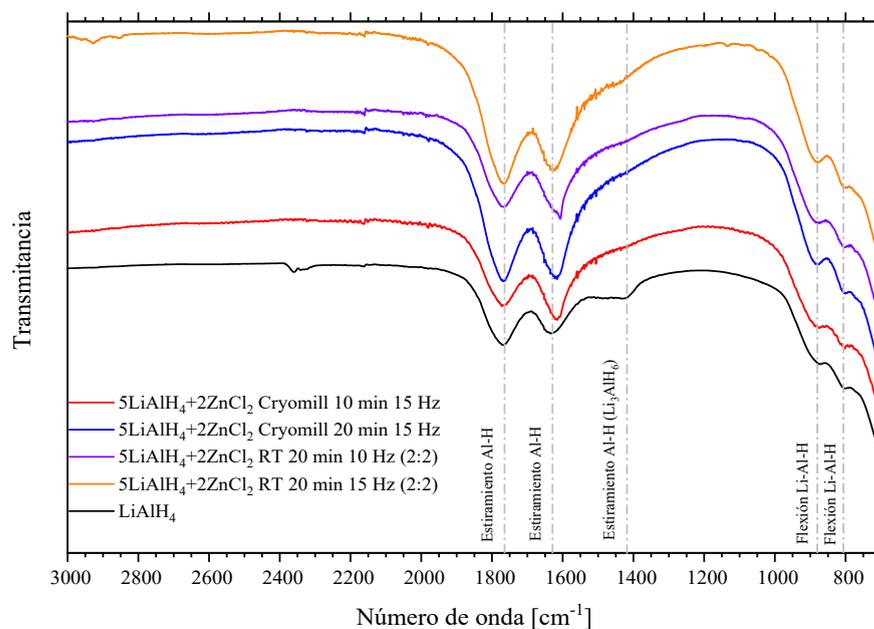


Figura 6.59: FT-IR de las mezclas $5\text{LiAlH}_4+2\text{ZnCl}_2$ molidas.

Caracterización de las mezclas $5\text{LiAlH}_4/2\text{ZnCl}_2$ deshidrogenadas.

En la Figura 6.60 se presenta los patrones DRX de los materiales deshidrogenados. En todas las muestras se identificaron picos característicos de LiCl , Al y Zn como productos de descomposición. Las reflexiones menores a 37.2° , 41° , 42.8° , 56.6° y 67.1° podrían tener contribución de dos compuestos Li-Zn : $\text{Li}_{0.105}\text{Zn}_{0.895}$ (P 63/mmc; $a=2.787 \text{ \AA}$, $c=4.394 \text{ \AA}$) y LiZn_4 (P 63/mmc; $a=2.7709 \text{ \AA}$, $c=4.3785 \text{ \AA}$). Ambas composiciones son estables a temperatura ambiente de acuerdo al diagrama de fase Li-Zn ¹⁹⁷. La formación de estas fases Li-Zn durante el calentamiento en los análisis DPT podría explicar el drástico nivel de deshidrogenación registrado por las mezclas entre $160\text{-}170^\circ\text{C}$; sin embargo, se requiere mayor investigación sobre los factores termodinámicos que rigen la formación de estas fases Li-Zn ¹⁹⁸. Estos compuestos se formaron mayoritariamente en las dos muestras molidas criogénicamente a la par de una reflexión centrada en 46.4° que no pudo asociarse con algún componente intermetálico Li-Zn reportado (LiZn , Li_3Zn , $\text{Li}_{0.62}\text{Zn}_{0.87}$), óxidos o hidróxidos de Zn (ZnO , $\text{Zn}(\text{OH})_2$) o Al (Al_2O_3).

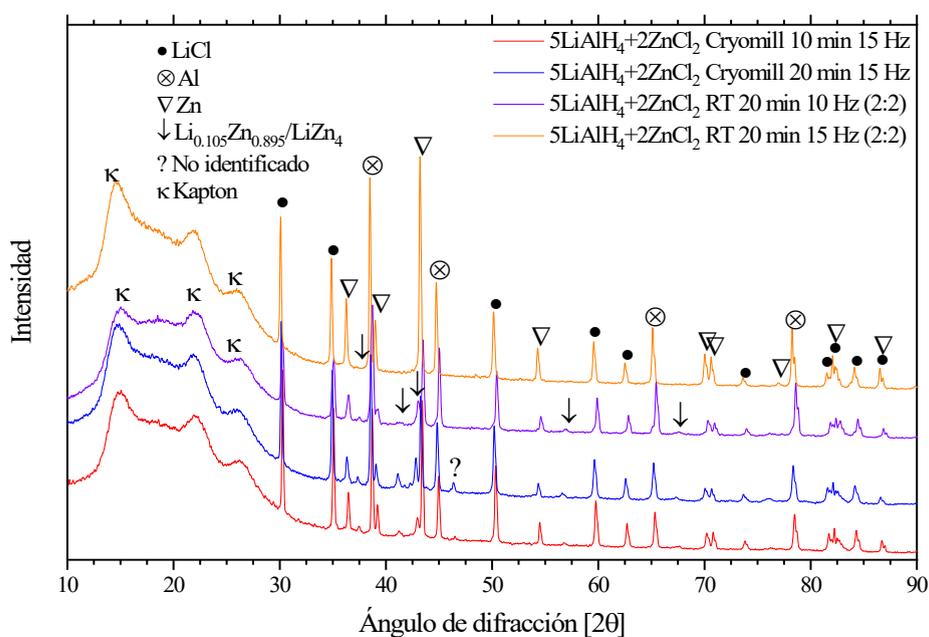


Figura 6.60: Difracción de rayos X de las mezclas $5\text{LiAlH}_4+2\text{ZnCl}_2$ deshidrogenadas.

En la caracterización por espectroscopía FT-IR (Figura 6.61), no se registró la presencia de modos de vibración Al-H a 1642 y 1410 cm^{-1} , en concordancia con el porcentaje de hidrógeno liberado por las mezclas. Pequeñas protuberancias localizadas aproximadamente a 850 cm^{-1} corresponderían a una mínima cantidad de Li_3AlH_6 .

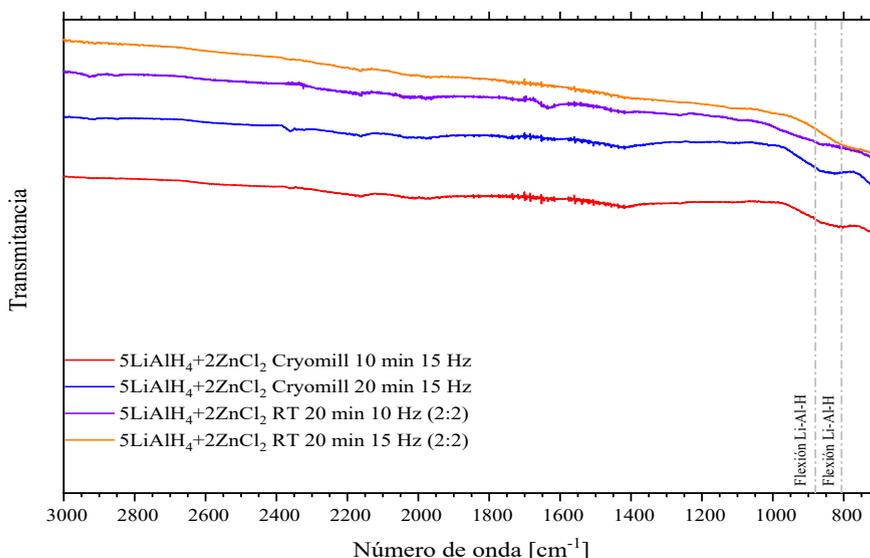


Figura 6.61: FT-IR de las mezclas $5\text{LiAlH}_4+2\text{ZnCl}_2$ deshidrogenadas.

Las muestras $5\text{LiAlH}_4/2\text{ZnCl}_2$ se comportaron como mezclas reactivas en las que ocurrió una evidente modificación en la ruta de reacción, la temperatura y la cinética de deshidrogenación del LiAlH_4 en tres de las cuatro muestras, para las cuales se proponen los siguientes pasos de descomposición:

1. Los componentes iniciales de las mezclas no interaccionaron a bajas temperaturas, provocando que las muestras se comportaran de manera similar que el LiAlH_4 puro al inicio de la deshidrogenación. Es hasta sobrepasar los $160\text{ }^\circ\text{C}$ que comenzó la descomposición del LiAlH_4 para formar el compuesto intermediario Li_3AlH_6 (Ecuación 2.2). La sola descomposición del LiAlH_4 a Li_3AlH_6 de la mezcla liberaría teóricamente 2.18% en peso de hidrógeno, cantidad cercana a la desorbida por las muestras cerca de $160\text{ }^\circ\text{C}$.
2. A partir de $160\text{ }^\circ\text{C}$, se presentó la máxima tasa de deshidrogenación de las mezclas, liberando cerca del 2% de hidrógeno en un solo paso. Este cambio en la velocidad de liberación de hidrógeno podría atribuirse a la reacción entre el intermediario Li_3AlH_6 y el ZnCl_2 .



En la Ecuación 6.9 es liberado 1.8% peso de hidrógeno, cercano a los registros de los experimentos DPT. Llama la atención la culminación de la reacción 6.9 en un solo paso a una temperatura muy específica durante las pruebas de deshidrogenación.

3. La reacción 6.10 libera 0.4% peso de hidrógeno, por medio de la formación de LiZn_4 ($\text{Li}_{0.105}\text{Zn}_{0.895}$), completando el contenido total de hidrógeno de la mezcla de 4.4% peso.



Los niveles de deshidrogenación obtenidos en las curvas DPT indicaron que la reacción 6.10 se completó en las mezclas molidas por 20 minutos y 15 Hz, tanto criogénica como a temperatura ambiente. Las diferencias entre las rutas de deshidrogenación de estas dos mezclas podrían atribuirse a la temperatura de molienda empleada en cada caso.

La elevada tasa de deshidrogenación de mezclas $5\text{LiAlH}_4/2\text{ZnCl}_2$, a temperaturas específicas entre 160-170 °C, parece indicar que las reacciones 6.9 y 6.10 ocurrieron simultáneamente. Sin embargo, la caracterización básica aquí presentada, solo permite dilucidar parcialmente el comportamiento de este tipo de mezclas.

La liberación masiva de hidrógeno a una temperatura determinada, convierte a las mezclas $5\text{LiAlH}_4/2\text{ZnCl}_2$ en sistemas almacenadores de hidrógeno de especial interés. El estudio de sus propiedades, mediante uso de técnicas de caracterización adicionales más allá de los alcances del presente trabajo de tesis, permitirían conocer con mayor certeza el mecanismo que rige la reacción de deshidrogenación de las mezclas.

7. Discusión: Mezclas a partir de LiAlH_4

7.1. Efecto de la adición de sales de metales de transición.

En el presente trabajo, la adición de sales de metales de transición tuvo un impacto positivo en las propiedades de deshidrogenación del LiAlH_4 , resultando en el cambio de la ruta de deshidrogenación, la disminución en la temperatura de descomposición (T_d) comparado con el LiAlH_4 puro.

Los cloruros (TiCl_4 , ZrCl_4 , VCl_3 , FeCl_2 y ZnCl_2) fueron los compuestos que tuvieron un mayor impacto sobre la reacción de deshidrogenación del LiAlH_4 . El TiF_3 y TiH_2 , al poseer enlaces más estables que los cloruros, mostraron menor o nula reactividad frente al LiAlH_4 : en la serie $\text{LiAlH}_4/\text{TiH}_2$, no ocurrió una interacción entre componentes (Figuras 6.2 y 6.4), mientras que en la serie de $\text{LiAlH}_4/\text{TiF}_3$, hubo una reacción parcial entre los reactivos, reflejado en la detección TiF_3 en los productos de deshidrogenación (Figura 6.11).

Dentro de los cloruros usados, se observó que entre mayor fue el estado de oxidación del catión (M), hubo mayor impacto en la reducción de la T_d del LiAlH_4 : $M^{4+} (\text{TiCl}_4, \text{ZrCl}_4), M^{3+} (\text{VCl}_3) > M^{2+} (\text{FeCl}_2, \text{ZnCl}_2)$. Esta secuencia concuerda con el orden descendente de electronegatividades reportado para cada uno de los cationes: $\text{Ti}^{4+} > \text{Zr}^{4+} > \text{V}^{3+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ ¹⁹⁹⁻²⁰². Los cloruros formados por M^{4+} y M^{3+} pueden ser inestables, como el TiCl_4 líquido, o compuestos de elevada reactividad como el ZrCl_4 y el VCl_3 . Estas características facilitaron la reacción de dichos componentes con el LiAlH_4 a bajas temperaturas: 37 °C para el TiCl_4 , 31-38 °C para el ZrCl_4 y 34 °C para el VCl_3 . A pesar del impacto benéfico en la reducción de la T_d , ciertas mezclas eran propensas a sufrir descomposición parcial durante la molienda y/o ser de difícil manejo para su caracterización.

7.2. Ruta de deshidrogenación.

En primera instancia, de acuerdo a los resultados obtenidos de la caracterización de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{MX}_n$, en ninguna de las series de materiales molidos procedió una reacción de metátesis para la formación de alانات de metales de transición. La evidencia más fuerte para esta conclusión se encontró en los resultados de la caracterización por FT-IR de los materiales molidos. En tales espectros FT-IR, no hubo una modificación en los modos de vibración correspondientes al LiAlH_4 o aparición de nuevas bandas que indicaran la formación de enlaces M-H.

Con base en la información presentada en la sección de Antecedentes del presente trabajo de tesis, así como en el artículo de revisión publicado sobre los alanatos reportados a la fecha¹⁹, la influencia de la electronegatividad (χ_P) del catión metálico (M) sobre la estabilidad de un alanato, sería factor predominante que limitó la síntesis de los alanatos de metales de transición bajo las condiciones usadas durante la molienda mecánica.

En su mayoría, las mezclas LiAlH₄/MX_n obtenidas por molienda mecánica tuvieron un comportamiento tipo mezcla reactiva. Los análisis DPT confirmaron el cambio en la ruta de deshidrogenación del LiAlH₄, ya que la liberación de hidrógeno de las mezclas no involucró la descomposición del LiAlH₄ para formar el compuesto intermediario Li₃AlH₆. En general, la descomposición de las mezclas reactivas procedió de la siguiente forma:



Siendo $M = \text{Ti, Zr, V, Fe o Zn}$; $X = \text{F o Cl}$; $n = 2, 3, 4$.

La ruta de deshidrogenación de las mezclas reactivas consistió de tres procesos fundamentales: *i*) Formación de LiCl/LiF. *ii*) Conformación de compuestos intermetálicos (Al-M/Li-M). *iii*) Deshidrogenación de LiAlH₄ remanente.

1. **Formación de LiCl/LiF:** La principal contribución de los niveles de deshidrogenación registrados por las mezclas reactivas fue la formación de LiCl o LiF (en las mezclas LiAlH₄/TiF₃), siendo la fuerza impulsora (*driving force*) de la reacción de descomposición. La generación de LiCl ($-408.27 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) y el LiF ($-616.93 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) se ve favorecida termodinámicamente sobre la formación del LiH ($-90.63 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$)¹⁷⁵. De acuerdo a la caracterización por DSC de las muestras seleccionadas, la formación de LiCl/LiF fue un fenómeno exotérmico ocurrido al inicio de la deshidrogenación de las mezclas en un rango de temperatura de entre 30-100 °C. La caracterización DRX mostró la presencia de LiCl o LiF como los productos principales de las mezclas deshidrogenadas. Este mismo proceso ocurrió en los materiales con 5 % mol de haluro metálico.
2. **Formación de especies activas Al_xM_y/Li_xM_y:** La conformación de especies activas como fases intermetálicas Al_xM_y, durante el proceso de calentamiento de las mezclas juega un papel crítico en la mejora de las propiedades de deshidrogenación del LiAlH₄. Estudios reportados apuntan a que la formación de compuestos intermetálicos durante la reacción de

deshidrogenación del LiAlH₄ promueve un incremento en la tasa de desorción en un rango de temperaturas de entre 100 °C y 150 °C, fungiendo como un catalizador de la liberación de hidrógeno^{15,107,203}. La generación de fases Al_xM_y (Al₃Ti = -153.82 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ²⁰⁴, Al₃V = -27.8 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ¹⁸⁴, Al₅Fe₂ = -32.5 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ²⁰⁵) se encuentra termodinámicamente favorecida sobre la formación del metal de transición correspondiente lo cual, se confirmó en la caracterización por DRX de los materiales deshidrogenados. La formación de las fases intermetálicas durante la deshidrogenación pudo provocar las ligeras variaciones registradas en las curvas DSC de las mezclas selectas. La caracterización vía MEB mostró una buena distribución y reducción del tamaño de partícula de los materiales durante la molienda, lo que permitió la interdifusión de componentes, facilitando la conformación de las fases intermetálicas. Sin embargo, el mecanismo de formación de algunas fases intermetálicas no pudo ser identificado con claridad *e. g.*, en el caso de las mezclas reactivas 4LiAlH₄/ZrCl₄, el incremento en la tasa de desorción se vio potenciada por la formación de fases Al-Zr o Zr las cuales, no adquirieron carácter cristalino durante la reacción de deshidrogenación, contrario a los reportes previos de las mismas mezclas¹⁷⁹. Por otro lado, en el caso de las mezclas LiAlH₄/ZnCl₂ la ruta de deshidrogenación fue distinta, en la cual se favoreció la formación de fases Li-Zn (LiZn₄ = -14.8 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ²⁰⁶) sobre fases Al-Zn. Hasta donde se tiene conocimiento, no existen reportes de un comportamiento similar de estas últimas dos estequiometrías^{15,19}. Estos resultados hacen necesario un estudio más profundo del mecanismo de formación de especies activas durante la deshidrogenación de mezclas reactivas base LiAlH₄. Finalmente, las mezclas con 5 % mol de haluro metálico no se detectó la formación de compuestos Al_xM_y debido al bajo contenido de reactivo, por lo que la principal contribución en el nivel de hidrógeno liberado por estos materiales fue la generación de LiCl/LiF durante el calentamiento.

3. **Deshidrogenación del LiAlH₄ remanente:** En el caso de algunas mezclas con excedente de LiAlH₄, la contribución final al nivel de deshidrogenación pertenece a cierta cantidad de LiAlH₄ que no reaccionó con el haluro de metal de transición correspondiente al inicio del calentamiento. Este ligero incremento en la tasa de desorción se registró en las pruebas DPT/DSC entre 160 °C y 180 °C para estos casos específicos, indicando la descomposición del Li₃AlH₆ formado por el exceso de LiAlH₄ de la composición inicial de la mezcla. Los materiales que presentaron este paso final de desorción no liberaron su contenido total de hidrógeno, permaneciendo LiH como uno de los productos finales de reacción.

7.3. Efecto de las condiciones de molienda.

En el presente estudio, el uso de la molienda mecánica criogénica permitió la producción de materiales almacenadores de hidrógeno sensibles al incremento de la temperatura. Las muestras molidas con circulación de nitrógeno líquido mantuvieron su contenido de hidrógeno durante la molienda, a diferencia de sus contrapartes molidas a temperatura ambiente. En la Tabla 7.1 se presenta una comparación del porcentaje de hidrógeno liberado por algunas mezclas preparadas tanto por molienda criogénica como a temperatura ambiente, utilizando el mismo tiempo y frecuencia de agitación. Las mezclas molidas a temperatura ambiente liberaron hidrógeno durante la molienda mecánica producto del incremento de la temperatura dentro del vial de molienda. La molienda criogénica permitió la conservación de las mezclas, permitiendo su estudio posterior mediante ensayos térmicos y caracterización básica.

Tabla 7.1: Porcentaje de hidrógeno liberado por mezclas base LiAlH₄ molidas criogénicamente y a temperatura ambiente.

Composición, tiempo y frecuencia de molienda	Temperatura de molienda		Contenido total de hidrógeno [%peso]
	Cryomill	RT	
3LiAlH ₄ +TiF ₃ 10 min 20 Hz	4.6 %	0.43 %	5.53
3LiAlH ₄ +TiF ₃ 10 min 25 Hz	4.5 %	0.38 %	5.53
4LiAlH ₄ +ZrCl ₄ 10 min 20 Hz	4.1 %	3.3 %	4.2
4LiAlH ₄ +ZrCl ₄ 10 min 25 Hz	3.7 %	2.1 %	4.2
2LiAlH ₄ +ZnCl ₂ 10 min 10 Hz	3.8 %	1.96 %	3.8

La preservación de los materiales confirmó una de las ventajas de producir este tipo de mezclas por molienda mecánica criogénica sobre el uso de métodos convencionales como la molienda mecánica a temperatura ambiente. En la Tabla 7.2, se presenta una breve comparación del número de etapas y tiempo de producción de mezclas LiAlH₄/MX_n reportadas contra el método de preparación usado en el presente trabajo de tesis. Las investigaciones sobre la síntesis y caracterización de sistemas para almacenamiento de hidrógeno a partir de mezclas de LiAlH₄ con metales de transición son escasas¹⁹. Este hecho limita una comparación más adecuada del efecto de la molienda mecánica criogénica, considerando otros parámetros, tales como el tipo de molino, tamaño y tipo de bolas, relación en peso bolas/polvo, etc. (Figura 2.3)²⁰⁷⁻²¹¹; sin embargo, tomando como referencia el tiempo de producción, las mezclas previamente reportadas requirieron tiempos de síntesis de entre 30 minutos hasta 24 horas^{107,154,179}, involucrando de una a cuatro etapas de preparación dependiendo de la mezcla^{163,164,182}. La mayor parte de las mezclas producidas en esta tesis requirieron un solo paso de molienda de entre 10 minutos a un máximo de 30 minutos.

Tabla 7.2: Comparación de mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{MX}_n$ de trabajos publicados y de este trabajo

Trabajo	Método de preparación	T_d inicial [°C]	Hidrógeno liberado [% peso]
Fu <i>et al.</i> ¹⁶³ Este estudio ¹⁰⁰	2 % mol TiCl_4 . 1) Premolienda de LiAlH_4 por 30 min (molino planetario, RT). 2) Dopaje con TiCl_4 y molienda por 15 min (molino planetario, RT).	-	6 %
	5 % mol TiCl_4 . Cryomill 10 min 25 Hz	42 °C	6.8 %
Zang <i>et al.</i> ¹⁵⁴ Este estudio ¹⁰⁰	6 % mol TiF_3 . Molienda por 30 min a 300 rpm (molino planetario, RT)	80.5 °C	5.9
	5 % mol TiF_3 . Cryomill 10 min 20 Hz	109 °C	7.3
Fu <i>et al.</i> ¹⁷¹ Este estudio ¹⁸⁰	2 % mol ZrCl_4 . 1) Premolienda de LiAlH_4 por 30 min a 300 rpm (molino planetario). 2) Mezcla con ZrCl_4 por 10 min en mortero.	80 °C	6.55 %
	5 % mol ZrCl_4 . Cryomill 10 min 20 Hz	42 °C	6.5 %
Blanchard <i>et al.</i> ¹⁸¹ Este estudio ²¹²	5 % mol VCl_3 . Molienda por 5 min a 2000 rpm (molino planetario).	50 °C	4.3 %
	5 % mol VCl_3 . Cryomill 10 min 25 Hz	35 °C	6.1 %

Las frecuencias de agitación idóneas para la preparación de mezclas reactivas se situaron entre 15-25 Hz. El uso de frecuencias más bajas (5-10 Hz) no generó interacciones significativas entre los compuestos de partida, resultando en una mezcla simple de los mismos. Las frecuencias elevadas de molienda (30 Hz) provocaron la descomposición de los materiales incluso con circulación de nitrógeno líquido. Las mezclas de LiAlH_4 con TiF_3 , TiCl_4 , ZrCl_4 y VCl_3 se produjeron en un tiempo de molienda corto (10 minutos) y frecuencias relativamente altas de 20 Hz y 25 Hz. Por el contrario, las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{FeCl}_2$ y $\text{LiAlH}_4/\text{ZnCl}_2$ se prepararon a tiempos más largos de molienda (20-30 minutos) y frecuencias menores (10-15 Hz). Esta tendencia podría estar relacionada con la reactividad de los haluros metálicos y el estado de oxidación de los cationes, discutida previamente, necesitando tiempos mayores de molienda para el caso de las mezclas con FeCl_2 y ZnCl_2 .

La caracterización por MEB comprobó que la molienda mecánica criogénica en conjunto con los parámetros usados permitieron la producción de mezclas homogéneas, tanto en el tamaño de partícula como en la distribución de sus componentes. La molienda mecánica criogénica proporcionó los medios para incrementar sustancialmente la velocidad de deshidrogenación. Sin la disipación de energía en forma de calor gracias a la circulación de N_2 líquido, la energía impuesta a los materiales durante la molienda derivó en la disminución del tamaño de partícula y la acumulación de defectos, los cuales aceleran el proceso de difusión. El incremento en la densidad de defectos en las mezclas se reflejó en el ensanchamiento de las reflexiones características registradas en DRX. Alternativamente, el refinamiento de partículas y la consiguiente reducción de las distancias de difusión consecuencia de la molienda mecánica, redujeron significativamente las temperaturas de deshidrogenación.

En la Tabla 7.3, se presenta un resumen de las mejores mezclas base LiAlH_4 producidas para el presente trabajo de tesis, basado en las temperaturas y niveles de deshidrogenación exhibidos.

Tabla 7.3: Composición, condiciones de molienda, T_d inicial e hidrógeno liberado de las mezclas de interés base LiAlH_4

Materiales	Composición	Condiciones de molienda	T_d inicial [°C]	Hidrógeno liberado [%peso]	Contenido total de hidrógeno [%peso]
$\text{LiAlH}_4/\text{TiF}_3$	3:1	Cryomill 10 min 25 Hz	56	4.5	5.53
$\text{LiAlH}_4/\text{TiCl}_4$	5 % mol TiCl_4	Cryomill 10 min 25 Hz	42	6.8	8.4
$\text{LiAlH}_4/\text{ZrCl}_4$	4:1	Cryomill 10 min 20 Hz	38	4.1	4.2
	5 % mol ZrCl_4	Cryomill 10 min 25 Hz	42	6.5	8.03
$\text{LiAlH}_4/\text{VCl}_3$	5 % mol VCl_3	Cryomill 10 min 25 Hz	35	6.1	8.7
$\text{LiAlH}_4/\text{FeCl}_2$	2:1	Cryomill 30 min 15 Hz	65	3.05	3.97
	3:1	Cryomill 30 min 15 Hz	57	4.6	5.02
$\text{LiAlH}_4/\text{ZnCl}_2$	2:1	Cryomill 10 min 10 Hz	63	3.8	3.8
		Cryomill 10 min 15 Hz	64	3.66	3.8

Aunque la producción de mezclas reactivas pueda tener ciertas desventajas *e. g.*, la fabricación de mezclas reactivas conlleva una disminución en la capacidad de almacenamiento de hidrógeno en comparación con el LiAlH_4 puro, las mezclas reactivas producidas en este trabajo presentan dos ventajas fundamentales:

- Los análisis DPT y la caracterización por DSC confirmaron el inicio de la reacción de deshidrogenación de los materiales en un rango de temperatura de 35 °C hasta 65 °C. Estos valores representan una reducción significativa en la T_d comparado con el LiAlH_4 de entre 100-130 °C.
- Las cuasi-isotermas de las mezclas selectas confirmaron la evolución de entre 2% y 4% de hidrógeno a temperaturas de entre 70-100 °C.

La fabricación de mezclas reactivas capaces de liberar hidrógeno a baja temperatura puede ser de utilidad en aplicaciones específicas *e. g.*, en forma de cartuchos desechables, siendo el método más extendido para la recarga de celdas de combustible de baja dimensión en dispositivos portátiles²¹³⁻²¹⁶.

8. Resultados: Mezclas a partir de LiBH_4

8.1. $\text{LiBH}_4/\text{VCl}_3$

Existen precedentes de la preparación de mezclas de LiBH_4 con compuestos base vanadio, principalmente cloruros (VCl_2 y VCl_3). Sin embargo, la información presentada acerca del comportamiento de estas mezclas durante la deshidrogenación es escasa. Por otro lado, en algunos de estos trabajos se reportó la posible formación de borohidruros de vanadio, sin mostrar una confirmación directa de su síntesis^{20,132,217-219}. En el presente trabajo, se estudió la preparación de mezclas $\text{LiBH}_4/\text{VCl}_3$. Las relaciones estequiométricas y condiciones de molienda usadas se presentan en la Tabla 8.1. Con estos parámetros, se exploró la posible formación de borohidruros de vanadio o, en otro caso, analizar el comportamiento de las mezclas $\text{LiBH}_4/\text{VCl}_3$ producidas. La preparación de la muestra con 5 % mol de VCl_3 se realizó con fines comparativos.

Tabla 8.1: Composición y condiciones de molienda de las mezclas $\text{LiBH}_4/\text{VCl}_3$.

Mezcla	Estequiometría	Temperatura	Tiempo	Frecuencia
$\text{LiBH}_4/\text{VCl}_3$	$3\text{LiBH}_4+\text{VCl}_3$	Criogénica	10 min	25 Hz
		Ambiente	10 min	25 Hz
	$5\text{LiBH}_4+\text{VCl}_3$	Criogénica	10 min	25 Hz
		Ambiente	10 min	25 Hz
	$\text{LiBH}_4+5\% \text{ mol VCl}_3$	Criogénica	10 min	25 Hz

Deshidrogenación de las mezclas $\text{LiBH}_4/\text{VCl}_3$.

Los resultados de los análisis DPT de las mezclas $\text{LiBH}_4/\text{VCl}_3$ se presentan en la Figura 8.1. En general, ninguna de las mezclas experimentó una descomposición severa durante la molienda mecánica y todas registraron bajas temperaturas de descomposición ($T_d < 70$ °C). Las reacciones de deshidrogenación de las muestras procedieron en diferentes pasos, reflejados en los cambios de pendiente en las curvas DPT. Las dos mezclas $3\text{LiBH}_4+\text{VCl}_3$ molidas, mostraron cierta similitud en la ruta de deshidrogenación, comenzando su descomposición por debajo de 50 °C (Tabla 8.2). Los niveles de deshidrogenación de ambos materiales fueron relativamente cercanos. La muestra $3\text{LiBH}_4+\text{VCl}_3$ Cryomill 10 min 25 Hz liberó 3.33 % peso de hidrógeno. La mezcla $3\text{LiBH}_4+\text{VCl}_3$ RT 10 min 25 Hz liberó 3 % peso de hidrógeno. Las dos muestras $3\text{LiBH}_4+\text{VCl}_3$ liberaron más de la mitad de su contenido total de hidrógeno (5.4 % peso) al llegar a 180 °C, lo que implica una considerable mejora en la velocidad de descomposición en comparación en el LiBH_4 puro.

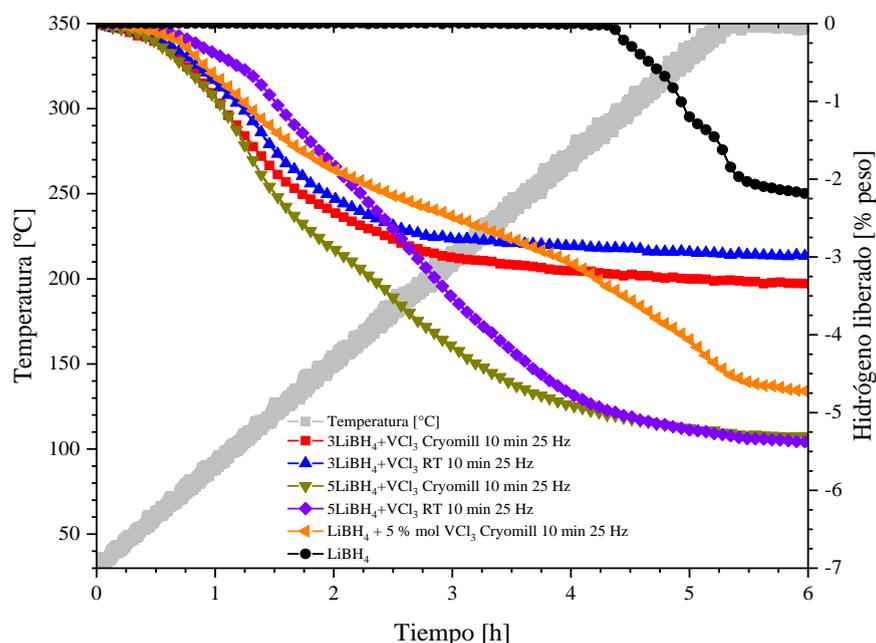


Figura 8.1: Curvas de deshidrogenación de las mezclas $\text{LiBH}_4/\text{VCl}_3$.

Tabla 8.2: Composición, condiciones de molienda, T_d inicial e hidrógeno liberado de las mezclas $\text{LiBH}_4/\text{VCl}_3$.

Materiales	Composición	Condiciones de molienda	T_d inicial [°C]	Hidrógeno liberado [%peso]	Contenido total de hidrógeno [%peso]
$\text{LiBH}_4/\text{VCl}_3$	3:1	Cryomill 10 min 25 Hz	47	3.33	5.4
		RT 10 min 25 Hz	49		
	5:1	Cryomill 10 min 25 Hz	47	5.4	7.6
		RT 10 min 25 Hz	66	5.4	
	5 % mol VCl_3	Cryomill 10 min 25 Hz	58	4.7	13.4

Las mezclas $5\text{LiBH}_4 + \text{VCl}_3$ Cryomill 10 min 25 Hz y $5\text{LiBH}_4 + \text{VCl}_3$ RT 10 min 25 Hz iniciaron su deshidrogenación a menos de 70 °C. La reacción de descomposición de las muestras se efectuó en varios pasos, con fluctuaciones en la pendiente de la curva de desorción entre 100 °C y 270 °C. Estos cambios podrían estar asociadas a la transición estructural y posterior fusión del LiBH_4 (Ecuación 2.4). Dichas transformaciones, a la par de la interacción con el VCl_3 , serían las causantes de las variaciones en la tasa de deshidrogenación. Las dos muestras $5\text{LiBH}_4 + \text{VCl}_3$ liberaron 5.3-5.4 % peso de hidrógeno al concluir la reacción. La muestra $\text{LiBH}_4 + 5 \text{ mol } \text{VCl}_3$ inició su deshidrogenación a 58 °C, con dos incrementos en el nivel de deshidrogenación a 100-270 °C. El incremento en el nivel de desorción coincidió con las temperaturas de las transiciones de fase del LiBH_4 . La reacción de deshidrogenación concluyó a 350 °C, con un 4.7 % peso de hidrógeno liberado.

La evolución de hidrógeno a partir de 50-60 °C puede atribuirse a la formación de LiCl al inicio de las pruebas DPT, fenómeno que sería indicativo de interacciones del tipo mezcla reactiva. Por otra parte, la deshidrogenación durante la molienda sería una de las causas del nivel de deshidrogenación menor al contenido total de hidrógeno de las mezclas.

Caracterización de las mezclas $\text{LiBH}_4/\text{VCl}_3$ molidas.

La caracterización por DRX de las mezclas molidas se presenta en la Figura 8.2. No se identificaron picos de LiBH_4 en las mezclas $3\text{LiBH}_4 + \text{VCl}_3$, consecuencia de la pérdida del estado cristalino y la reducción del tamaño de partícula durante la molienda mecánica. La mezcla $3\text{LiBH}_4 + \text{VCl}_3$ Cryomill 10 min 25 Hz estuvo conformada por reflexiones de VCl_3 de baja intensidad ubicadas en 15.32 ° (003), 31 ° (006), 33.6 ° (113), 43.4 ° (116), 51 ° (207), 52.7 ° (300), 55.22 ° (208), 56.7 ° (119) y 64 ° (218). La muestra $3\text{LiBH}_4 + \text{VCl}_3$ RT 10 min 25 Hz estuvo constituida por picos de LiCl , señal de descomposición parcial del material y/o un intercambio de cationes entre los reactivos.

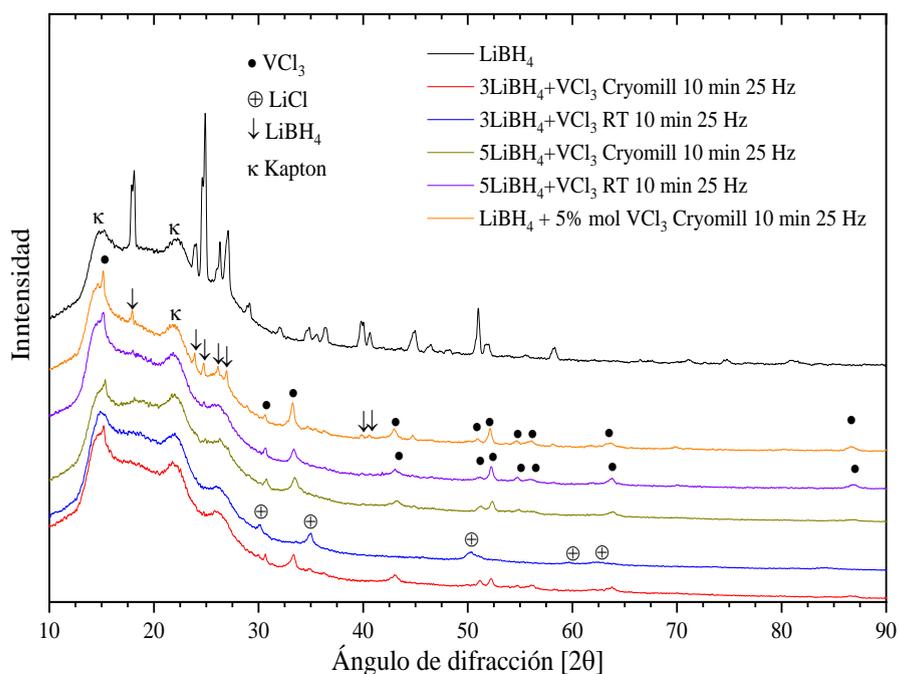


Figura 8.2: Difracción de rayos X de las mezclas $\text{LiBH}_4/\text{VCl}_3$ molidas.

Las dos mezclas $5\text{LiBH}_4 + \text{VCl}_3$ (molidas criogénicamente y a temperatura ambiente) y la muestra $\text{LiBH}_4 + 5\% \text{ mol VCl}_3$ presentaron reflexiones de VCl_3 y pequeños picos en 18 ° (101), 24 ° (011), 24.8 ° (200), 26.2 ° (002), 27 ° (111) correspondientes a LiBH_4 . Debido al excedente de LiBH_4 en estas muestras, en comparación con las $3\text{LiBH}_4 + \text{VCl}_3$, fue posible identificarlo en los difractogramas. No se encontraron señales de una posible descomposición parcial como reflexiones de LiCl o V .

La caracterización por DRX de los materiales molidos no reveló la posible formación de nuevos borohidruros cristalinos. La amorfización e interacción de los componentes iniciales podría, en primera instancia, explicar la reducción de la T_d inicial y el incremento de la tasa de deshidrogenación.

La caracterización mediante FT-IR de las mezclas molidas se presenta en la Figura 8.3 a la par del espectro del LiBH_4 puro (sin moler) usado para la fabricación de las muestras. Los modos de estiramiento se encuentran a $2217, 2279, 2374 \text{ cm}^{-1}$ y los modos de flexión en $1085, 1118, 1234$ y 1282 cm^{-1} en concordancia con la descripción expuesta en la Tabla 2.8. Todas las muestras presentaron las bandas de estiramiento entre $2200\text{-}2400 \text{ cm}^{-1}$, las cuales no tuvieron modificaciones en sus posiciones en comparación con el LiBH_4 puro. Con excepción de la mezcla $5\text{LiBH}_4 + \text{VCl}_3$ RT 10 min 25 Hz, no se encontraron modos de vibración a 1234 y 1280 cm^{-1} aunado a la pérdida de intensidad de la banda centrada en 1085 cm^{-1} . La mezcla $5\text{LiBH}_4 + \text{VCl}_3$ RT 10 min 25 Hz mantuvo los modos de flexión $[\text{BH}_4]^{-1}$ característicos. El ensanchamiento de las bandas de estiramiento podría ser consecuencia de la deformación de los enlaces B-H en el LiBH_4 por la molienda mecánica.

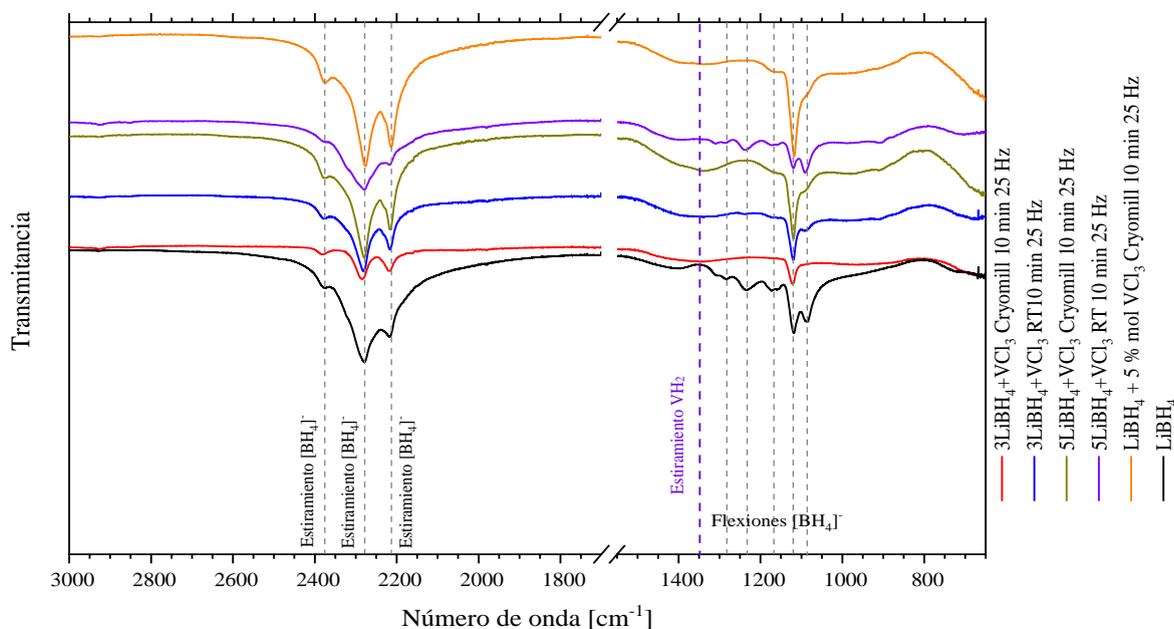


Figura 8.3: FT-IR de las mezclas $\text{LiBH}_4/\text{VCl}_3$ molidas.

Algunas muestras registraron una protuberancia entre $1250\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$, siendo más evidente en la mezcla $5\text{LiBH}_4 + \text{VCl}_3$ Cryomill 10 min 25 Hz. En este rango de energía se reportan bandas asociadas a las vibraciones VH_2 ^{220,221}. La aparición de estos enlaces en los productos de molienda indicaría de la posible formación de hidruros de vanadio; sin embargo, la baja intensidad de las bandas apunta a que la generación de estos hidruros fue un efecto menor de la molienda.

Caracterización de mezclas selectas $\text{LiBH}_4/\text{VCl}_3$ molidas.

Las mezclas $5\text{LiBH}_4+\text{VCl}_3$ Cryomill 10 min 25 Hz y $5\text{LiBH}_4+\text{VCl}_3$ RT 10 min 25 Hz fueron seleccionadas para ser caracterizadas vía MEB. La caracterización por MEB se presenta en las Figuras 8.4 a 8.7. La muestra $5\text{LiBH}_4+\text{VCl}_3$ Cryomill 10 min 25 Hz se conformó por aglomerados de $20\ \mu\text{m}$ y partículas menores de $1\ \mu\text{m}$. Los tamaños de partícula de la muestra molida criogénicamente fueron menores que en la mezcla $5\text{LiBH}_4+\text{VCl}_3$ RT 10 min 25 Hz (Figura 8.6) en la que se encontró material de hasta $50\ \mu\text{m}$. El uso de la molienda criogénica permite la reducción del tamaño de partícula de materiales sensibles a la descomposición por incremento en la temperatura. Una considerable amorfización y reducción del tamaño de las partículas son los resultados típicos obtenidos de la molienda mecánica de alta energía. Sin embargo, los materiales aquí presentados se obtuvieron en 10 minutos de molienda, las cuales son condiciones bastante “suaves” en comparación con elevados tiempos de molienda usados en otras mezclas $\text{LiBH}_4/\text{VCl}_3$ ^{217,218}. Los mapeos elementales de las dos mezclas permitieron observar una buena dispersión de V y Cl. La detección del B en los análisis EDS se tornó difícil a consecuencia de su bajo número atómico (Figuras 8.5 y 8.7). A pesar de la diferencia de tamaño de partículas, ambas muestras registraron el mismo nivel de deshidrogenación (5.4% peso). Por lo anterior, la buena dispersión de V y Cl tendría un mayor en la reducción de la T_d de las mezclas que tamaño de partícula.

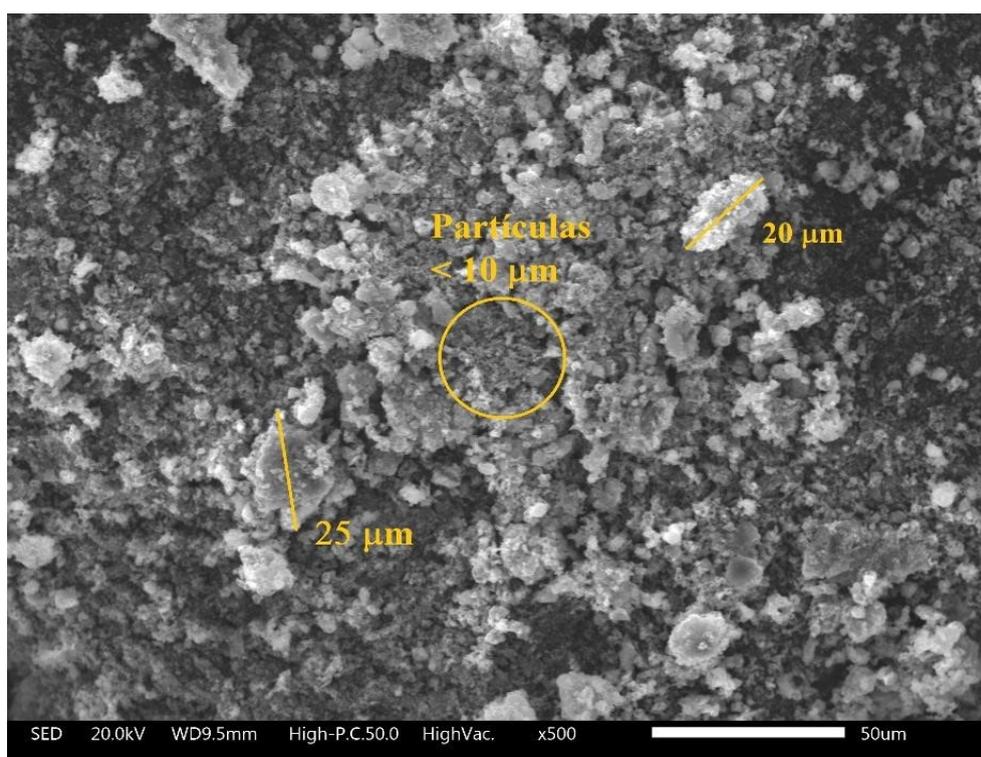


Figura 8.4: Imagen MEB de $5\text{LiBH}_4+\text{VCl}_3$ Cryomill 10 min 25 Hz molida.

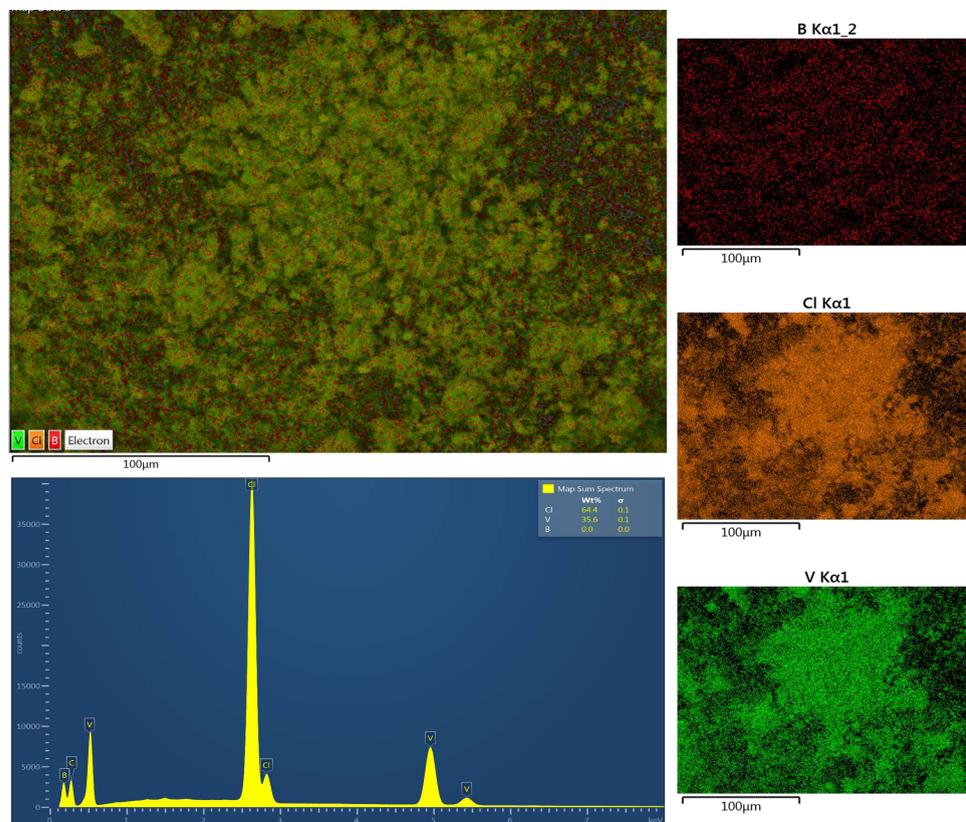


Figura 8.5: Mapeo elemental de $5\text{LiBH}_4+\text{VCl}_3$ Cryomill 10 min 25 Hz molida.

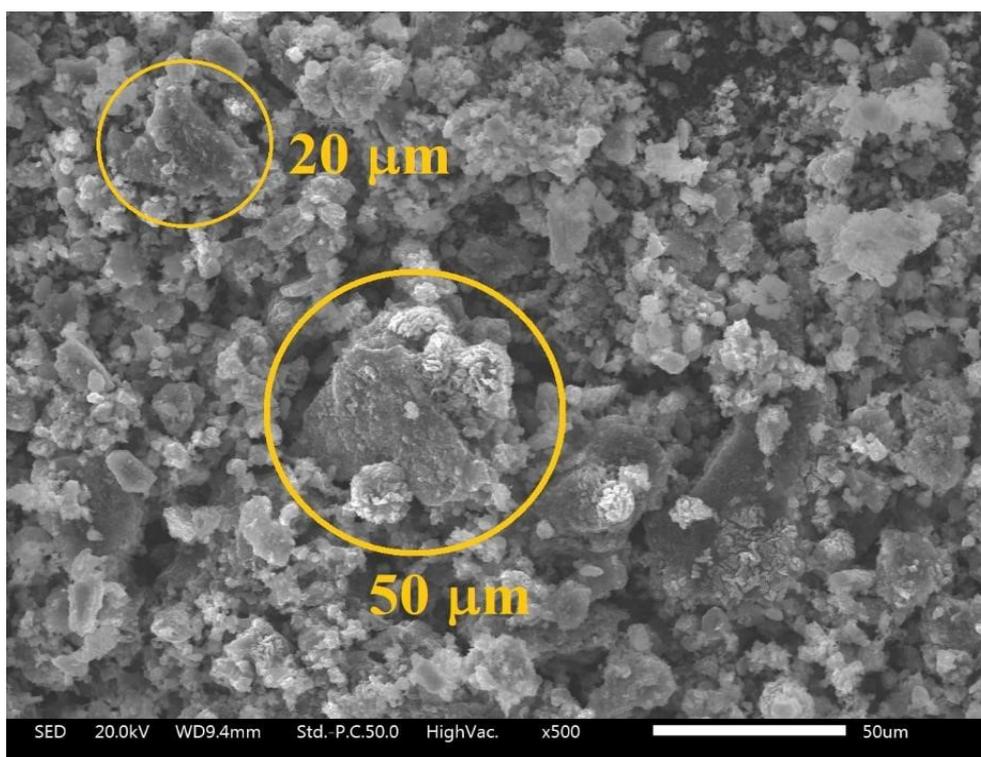


Figura 8.6: Imagen MEB de $5\text{LiBH}_4+\text{VCl}_3$ RT 10 min 25 Hz molida.

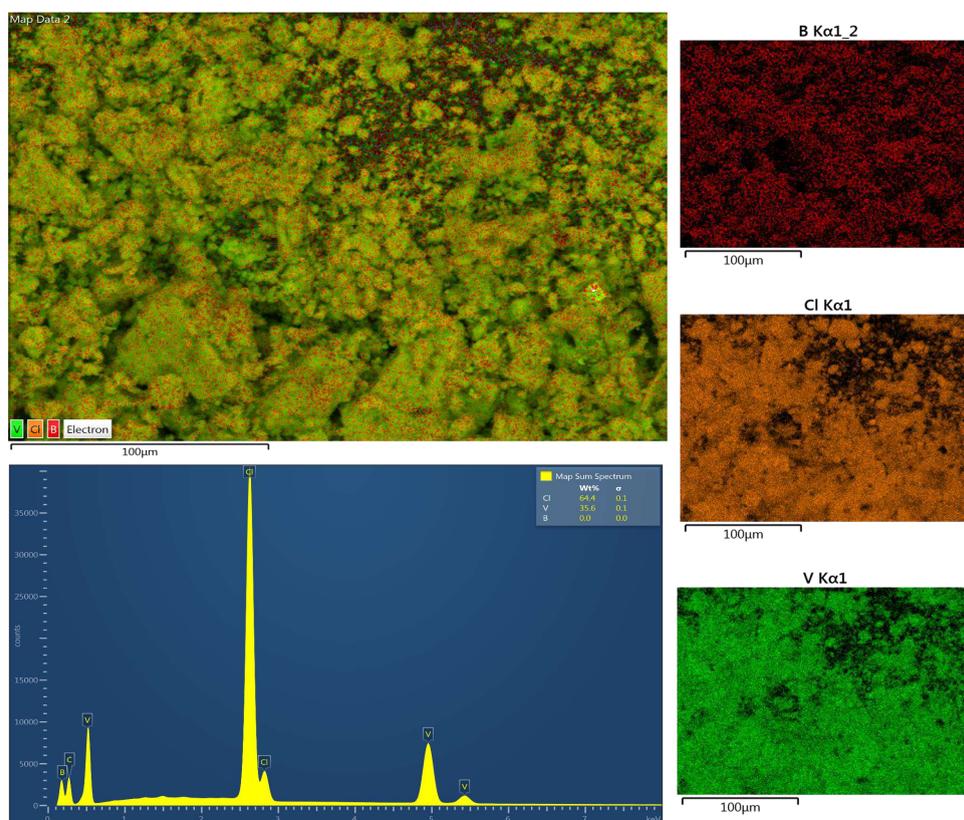


Figura 8.7: Mapeo elemental de $5\text{LiBH}_4 + \text{VCl}_3$ RT 10 min 25 Hz molida.

Considerando la baja temperatura de deshidrogenación (T_d) de todas las mezclas, se procedió a analizar su comportamiento a 100 °C y 200 °C (Figuras 8.8-8.10). En la Figura 8.8 se presentan las cuasi-isotermas de las mezclas $3\text{LiBH}_4 + \text{VCl}_3$ Cryomill 10 min 25 Hz y $3\text{LiBH}_4 + \text{VCl}_3$ RT 10 min 25 Hz. La deshidrogenación de ambas muestras inició entre 75 °C y 80 °C , concluyendo al llegar a la temperatura de prueba (Tabla 8.2). Los porcentajes de hidrógeno liberado por las muestras fueron cercanos a pesar de la diferencia en las temperaturas de prueba: 2% y 2.1% a 100 °C y 2.5% y 2.6% a 200 °C . La reacción de deshidrogenación de las mezclas $5\text{LiBH}_4 + \text{VCl}_3$ inició entre $78\text{--}95\text{ °C}$ (Figura 8.9). La muestra $5\text{LiBH}_4 + \text{VCl}_3$ Cryomill 10 min 25 Hz presentó un mayor porcentaje de liberación de hidrógeno en ambas temperaturas de prueba (2.4% y 4.5% peso) comparado con la mezcla $5\text{LiBH}_4 + \text{VCl}_3$ RT 10 min 25 Hz (2.1% y 3.9% peso). La deshidrogenación de las mezclas finalizó transcurridas dos horas de calentamiento. El tiempo de reacción fue mayor que en las muestras $3\text{LiBH}_4 + \text{VCl}_3$, consecuencia del excedente de LiBH_4 .

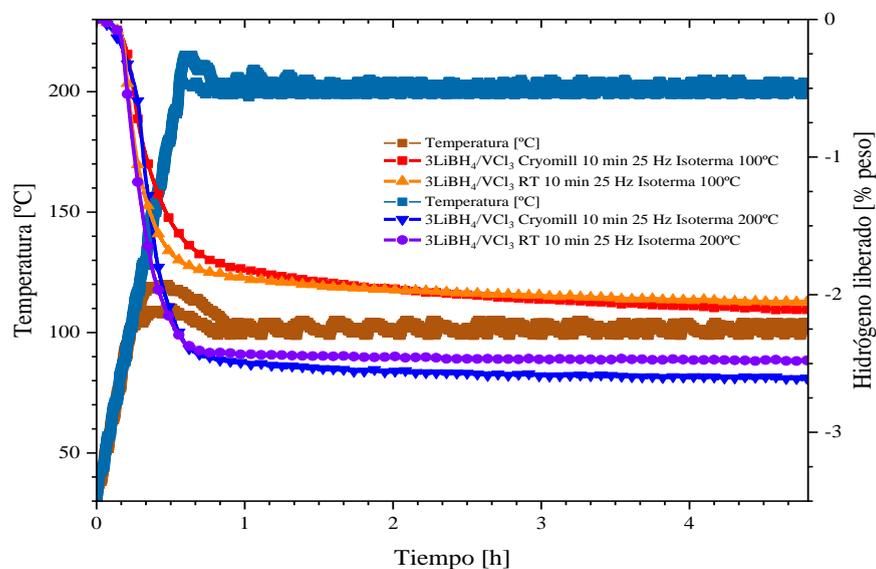


Figura 8.8: Cuasi-isotermas de las mezclas $3\text{LiBH}_4+\text{VCl}_3$. Los materiales se calentaron hasta $100\text{ }^\circ\text{C}$ y $200\text{ }^\circ\text{C}$ desde la temperatura ambiente con una rampa de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

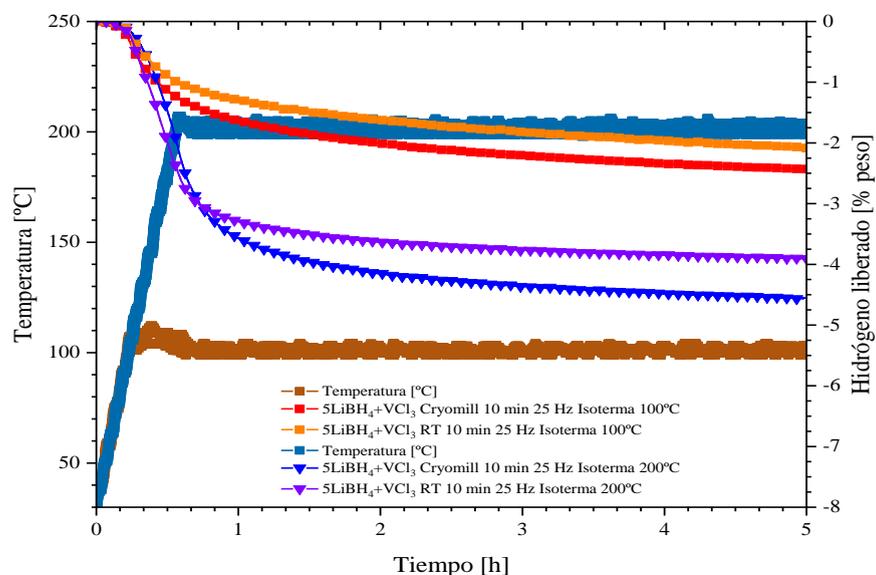


Figura 8.9: Cuasi-isotermas de las mezclas $5\text{LiBH}_4+\text{VCl}_3$. Los materiales se calentaron hasta $100\text{ }^\circ\text{C}$ y $200\text{ }^\circ\text{C}$ desde la temperatura ambiente con una rampa de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Una situación similar ocurrió con la mezcla $\text{LiBH}_4+5\% \text{ mol VCl}_3$ (Figura 8.10). El VCl_3 solamente pudo interactuar con una fracción del LiBH_4 para liberar 1.7% ($100\text{ }^\circ\text{C}$) y 2.5% ($200\text{ }^\circ\text{C}$). El nivel de deshidrogenación de los materiales dependió de la temperatura de experimentación, donde la rápida formación de LiCl fungió como la fuerza impulsora de las reacciones de descomposición.

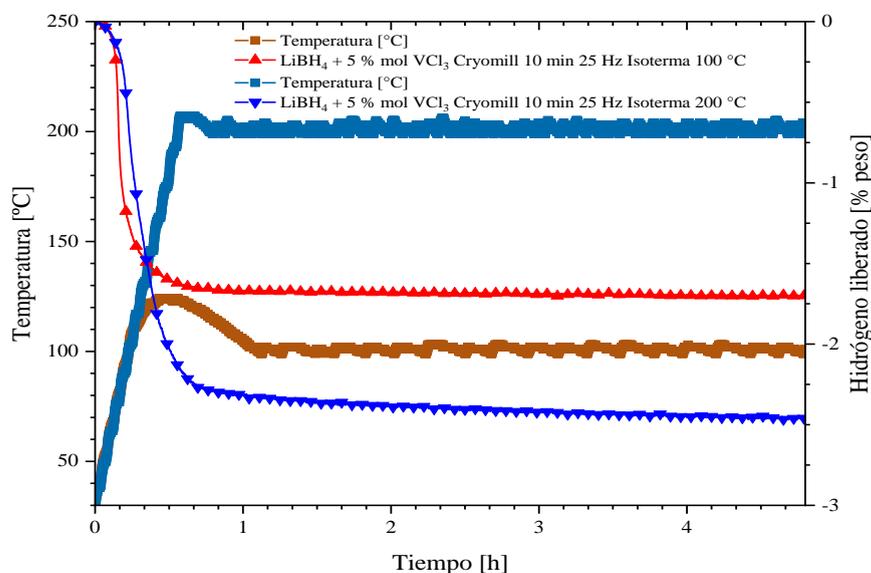


Figura 8.10: Cuasi-isotermas de la mezcla $\text{LiBH}_4+5\% \text{ mol VCl}_3$. Los materiales se calentaron hasta $100\text{ }^\circ\text{C}$ y $200\text{ }^\circ\text{C}$ desde la temperatura ambiente con una rampa de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Con el fin de clarificar la ruta de deshidrogenación de las mezclas, se caracterizaron mediante DRX las muestras parcialmente deshidrogenadas al concluir los experimentos cuasi-isotérmicos. En las Figuras 8.11 y 8.12 se presentan los difractogramas correspondientes a las mezclas $3\text{LiBH}_4+\text{VCl}_3$ y $5\text{LiBH}_4+\text{VCl}_3$, respectivamente.

La liberación de hidrógeno a menos de $100\text{ }^\circ\text{C}$ fue consecuencia de la formación de LiCl y una sal ternaria de composición Li_6VCl_8 ($F m \bar{3} m$; $a=10.294\text{ \AA}$)²²². El Li_6VCl_8 se identificó gracias a la principal reflexión característica en 14.8° (111) y a otros picos de baja intensidad a 28.8° (311), 45.8° (511), 52.6° (531) y 64.6° (711). El Li_6VCl_8 posee picos coincidentes con el LiCl , los cuales pueden observarse en la ampliación hecha a los difractogramas (Figura 8.11 **b**) y 8.12 **b**)).

Eventualmente, el Li_6VCl_8 desaparece conforme aumenta la temperatura de experimentación a $200\text{ }^\circ\text{C}$ y $350\text{ }^\circ\text{C}$ hasta obtener LiCl como el único producto cristalino al concluir la reacción de deshidrogenación. La formación de sales ternarias durante el proceso de deshidrogenación de mezclas base LiBH_4 se ha reportado con anterioridad⁸². Esta información permite inferir que, en la etapa inicial de la deshidrogenación, el LiCl recién formado interactuó con el VCl_3 para dar paso al Li_6VCl_8 . Posteriormente, el Li_6VCl_8 se descompuso al incrementar la temperatura de experimentación. No se identificaron intermediarios cristalinos como $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ o $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ en ninguna de las etapas de deshidrogenación de las mezclas. Tampoco se encontró evidencia de la formación boruros de vanadio o vanadio metálico en las muestras deshidrogenadas.

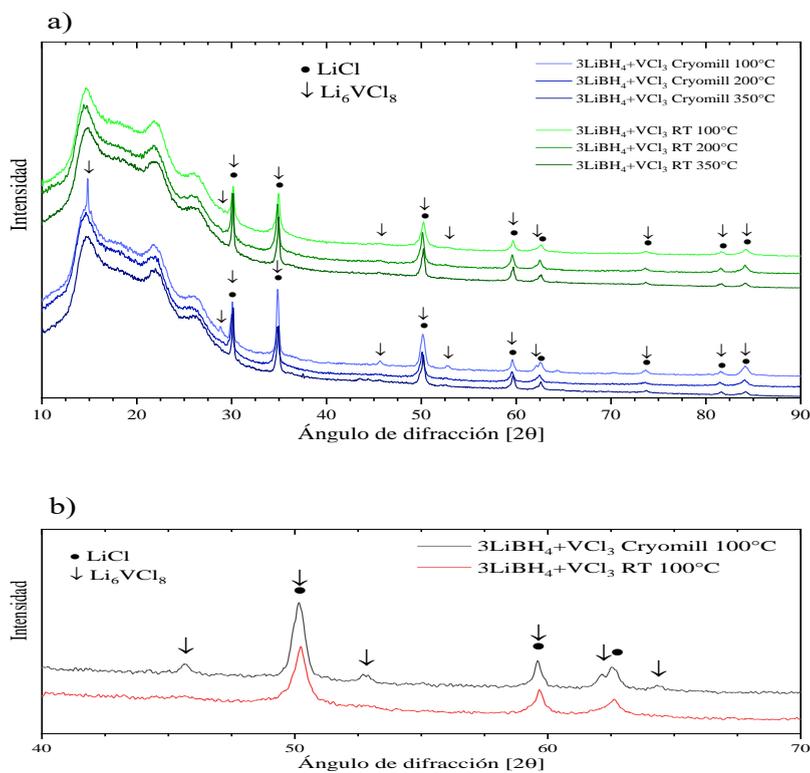


Figura 8.11: a) Difracción de rayos X de las mezclas $3\text{LiBH}_4 + \text{VCl}_3$ parcialmente deshidrogenadas. b) Ampliación de los difractogramas de las mezclas $3\text{LiBH}_4 + \text{VCl}_3$ deshidrogenadas (100°C)

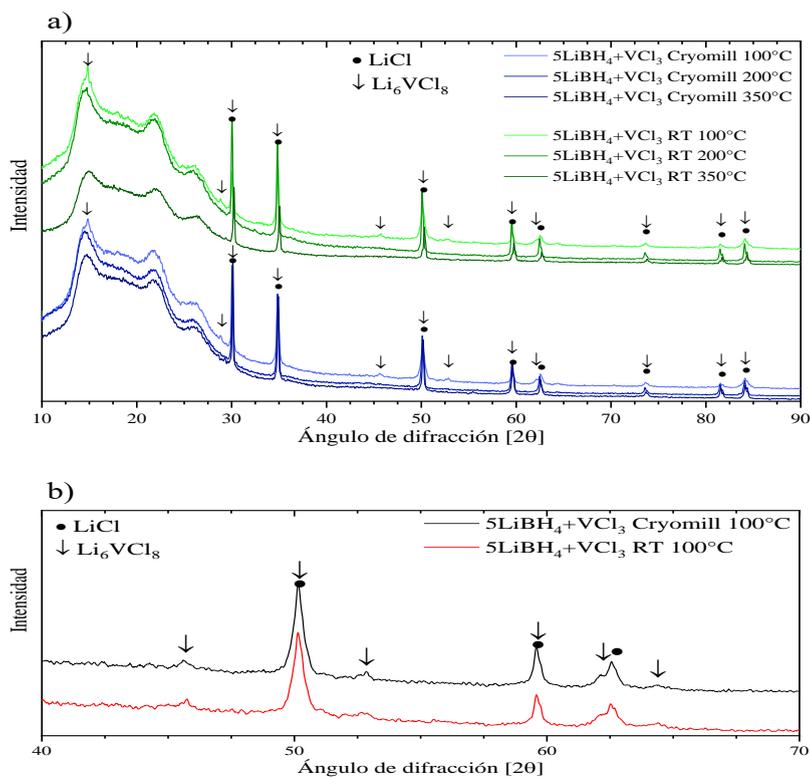


Figura 8.12: a) Difracción de rayos X de las mezclas $5\text{LiBH}_4 + \text{VCl}_3$ parcialmente deshidrogenadas. b) Ampliación de los difractogramas de las mezclas $5\text{LiBH}_4 + \text{VCl}_3$ deshidrogenadas (100°C)

Caracterización de las mezclas $\text{LiBH}_4/\text{VCl}_3$ deshidrogenadas.

La caracterización por DRX de las muestras deshidrogenadas indicó que el LiCl fue el único producto cristalino al final de reacción (Figura 8.13). Sin embargo, se ha reportado que entre los posibles productos finales de la reacción de deshidrogenación de mezclas base LiBH_4 están boruros metálicos amorfos o nanoestructurados¹¹⁰. Los compuestos V-B pueden existir en gran variedad de estequiometrías (V_3B_2 , VB , V_5B_6 , V_3B_4 , V_2B_3) y son obtenidos en su mayoría mediante procesos de fusión o combustión^{172,223}. Por otro lado, la molienda mecánica se ha convertido en un método alternativo para la fabricación de boruros metálicos de elevada dureza *e. g.*, el VB_2 puede producirse mediante molienda mecánica de VCl_3 , LiBH_4 y LiH como precursores²²⁴⁻²²⁶. El VB_2 obtenido a partir de estas materias primas es un nanomaterial compuesto de cristales de 4-6 nm²²⁴.

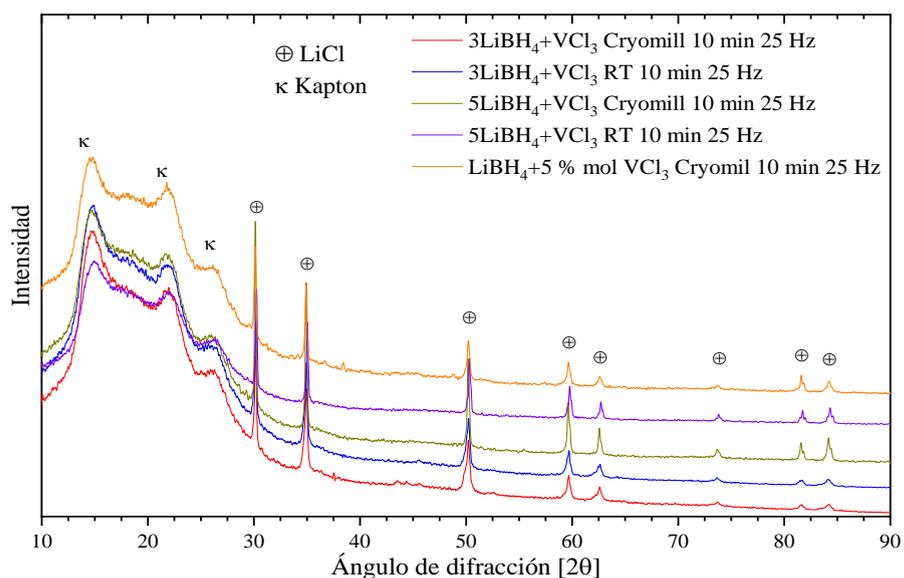


Figura 8.13: Difracción de rayos X de las mezclas $\text{LiBH}_4/\text{VCl}_3$ deshidrogenadas.

La caracterización por FT-IR confirmó la descomposición de las mezclas, con excepción de la muestra con 5 % mol de VCl_3 (Figura 8.14). Dos bandas de baja intensidad en 2480 cm^{-1} y 750 cm^{-1} indican la formación de $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ durante la deshidrogenación²²⁷ (Ecuación 2.7). La caracterización apunta a la presencia de una cantidad mínima de $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$, por lo que su impacto en el desarrollo global de la deshidrogenación de las mezclas no fue de consideración. No fue posible detectar la presencia de boruros de vanadio V-B, ya que las bandas correspondientes al VB_2 se encuentran fuera del límite de detección del equipo de caracterización FT-IR ($50\text{-}100 \text{ cm}^{-1}$)²²⁸.

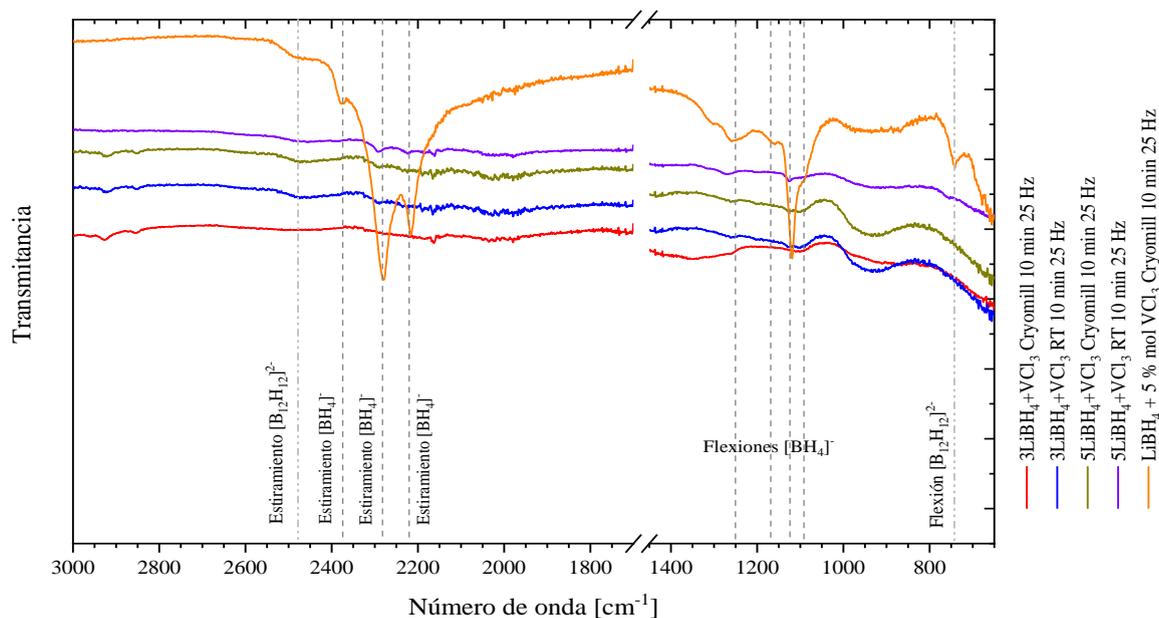
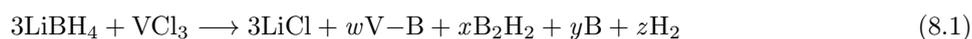


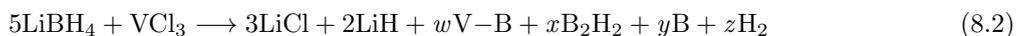
Figura 8.14: FT-IR de las mezclas $\text{LiBH}_4/\text{VCl}_3$ deshidrogenadas.

En general, la molienda mecánica criogénica no tuvo un impacto significativo en la T_d inicial ni en la cantidad de hidrógeno liberado en estas mezclas $\text{LiBH}_4/\text{VCl}_3$ comparada con los materiales molidos a temperatura ambiente. La reducción de la temperatura de deshidrogenación (T_d) y el cambio en la ruta de descomposición de las mezclas ocurrió a raíz de la reacción entre el LiBH_4 y VCl_3 , con la formación de una sal intermediaria Li_6VCl_8 que eventualmente se transformó a LiCl . A partir de $100\text{ }^\circ\text{C}$, el aumento en el nivel de desorción de las mezclas podría relacionarse a las transiciones estructurales del LiBH_4 . En las rutas de deshidrogenación propuestas a continuación, se considera la liberación de boranos durante la reacción (B_xH_y); sin embargo, su repercusión en la reacción global sería menor, favoreciéndose la permanencia de B (B elemental o boruros de vanadio nanoestructurados) durante la deshidrogenación y la evolución de hidrógeno. La reacción de deshidrogenación propuesta para las mezclas $3\text{LiBH}_4 + \text{VCl}_3$ es:



La posible formación de boruros de vanadio amorfos o de escala nanométrica daría explicación a la ausencia de V metálico al concluir la reacción de deshidrogenación²¹². La generación de B y boruros metálicos durante la descomposición de mezclas reactivas base LiBH_4 resulta favorable en la búsqueda de la rehidrogenación de este tipo de materiales^{20,229}.

En el caso de las mezclas $5LiBH_4 + VCl_3$, la reacción propuesta (Ecuación 8.2) involucra la formación de compuestos V-B y B elemental, al igual que las mezclas $3LiBH_4 + VCl_3$ además de la permanencia de LiH al concluir la deshidrogenación.



Finalmente, la deshidrogenación de la mezcla $LiBH_4 + 5\% \text{ mol } VCl_3$ estaría asociada a dos procesos. El primero, sería la formación de LiCl al inicio de la reacción, tal como ocurrió en las mezclas estequiométricas 3:1 y 5:1 de LiBH₄/VCl₃. Posteriormente, a temperaturas por encima de 250 °C, el proceso de deshidrogenación de la muestra (cambios en la pendiente de la curva) procedió de la misma forma que en el LiBH₄ puro, lo cual indica la descomposición del LiBH₄ excedente que no reaccionó con el VCl₃ al inicio del experimento.

La caracterización fisicoquímica de las mezclas LiBH₄/VCl₃ no arrojó evidencia de la síntesis de los borohidruros de vanadio. Los materiales se comportaron como mezclas reactivas, liberando hidrógeno por debajo de 70 °C consecuencia de la generación de LiCl en la primera etapa de reacción. La presencia de boruros de vanadio V-B en los productos de descomposición resulta interesante en virtud de la posible rehidrogenación de mezclas LiBH₄/VCl₃. Sin embargo, se requiere un estudio más detallado para conocer con certeza el mecanismo de deshidrogenación de las mezclas y el estado de los productos finales de reacción, sujetos de futuras investigación más allá de los alcances de presente trabajo.

8.2. LiBH₄/FeCl₂

Los reportes correspondientes a la preparación de mezclas estequiométricas de LiBH₄ con haluros de hierro son escasos, tanto en la preparación de mezclas reactivas como para la síntesis de borohidruros de hierro (Subsección 2.6.2). Estos borohidruros poseerían bajas temperaturas de descomposición^{134,230,231}. El borohidruro de hierro Fe(BH₄)₂ (Ecuación 2.34) se intentó producir a bajas temperaturas, resultando en la síntesis de productos inestables¹²⁵. Bannenberg *et al.* reportaron la formación de iones complejos de Fe²⁺ y [BH₄]⁻ en la síntesis de Cs₃Fe(BH₄)₅ y Rb₃Fe(BH₄)₅²³². Sin embargo, estos borohidruros se descomponen rápidamente al igual que el hipotético Fe(BH₄)₂. Partiendo de esta información, las mezclas LiBH₄/FeCl₂ preparadas en el presente trabajo se realizaron con circulación de N₂ líquido. Los parámetros de molienda se presentan en la Tabla 8.3.

Tabla 8.3: Composición y condiciones de molienda de las mezclas LiBH₄/FeCl₂.

Mezcla	Estequiometría	Temperatura	Tiempo	Frecuencia
LiBH ₄ /FeCl ₂	2LiBH ₄ +FeCl ₂	Criogénica	10 min	10 Hz
			10 min	15 Hz
			30 min	15 Hz
			45 min	15 Hz
	3LiBH ₄ +FeCl ₂	Criogénica	30 min	15 Hz

Deshidrogenación de las mezclas LiBH₄/FeCl₂.

Las curvas DPT de las mezclas molidas se presentan en la Figura 8.15. La ruta de descomposición de todas las mezclas cambió en comparación con el LiBH₄ puro. Las muestras presentaron ligeras variaciones en la pendiente de la curva durante el desarrollo de los experimentos. Sin embargo, la tasa de deshidrogenación de las muestras se mantuvo razonablemente constante desde el inicio de la reacción a 40-60 °C hasta el final de la misma (Tabla 8.4).

Las mezclas *2LiBH₄+FeCl₂ Cryomill 10 min 10 Hz* y *2LiBH₄+FeCl₂ Cryomill 10 min 15 Hz* liberaron la misma cantidad de hidrógeno, igual a 3.7% peso de hidrógeno. Las dos reacciones de deshidrogenación iniciaron a 60-70 °C, no obstante, el progreso de la reacción fue distinto. La mezcla *2LiBH₄+FeCl₂ Cryomill 10 min 10 Hz* presentó un incremento en el nivel de deshidrogenación a 210 °C en tanto que la muestra *2LiBH₄+FeCl₂ Cryomill 10 min 15 Hz* mostró un ligero cambio de pendiente a 170 °C.

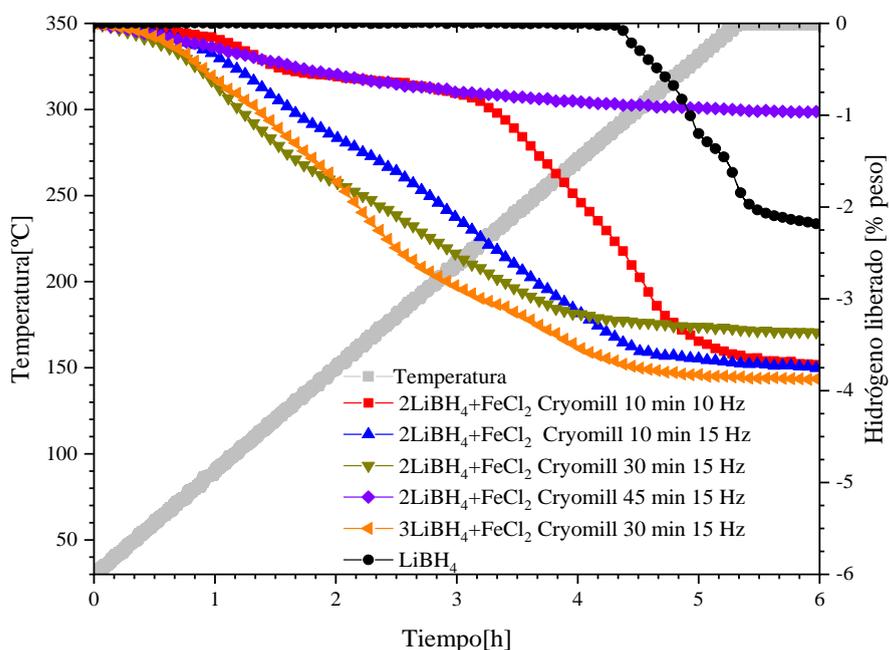


Figura 8.15: Curvas de deshidrogenación de las mezclas $\text{LiBH}_4/\text{FeCl}_2$.

Tabla 8.4: Composición, condiciones de molienda, T_d inicial e hidrógeno liberado de las mezclas $\text{LiBH}_4/\text{FeCl}_2$.

Materiales	Composición	Condiciones de molienda	T_d inicial [°C]	Hidrógeno liberado [%peso]	Contenido total de hidrógeno [%peso]
$\text{LiBH}_4/\text{FeCl}_2$	2:1	Cryomill 10 min 10 Hz	70	3.7	4.7
		Cryomill 10 min 15 Hz	62	3.7	
		Cryomill 30 min 15 Hz	48	3.3	
		Cryomill 45 min 15 Hz	53	0.95	
	3:1	Cryomill 30 min 15 Hz	54	3.9	6.3

La deshidrogenación de la mezcla $2\text{LiBH}_4 + \text{FeCl}_2$ Cryomill 30 min 15 Hz inició a 48 °C, presentando dos ligeros incrementos en la tasa de liberación de hidrógeno a 80 °C y 170 °C. La reacción concluyó a 260 °C aproximadamente. Los cambios en la ruta de reacción no se pudieron asociar con las transiciones de fase del LiBH_4 , por lo que podrían ser una consecuencia de la interacción entre los componentes y la formación de LiCl . La muestra $2\text{LiBH}_4 + \text{FeCl}_2$ Cryomill 30 min 15 Hz liberó una cantidad de hidrógeno menor que las mezclas molidas por 10 minutos, lo cual apuntaría a la descomposición gradual del LiBH_4 en función del incremento en el tiempo de molienda. La influencia del tiempo de molienda en este tipo de mezclas se corroboró en la mezcla $2\text{LiBH}_4 + \text{FeCl}_2$ Cryomill 45 min 15 Hz, la cual sufrió una severa descomposición durante la molienda, liberando menos del 1% peso de hidrógeno.

Pese a la descomposición parcial de la mezcla $2\text{LiBH}_4 + \text{FeCl}_2$ *Cryomill 30 min 15 Hz*, fue bajo estas condiciones que se consiguió la menor temperatura de descomposición T_d . En consecuencia, se replicaron estas condiciones de molienda para la mezcla $3\text{LiBH}_4 + \text{FeCl}_2$. La mezcla comenzó a liberar hidrógeno a partir de 54°C . El material liberó 3.9% peso de hidrógeno de su contenido total de 6.3%. A 150°C y 230°C se presentaron ligeros aumentos en la tasa de deshidrogenación. La reacción concluyó a 300°C aproximadamente. La cantidad de hidrógeno liberado por la mezcla (62% del contenido total de hidrógeno en la mezcla) sería consecuencia del agotamiento del FeCl_2 al formar LiCl en las primeras etapas de la reacción, aunado al excedente de LiBH_4 que no liberaría hidrógeno hasta $350\text{-}400^\circ\text{C}$.

Caracterización de las mezclas $\text{LiBH}_4/\text{FeCl}_2$ molidas.

La caracterización por DRX de las mezclas molidas se presenta en la Figura 8.16. Los difractogramas muestran una importante amorfización de los productos de la molienda mecánica. En ninguno de los materiales molidos se detectó la presencia de LiBH_4 . Las dos mezclas $2\text{LiBH}_4 + \text{FeCl}_2$ *Cryomill 10 min 10 Hz* y $2\text{LiBH}_4 + \text{FeCl}_2$ *Cryomill 10 min 15 Hz* estuvieron conformadas por picos característicos de FeCl_2 ($R\bar{3}m$; $a=3.598\text{ \AA}$, $c=17.536\text{ \AA}$) de baja intensidad. Estos resultados indican una mezcla entre los compuestos de partida sin una interacción evidente entre estos, resultado de la baja frecuencia de molienda.

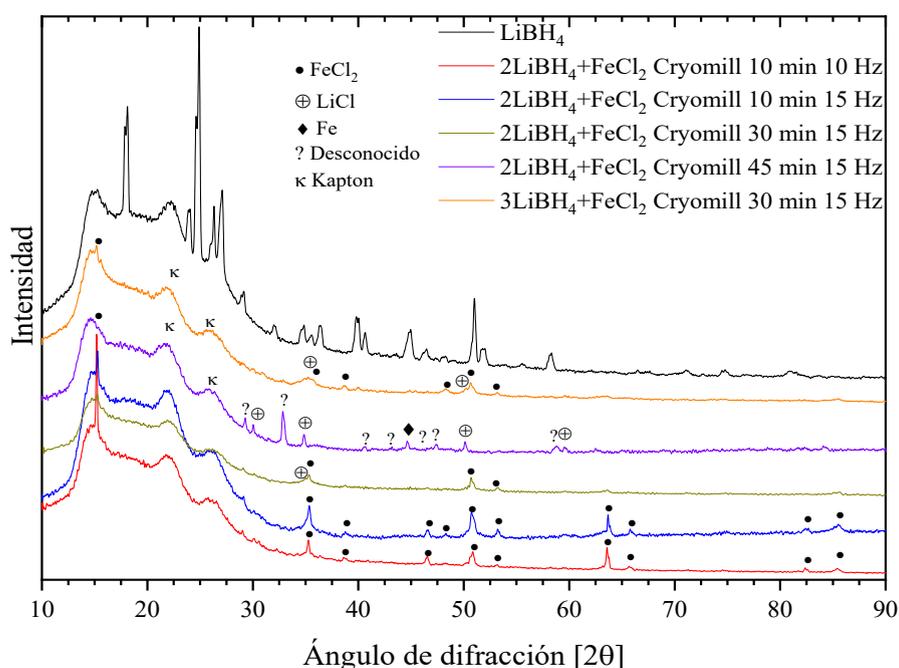


Figura 8.16: Difracción de rayos X de las mezclas $\text{LiBH}_4/\text{FeCl}_2$ molidas.

Las primeras señales de interacción entre el LiBH_4 y el FeCl_2 aparecieron en las mezclas $2\text{LiBH}_4+\text{FeCl}_2$ Cryomill 30 min 15 Hz y $3\text{LiBH}_4+\text{FeCl}_2$ Cryomill 30 min 15 Hz con la aparición de pequeños picos correspondientes a LiCl en $34.9^\circ(200)$ y $50^\circ(202)$, así como reflexiones anchas y de baja intensidad correspondientes al FeCl_2 .

La mezcla $2\text{LiBH}_4+\text{FeCl}_2$ Cryomill 45 min 15 Hz consistió en reflexiones correspondientes a productos de descomposición durante la molienda, como LiCl y Fe ($I \text{ m } \bar{3} \text{ m}$; $a=2.868 \text{ \AA}$). Pequeñas reflexiones entre 30° y 60° no pudieron asociarse a óxidos o hidróxidos de Fe o B ni a la formación de alguna especie de sal ternaria (LiFeCl_4 ²³³, Li_2FeCl_4 ²³⁴, Li_6FeCl_8 ²³⁵). Incrementar simultáneamente el tiempo y frecuencia de molienda degeneró en la deshidrogenación de las mezclas durante la molienda, por lo que la presencia de LiCl y Fe estaba prevista en la mezcla $2\text{LiBH}_4+\text{FeCl}_2$ Cryomill 45 min 15 Hz, considerando la baja cantidad de hidrógeno liberado en el análisis DPT. La generación de LiCl y Fe durante el calentamiento y la pérdida del estado cristalino del LiBH_4 por la molienda criogénica podrían ser los fenómenos responsables del cambio en la ruta de deshidrogenación.

La espectroscopia FT-IR de las mezclas molidas (Figura 8.17) mostró una reducción en la transmitancia de las bandas, así como el ensanchamiento de las mismas en comparación con el LiBH_4 puro. Estos cambios, producidos por la molienda mecánica, fue más evidente en los modos de estiramiento de la mezcla $2\text{LiBH}_4+\text{FeCl}_2$ Cryomill 10 min 15 Hz (espectro azul) en la región entre $2200\text{-}2400 \text{ cm}^{-1}$. Los modos de flexión B-H de las mezclas, localizados entre $1150\text{-}1350 \text{ cm}^{-1}$, desaparecieron conforme el tiempo de molienda incrementó.

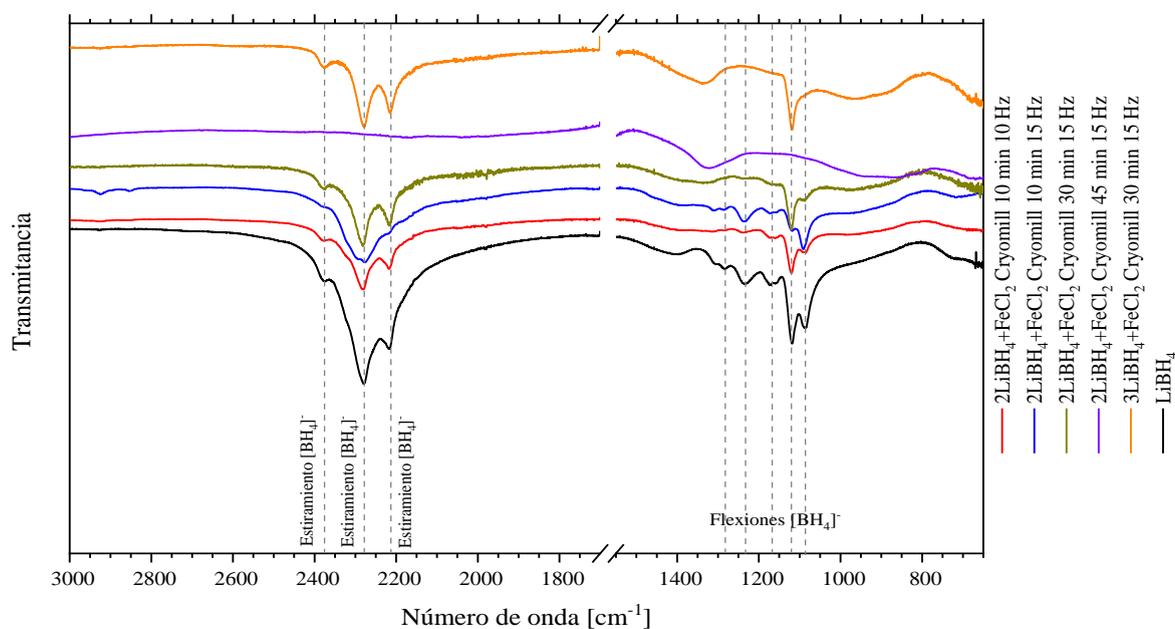


Figura 8.17: FT-IR de las mezclas $\text{LiBH}_4/\text{FeCl}_2$ molidas.

En el caso de las muestras $2\text{LiBH}_4 + \text{FeCl}_2$ Cryomill 30 min 15 Hz y $3\text{LiBH}_4 + \text{FeCl}_2$ Cryomill 30 min 15 Hz, la ausencia de estas bandas estaría relacionada con la descomposición parcial durante la molienda mecánica. El espectro FT-IR de la mezcla $2\text{LiBH}_4 + \text{FeCl}_2$ Cryomill 45 min 15 Hz confirmó la descomposición del material durante la molienda criogénica. No se localizaron nuevos modos de vibración o desplazamiento de bandas que indicaran la formación de enlaces Fe-B o Fe_nH_m ²²⁰.

Caracterización de mezclas selectas $\text{LiBH}_4/\text{FeCl}_2$ molidas.

Las muestras seleccionadas para la caracterización estructural complementaria por MEB, DSC y desorción cuasi-isotérmica fueron las mezclas $2\text{LiBH}_4 + \text{FeCl}_2$ y $3\text{LiBH}_4 + \text{FeCl}_2$ molidas por 30 minutos a 15 Hz. Las imágenes MEB de las mezclas $\text{LiBH}_4/\text{FeCl}_2$ molidas por 30 minutos y 15 Hz se presentan en las Figuras 8.18 y 8.20. La morfología de ambas muestras es la más común entre los materiales procesados por molienda mecánica, *i. e.*, estructuras porosas formadas por aglomerados de partículas pequeñas. Los aglomerados en las dos mezclas superaron los $30\ \mu\text{m}$, conformados por partículas de menor tamaño que van de $1\ \mu\text{m}$ hasta $10\ \mu\text{m}$. El mapeo elemental de las muestras, presentado en las Figuras 8.19 y 8.21, no mostró zonas con segregaciones de Fe y Cl. En general, la distribución de elementos fue buena en ambos materiales a pesar del tiempo de molienda relativamente corto.

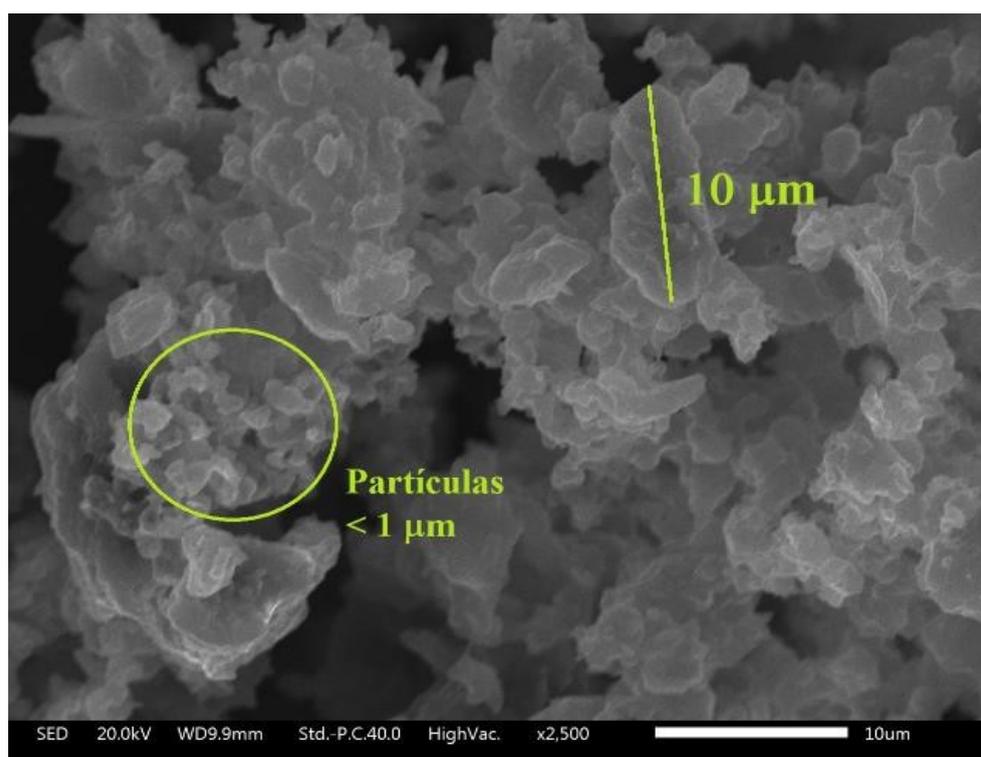


Figura 8.18: Imagen MEB de la mezcla $2\text{LiBH}_4 + \text{FeCl}_2$ Cryomill 30 minutos 15 Hz molidas.

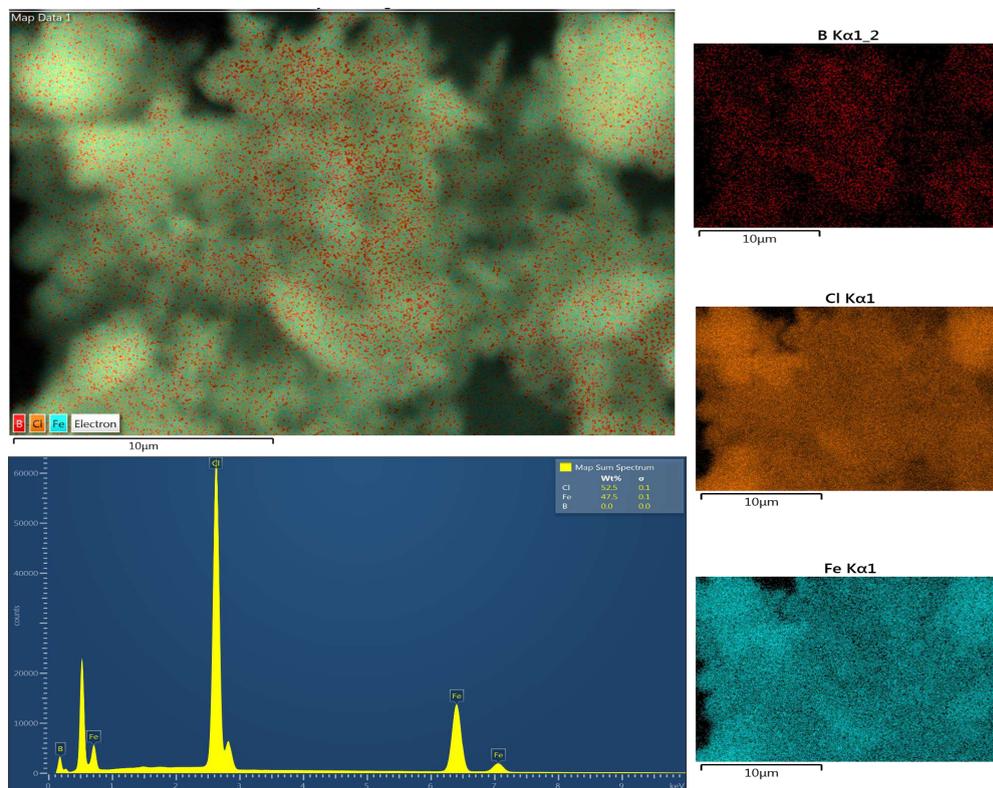


Figura 8.19: Mapeo elemental de la mezcla $2\text{LiBH}_4 + \text{FeCl}_2$ Cryomill 30 min 15 Hz molida.



Figura 8.20: Imagen MEB de la mezcla $3\text{LiBH}_4 + \text{FeCl}_2$ Cryomill 30 min 15 Hz molida.

Capítulo 8. Resultados: Mezclas a partir de LiBH_4

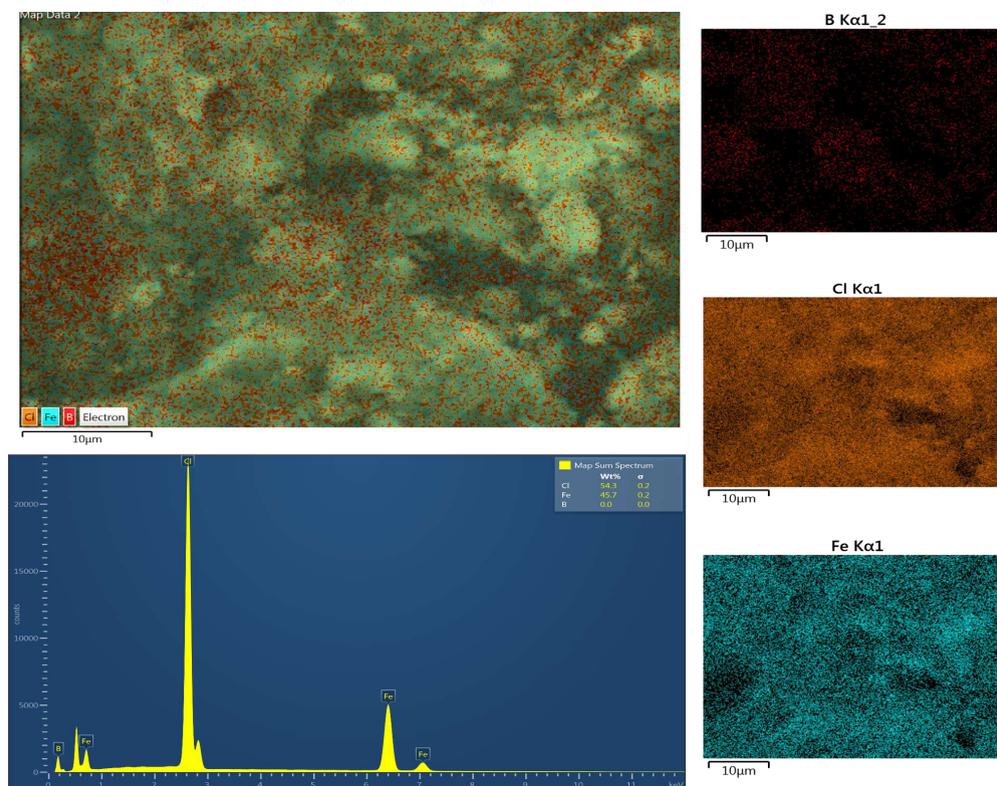


Figura 8.21: Mapeo elemental de la mezcla $3\text{LiBH}_4+\text{FeCl}_2$ Cryomill 30 min 15 Hz molida.

La caracterización mediante DSC de las mezclas $2\text{LiBH}_4+\text{FeCl}_2$ Cryomill 30 min 15 Hz y $3\text{LiBH}_4+\text{FeCl}_2$ Cryomill 30 min 15 Hz se presenta en la Figura 8.22. Las dos mezclas presentaron dos eventos exotérmicos a 35°C y 75°C . Ambos procesos coinciden con el inicio de la reacción de deshidrogenación y el incremento en la tasa de liberación de hidrógeno de los materiales.

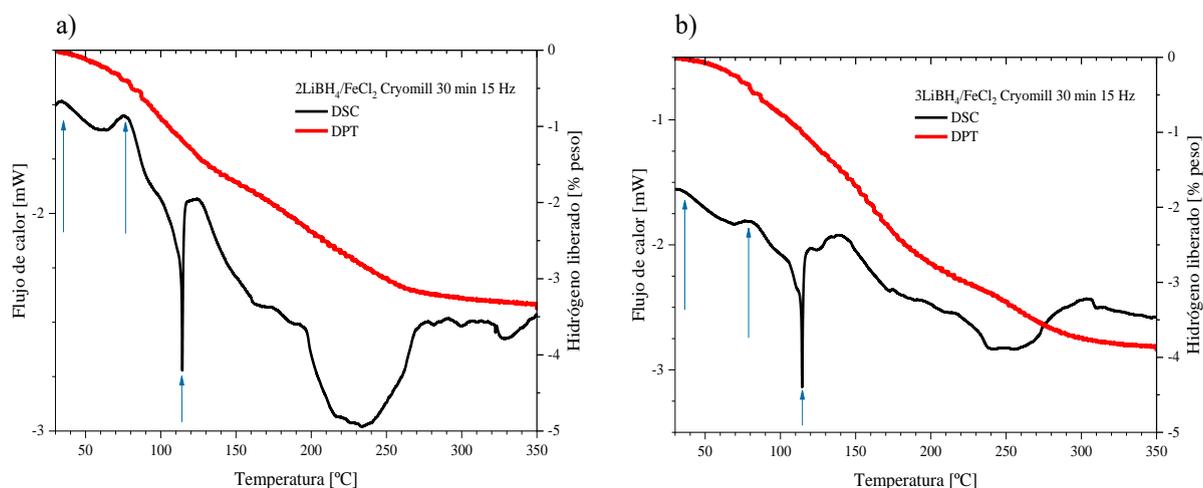


Figura 8.22: Curva DSC de las mezclas a) $2\text{LiBH}_4+\text{FeCl}_2$ Cryomill 30 min 15 Hz b) $3\text{LiBH}_4+\text{FeCl}_2$ Cryomill 30 min 15 Hz

Posteriormente, la aparición de un pico endotérmico a $114\text{ }^\circ\text{C}$ en los dos análisis, corresponde a la transición de fase del LiBH_4 sin reaccionar de una estructura ortorrómbica ($Pnma$) a hexagonal ($P6_3mc$). La fusión del LiBH_4 puro es un proceso endotérmico que ocurre a $270\text{ }^\circ\text{C}$ (Ecuación 2.4), el cual no pudo identificarse en los análisis; sin embargo, podría estar asociado a la aparición de una protuberancia en un rango de $200\text{-}280\text{ }^\circ\text{C}$.

Las cuasi-isotermas de las mezclas $2\text{LiBH}_4+\text{FeCl}_2$ y $3\text{LiBH}_4+\text{FeCl}_2$ molidas por 30 minutos a 15 Hz se presentan en la Figura 8.23. Las dos mezclas liberaron 1.75 % en peso en un tiempo de 4 horas, *i. e.*, 37% y 27% del contenido total de hidrógeno respectivamente. Este comportamiento es similar al registrado en la prueba DPT (Figura 8.15). En dichas pruebas, las dos mezclas ($2\text{LiBH}_4+\text{FeCl}_2$ y $3\text{LiBH}_4+\text{FeCl}_2$ molidas por 30 minutos a 15 Hz) habían liberado el mismo porcentaje de hidrógeno al alcanzar los $100\text{ }^\circ\text{C}$, aproximadamente 1% peso de hidrógeno. La cantidad de hidrógeno liberado por las mezclas apunta a que los materiales deben someterse a un calentamiento constante por encima de la temperatura de transición de fase del LiBH_4 ($110\text{ }^\circ\text{C}$) o de su punto de fusión ($200\text{ }^\circ\text{C}$) para obtener un nivel de deshidrogenación mayor.

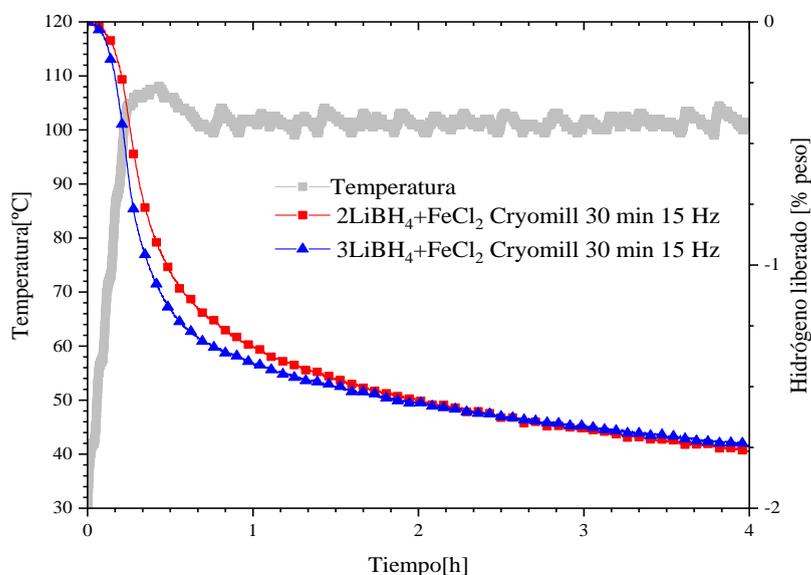


Figura 8.23: Cuasi-isotermas $\text{LiBH}_4/\text{FeCl}_2$ Cryomill 30 min 15Hz. Los materiales se calentaron hasta $100\text{ }^\circ\text{C}$ desde la temperatura ambiente con una rampa de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Caracterización de las mezclas $\text{LiBH}_4/\text{FeCl}_2$ deshidrogenadas.

La caracterización por DRX de todos los materiales de prueba deshidrogenados se presenta en la Figura 8.24. Las muestras estuvieron conformadas por LiCl y Fe como los principales productos de descomposición.

Llama la atención la baja intensidad de las reflexiones correspondientes a Fe, así como la ausencia de boruros cristalinos. Estos resultados indicarían la generación de B o especies Fe_xB_y amorfas. Estudios previos enfocados en la síntesis de partículas de FeB indican que, con la elección adecuada de las concentraciones iniciales de componentes (generalmente borohidruros alcalinos y sales de hierro), se pueden obtener compuestos Fe_xB_y amorfos²³⁶⁻²³⁸, e. g., Rivas *et al.*, reportaron la preparación de partículas finas de boruros de hierro de composición variada, mediante la mezcla de NaBH_4 y FeCl_2 en solventes orgánicos. Empleando espectroscopía de absorción atómica (AAS, *por sus siglas en inglés*) obtuvieron la relación Fe/B final de los materiales. La caracterización por DRX en el estudio de Rivas *et al.* arrojó la presencia de α -Fe como el único componente cristalino de estos materiales²³⁹. Considerando estos antecedentes, es plausible la formación de compuestos amorfos base boro o B elemental en estado amorfo como productos finales de la deshidrogenación de las mezclas $\text{LiBH}_4/\text{FeCl}_2$.

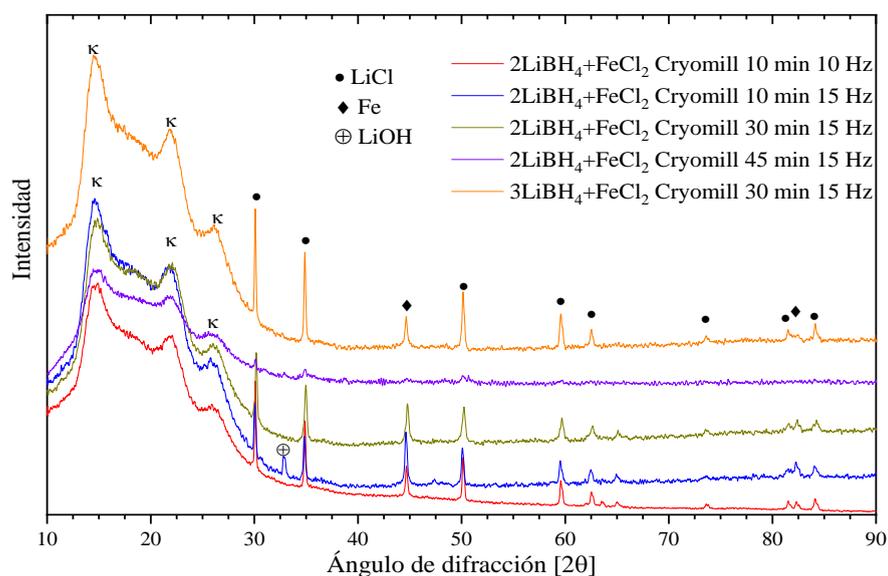


Figura 8.24: Difracción de rayos X de las mezclas $\text{LiBH}_4/\text{FeCl}_2$ deshidrogenadas.

La caracterización por FT-IR de las mezclas deshidrogenadas se presenta en la Figura 8.25. Los espectros infrarrojos de los materiales de prueba no mostraron la permanencia de enlaces B-H. No se registraron bandas pertenecientes a compuestos Li-B-H, tales como $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$, lo cual apunta a un cambio en la ruta de deshidrogenación de las mezclas en comparación con el LiBH_4 puro. Por medio de esta técnica de caracterización no fue posible corroborar la generación de especies Fe-B durante la deshidrogenación.

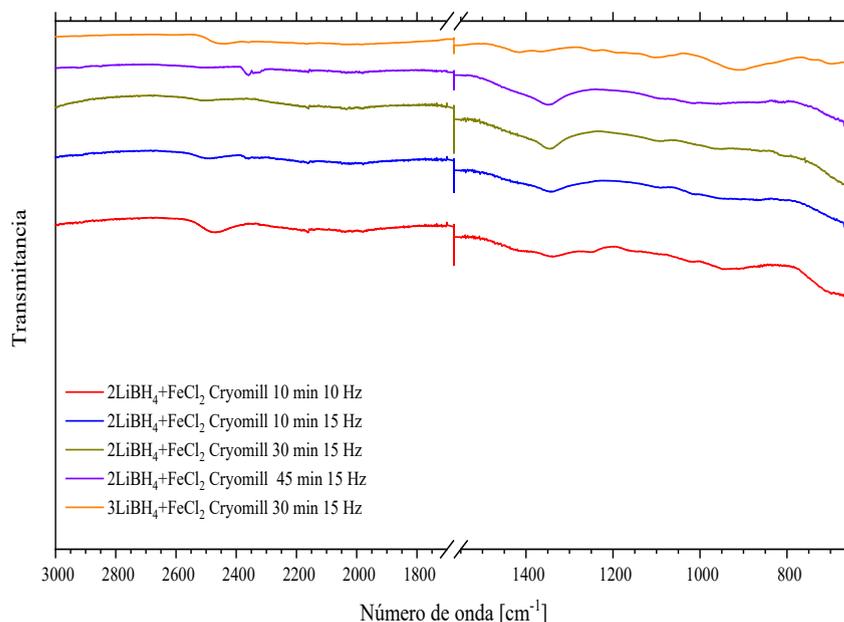
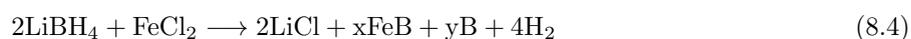


Figura 8.25: FT-IR de las mezclas $\text{LiBH}_4/\text{FeCl}_2$ deshidrogenadas.

La caracterización de las muestras $\text{LiBH}_4/\text{FeCl}_2$ apunta a un comportamiento de tipo mezcla reactiva, ya que no se encontró evidencia de la síntesis de borohidruros de hierro. La caracterización por DRX arrojó como únicos productos cristalinos de deshidrogenación al LiCl y el Fe . Los espectros FT-IR no mostraron desplazamiento de bandas características de LiBH_4 o formación de nuevos modos de vibración. Finalmente, el análisis DSC de las mezclas selectas presentó la transición de fase del LiBH_4 como el evento térmico más evidente durante la descomposición; sin embargo, no se puede descartar el acoplamiento de diversas interacciones entre los componentes durante la deshidrogenación.

La formación de LiCl en la primera etapa de la reacción produjo el inicio de la deshidrogenación entre 40-100 °C. El incremento en la tasa de desorción sería consecuencia de la interacción de los componentes iniciales durante la transición de fase del LiBH_4 . Con base en los resultados obtenidos, las reacciones de descomposición propuestas son:



En las reacciones propuestas, no se incluye la generación de LiH como producto de deshidrogenación considerando que no se registraron reflexiones de este compuesto en la caracterización por

DRX. El nivel de hidrógeno liberado por las mezclas, el cual fue menor al contenido teórico total, fue consecuencia de la descomposición parcial de las muestras durante la molienda mecánica. En la reacción 8.4, se considera la posible generación de boruros de hierro amorfos o de escala nanométrica.

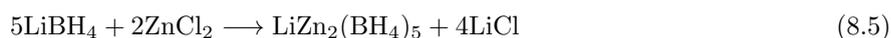
En el caso de la mezcla $3\text{LiBH}_4 + \text{FeCl}_2$, la reacción de deshidrogenación procedió de forma similar que la muestra $2\text{LiBH}_4 + \text{FeCl}_2$ molida por 30 minutos a 15 Hz; sin embargo, a $170\text{ }^\circ\text{C}$, la interacción de los componentes de la mezcla como, la posible formación de compuestos Fe-B, fomentaría la evolución de hidrógeno hasta el final de la reacción a $300\text{ }^\circ\text{C}$.

Todos los materiales de prueba liberaron más del 60% de su respectivo contenido total de hidrógeno. A pesar de la reactividad de las mezclas $\text{LiBH}_4/\text{FeCl}_2$ resultantes de la molienda mecánica criogénica, las muestras tuvieron un buen desempeño durante las pruebas DPT, liberando hidrógeno a temperaturas cercanas a la ambiente y con un buen nivel de desorción final. Incrementar progresivamente el tiempo de molienda degenera en la descomposición de los materiales, incluso con enfriamiento por circulación de nitrógeno líquido. La confirmación de la generación de compuestos Fe_xB_y , así como de su conformación final debe realizarse empleando métodos de caracterización complementarios a los presentados en este trabajo y así esclarecer el mecanismo de reacción de las mezclas $\text{LiBH}_4/\text{FeCl}_2$ producidas por molienda mecánica.

8.3. LiBH₄/ZnCl₂

8.3.1. 5LiBH₄/2ZnCl₂

Como se comentó previamente en la sección 2.6.2, existe una variedad de borohidruros de doble catión sintetizados por molienda mecánica ($M_xM_y(BH_4)_{mx+ny}$, con m y n como los estados de oxidación de los cationes), los cuales poseen propiedades que los convierten en candidatos interesantes para el almacenamiento de hidrógeno a baja temperatura^{20,240}. Entre estos materiales, el LiZn₂(BH₄)₅ ha llamado la atención por contar con una temperatura de descomposición relativamente baja ($T_d=127$ °C). Ravnsbæk *et al.* reportaron la síntesis de este compuesto por molienda mecánica de mezclas LiBH₄ y ZnCl₂, siguiendo la reacción planteada en la Ecuación 8.5¹⁴¹.



Las propiedades fisicoquímicas y estructurales de este compuesto se caracterizaron utilizando DRX¹⁴¹, espectroscopia FT-IR y Raman²⁴¹, RMN y PND¹³⁹ y cálculos DFT^{140,242}. Sin embargo, los primeros estudios sobre la ruta de deshidrogenación del LiZn₂(BH₄)₅ revelaron que su descomposición involucra la evolución de diborano (B₂H₆), proceso que obstaculiza una posible rehidrogenación del material, además de ser perjudicial en caso de acoplarse con pilas o celdas de combustible. (Ecuaciones 2.39 y 2.41)^{138,243,244}.

Por otra parte, varios estudios señalan que el incremento de la contrapresión de H₂ desempeña un papel crucial en la deshidrogenación de las mezclas base LiBH₄, reduciendo la liberación de diborano y favoreciendo la formación de boruros²⁴⁵⁻²⁴⁸.

En el presente trabajo de tesis, se prepararon mezclas $5LiBH_4+2ZnCl_2$ por molienda mecánica criogénica y a temperatura ambiente, siguiendo los parámetros expuestos en la Tabla 8.5. Con base en los antecedentes publicados sobre la síntesis y deshidrogenación del LiZn₂(BH₄)₅, así como el impacto de la contrapresión de hidrógeno en la ruta de descomposición de borohidruros, se realizaron análisis DPT a diferentes presiones: 1, 3 y 5 bares de hidrógeno.

Tabla 8.5: Composición y condiciones de molienda de las mezclas LiBH₄/ZnCl₂.

Mezcla	Estequiometría	Temperatura	Tiempo	Frecuencia
LiBH ₄ /ZnCl ₂	5LiBH ₄ +2ZnCl ₂	Criogénica	20 min	25 Hz
		Ambiente	20 min	25 Hz

Deshidrogenación de las mezclas $\text{LiBH}_4/\text{ZnCl}_2$.

Las curvas de deshidrogenación de las mezclas $5\text{LiBH}_4+2\text{ZnCl}_2$ se presentan en la Figura 8.26. Los análisis DPT de las mezclas $5\text{LiBH}_4+2\text{ZnCl}_2$ *Cryomill 10 min 25 Hz* y $5\text{LiBH}_4+2\text{ZnCl}_2$ *RT 10 min 25 Hz* se realizaron a 1, 3 y 5 bar de presión de hidrógeno, para un total de seis experimentos. Todas las muestras $5\text{LiBH}_4+2\text{ZnCl}_2$ comenzaron a deshidrogenar aproximadamente a $100\text{ }^\circ\text{C}$ (Tabla 8.6). La máxima tasa de desorción de las mezclas ocurrió a temperaturas muy específicas entre $125\text{-}130\text{ }^\circ\text{C}$. Dentro de este rango de temperaturas se reporta la temperatura de descomposición para el $\text{LiZn}_2(\text{BH}_4)_5$ ($T_d=127\text{ }^\circ\text{C}$)²⁴³. El inicio de la reacción y la máxima tasa de desorción podrían atribuirse a la descomposición del $\text{LiZn}_2(\text{BH}_4)_5$ formado durante la molienda de las mezclas. La rápida desorción de las seis mezclas concluyó entre $130\text{-}138\text{ }^\circ\text{C}$, deshidrogenando entre $1.5\text{-}2.1\%$ peso. La descomposición de las mezclas continuó en el rango de $140\text{ }^\circ\text{C}$ a $350\text{ }^\circ\text{C}$, caracterizada por ligeros cambios de pendiente en las curvas DPT. Este incremento en el nivel de desorción podría atribuirse a una mínima cantidad de LiBH_4 remanente. Este fenómeno explicaría un ligero incremento en el nivel de deshidrogenación de dos de las mezclas rebasados los $350\text{ }^\circ\text{C}$ $5\text{LiBH}_4+2\text{ZnCl}_2$ *Cryomill 20 min 25 Hz 3 bar* y $5\text{LiBH}_4+2\text{ZnCl}_2$ *RT 20 min 25 Hz 5 bar*.

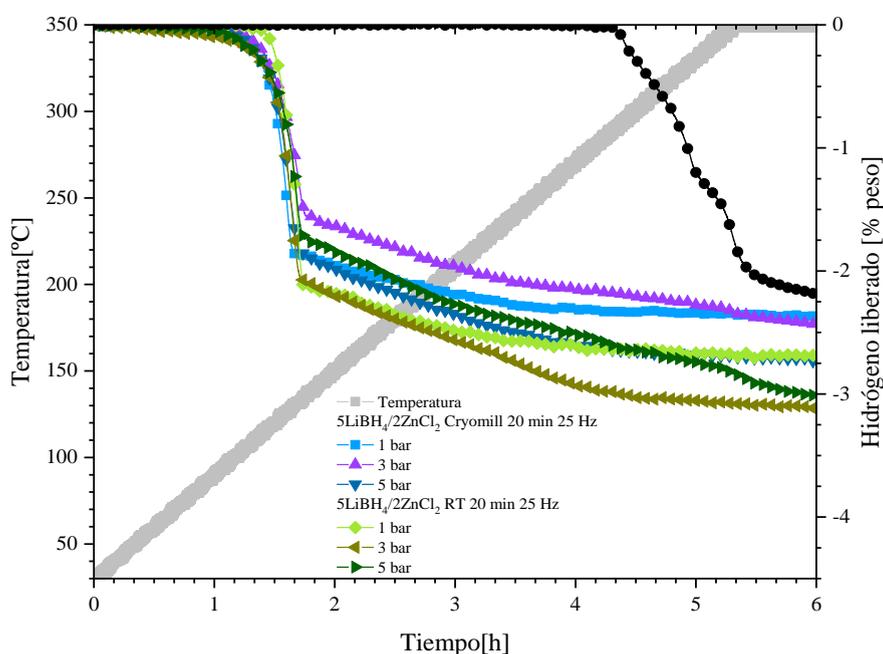


Figura 8.26: Curvas de deshidrogenación de las mezclas $5\text{LiBH}_4+2\text{ZnCl}_2$.

Ninguna de las mezclas $5\text{LiBH}_4+2\text{ZnCl}_2$ desorbieron el contenido teórico total de hidrógeno de 5.4% ; sin embargo, no se detectaron signos de descomposición al momento de recuperar los materiales molidos, obteniéndose polvos finos de color blanco.

Tabla 8.6: Composición, condiciones de molienda, T_d inicial e hidrógeno liberado de las mezclas $5\text{LiBH}_4+2\text{ZnCl}_2$.

Materiales	Composición	Condiciones de molienda	T_d inicial [°C]	Hidrógeno liberado [%peso]	Contenido total de hidrógeno [%peso]
$\text{LiBH}_4/\text{ZnCl}_2$	5:2	Cryomill 20 min 25 Hz	102 (1 bar)	2.4	5.4
			107 (3 bar)	2.4	
			102 (5 bar)	2.7	
		RT 20 min 25 Hz	117 (1 bar)	2.7	
			92 (3 bar)	3.08	
			100 (5 bar)	3.1	

Caracterización de las mezclas $\text{LiBH}_4/\text{ZnCl}_2$ molidas.

La caracterización por DRX de las mezclas $5\text{LiBH}_4+2\text{ZnCl}_2$ se presenta en la Figura 8.27. Los principales componentes identificados en los materiales molidos fueron el LiCl y $\text{LiZn}_2(\text{BH}_4)_5$. No se detectó la formación de Zn o la permanencia de ZnCl_2 . Estos resultados confirmaron la ocurrencia de una reacción de metátesis durante la molienda mecánica en concordancia con la reacción planteada en la Ecuación 8.5. La baja intensidad de las reflexiones de $\text{LiZn}_2(\text{BH}_4)_5$ (acercamiento en la Figura 8.27) indicaría que la formación de $\text{LiZn}_2(\text{BH}_4)_5$ ocurrió parcialmente, dejando LiBH_4 y ZnCl_2 sin reaccionar como productos de la molienda de la mezcla.

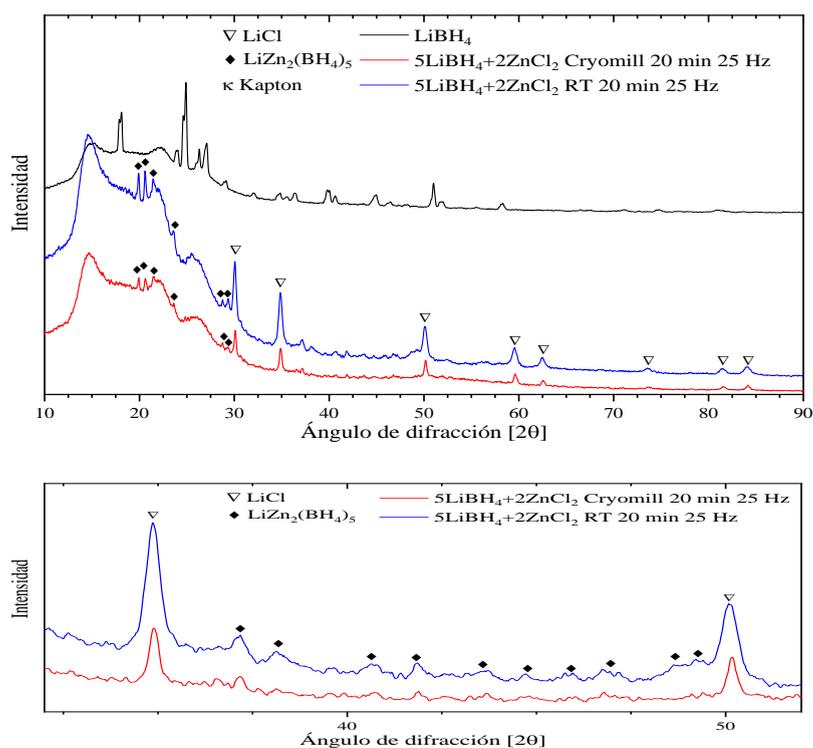


Figura 8.27: Difracción de rayos X de las mezclas $5\text{LiBH}_4+2\text{ZnCl}_2$ molidas.

La cantidad de LiBH_4 y ZnCl_2 remanente en las muestras sería baja, considerando la ausencia de los picos en los difractogramas. El $\text{LiZn}_2(\text{BH}_4)_5$ y LiCl obtenidos en la molienda hecha a temperatura ambiente tuvieron un mayor nivel de conversión de los reactivos que en la realizada por molienda criogénica. La mayor generación de $\text{LiZn}_2(\text{BH}_4)_5$ en la mezcla molida a temperatura ambiente explicaría el nivel de deshidrogenación superior comparado con las mezclas criogénicas (Tabla 8.6). Ravensbæk *et al.* y Černý *et al.* reportaron la total conversión de la mezcla $5\text{LiBH}_4+2\text{ZnCl}_2$ a $\text{LiZn}_2(\text{BH}_4)_5$ y LiCl en 2 horas (60 ciclos de 2 minutos de molienda por 2 minutos de reposo)¹³⁹ y 6 horas (35 ciclos de 10 minutos de molienda por 5 minutos de reposo)²⁴¹, respectivamente. Considerando estos datos, se requerirían tiempos mayores a 20 minutos (con o sin circulación de nitrógeno líquido) para la total conversión de las mezclas $5\text{LiBH}_4+2\text{ZnCl}_2$ en $\text{LiZn}_2(\text{BH}_4)_5$.

La caracterización por FT-IR de las dos mezclas $5\text{LiBH}_4+2\text{ZnCl}_2$ molidas se presenta en la Figura 8.28. Los resultados corroboraron la formación de $\text{LiZn}_2(\text{BH}_4)_5$, así como la permanencia de LiBH_4 al concluir la molienda mecánica. Las dos mezclas presentaron dos nuevos modos de vibración en comparación con el LiBH_4 puro. Las nuevas bandas localizadas a 2085 cm^{-1} y 2445 cm^{-1} corresponden al modo de estiramiento asimétrico de los átomos de hidrógeno internos y al modo de estiramiento simétrico de los átomos de hidrógeno externos del $\text{LiZn}_2(\text{BH}_4)_5$, respectivamente²⁴¹.

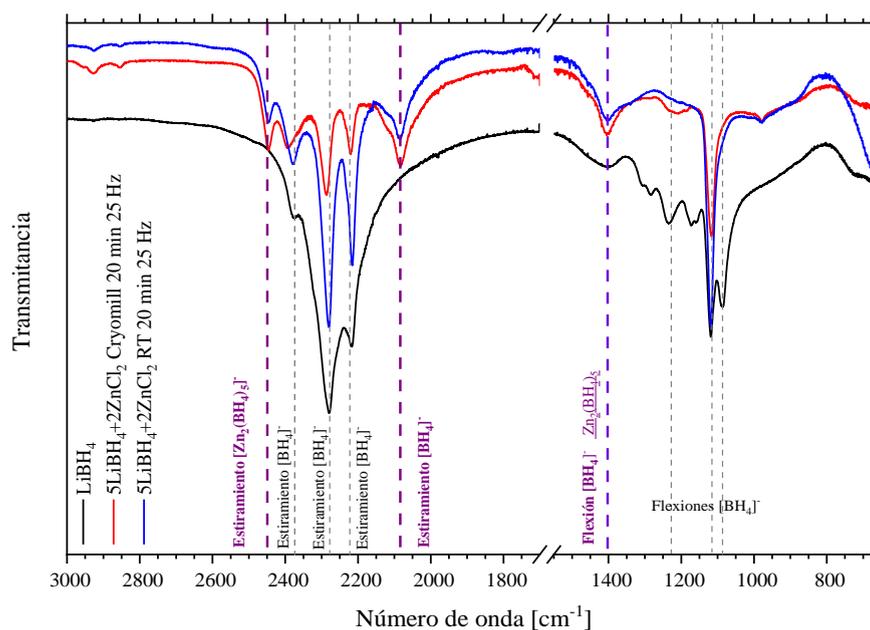


Figura 8.28: FT-IR de las mezclas $5\text{LiBH}_4+2\text{ZnCl}_2$ molidas.

Adicionalmente, la presencia de una banda menor a 1405 cm^{-1} está asociada a los modos de flexión de los átomos de hidrógeno del $\text{LiZn}(\text{BH}_4)_5$. La banda localizada en 2382 cm^{-1} tiene contri-

buciones tanto del $\text{LiZn}_2(\text{BH}_4)_5$ como del LiBH_4 sin reaccionar. Los modos de vibración detectados en 1120 , 2223 y 2291 cm^{-1} pertenecen al LiBH_4 remanente de las mezclas. No se detectaron productos de descomposición como $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$.

La caracterización por DSC de las mezclas $5\text{LiBH}_4+2\text{ZnCl}_2$ Cryomill 10 min 25 Hz y $5\text{LiBH}_4+2\text{ZnCl}_2$ RT 10 min 25 Hz se presentan en las Figuras 8.29 a) y 8.29 b), respectivamente. La mezcla $5\text{LiBH}_4+2\text{ZnCl}_2$ Cryomill 10 min 25 Hz presentó pequeñas protuberancias entre 50 - $100 \text{ }^\circ\text{C}$, variaciones que no pudieron asociarse a la liberación de hidrógeno en la curva DPT. Estas protuberancias podrían atribuirse a la reacción entre el LiBH_4 y ZnCl_2 para formar $\text{LiZn}_2(\text{BH}_4)_5$. Posteriormente a $123 \text{ }^\circ\text{C}$ ocurrió un evento endotérmico correspondiente a la descomposición del $\text{LiZn}_2(\text{BH}_4)_5$, coincidente con el inicio de la evolución de hidrógeno en el análisis DPT. Rebasados los $130 \text{ }^\circ\text{C}$, se registraron pequeñas protuberancias hasta la conclusión del experimento, las cuales podrían estar asociadas a la fusión y descomposición del LiBH_4 remanente.

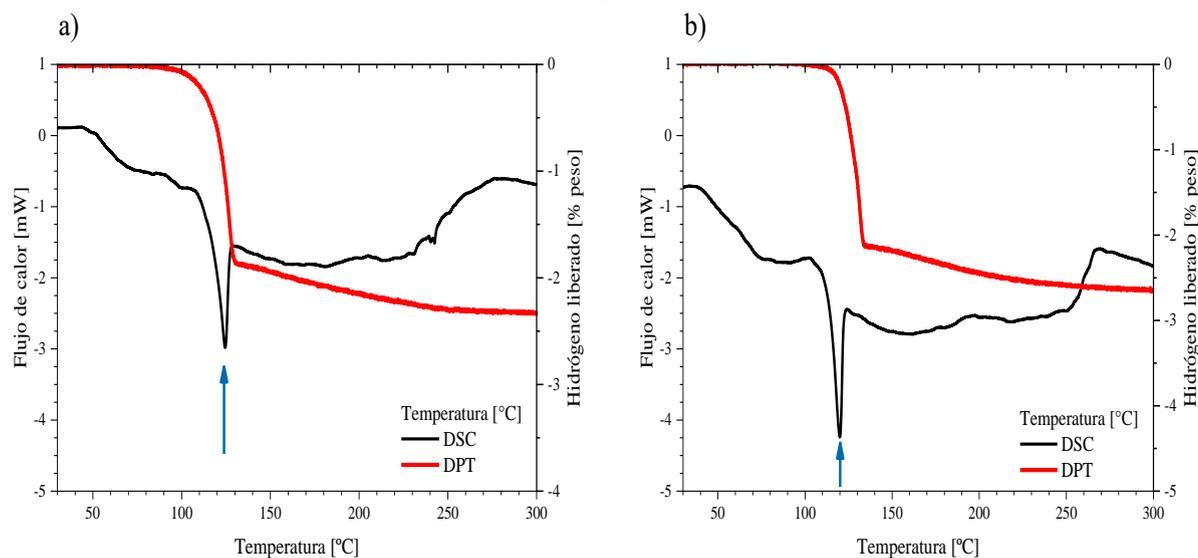


Figura 8.29: Curva DSC de las mezclas a) $5\text{LiBH}_4+2\text{ZnCl}_2$ Cryomill 20 min 25 Hz. b) $5\text{LiBH}_4+2\text{ZnCl}_2$ RT 20 min 25 Hz

La mezcla $5\text{LiBH}_4+2\text{ZnCl}_2$ RT 10 min 25 Hz (Figura 8.29 b)) mostró un comportamiento similar que la muestra molida criogénicamente. La aparición de protuberancias entre 50 - $100 \text{ }^\circ\text{C}$ indican la formación de $\text{LiZn}_2(\text{BH}_4)_5$ a partir del LiBH_4 y ZnCl_2 sin reaccionar. La descomposición del $\text{LiZn}_2(\text{BH}_4)_5$ ocurrió a $120 \text{ }^\circ\text{C}$, fenómeno reflejado en un pico endotérmico en la caracterización DSC. En general, la descomposición de los borohidruros bicatiónicos involucra la formación de un borohidruro monocatiónico *i. e.*, la deshidrogenación del $\text{LiZn}_2(\text{BH}_4)_5$ produce LiBH_4 , Zn y H_2 ²⁰. A partir de $125 \text{ }^\circ\text{C}$, se registraron dos protuberancias atribuidas a la fusión y descomposición de una mínima cantidad de LiBH_4 .

En la caracterización por DSC de las mezclas $5\text{LiBH}_4+2\text{ZnCl}_2$ destacó la ausencia del pico endotérmico correspondiente a la fusión del LiBH_4 a $280\text{ }^\circ\text{C}$, considerando que se corroboró la presencia de LiBH_4 en los productos de molienda mediante FT-IR. Černý *et al.* reportaron la generación de $\text{LiZn}_2(\text{BH}_4)_5$ a $81\text{ }^\circ\text{C}$ durante la caracterización de mezclas $3\text{LiBH}_4+\text{ZnCl}_2$ ²⁴¹ mediante SR-PXD *in-situ* (*In-situ Synchrotron Radiation Powder X-ray Diffraction*, por sus siglas en inglés). La formación de $\text{LiZn}_2(\text{BH}_4)_5$ entre $50\text{-}100\text{ }^\circ\text{C}$, a partir del LiBH_4 y el ZnCl_2 sin reaccionar durante la molienda explicaría la falta de LiBH_4 en la etapa final del experimento, siendo este un fenómeno complementario a la reacción ocurrida durante la molienda mecánica.

Caracterización de las mezclas $\text{LiBH}_4/\text{ZnCl}_2$ deshidrogenadas.

La caracterización DRX de las mezclas $5\text{LiBH}_4+2\text{ZnCl}_2$ deshidrogenadas a diferentes presiones de hidrógeno se presenta en la Figura 8.30. Todas las muestras caracterizadas se conformaron por picos de Zn (P 63/mmc; $a=2.6594\text{ \AA}$ $c=4.9368\text{ \AA}$) y LiCl (F m -3 m; $a=5.1295\text{ \AA}$). No se encontró LiH dentro de los productos de deshidrogenación, ya que se requieren temperaturas por arriba de $400\text{ }^\circ\text{C}$ para la descomposición del LiBH_4 remanente a LiH, B y H_2 ⁸⁵.

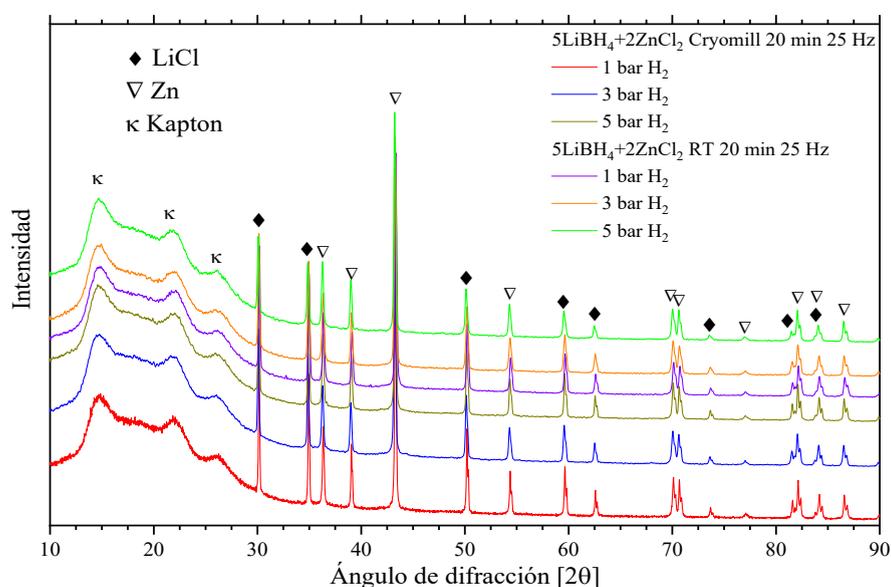


Figura 8.30: Difracción de rayos X de las mezclas $5\text{LiBH}_4+2\text{ZnCl}_2$ deshidrogenadas.

Los espectros FT-IR de las muestras deshidrogenadas (Figura 8.31) mostraron bandas entre $2200\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$ y $1050\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a enlaces B-H, lo cual indica la permanencia de LiBH_4 al concluir la deshidrogenación. La detección de un modo de vibración a 2495 cm^{-1} , perteneciente al estiramiento $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$, apunta a la evolución de diborano durante la descomposición. Este

hallazgo concuerda con los productos de deshidrogenación reportados para el $\text{LiZn}_2(\text{BH}_4)_5$; sin embargo, la intensidad de esta banda y la ausencia de $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ en los difractogramas apuntan a una mínima evolución de diborano (B_2H_6) durante los experimentos DPT. La mezcla $5\text{LiBH}_4+2\text{ZnCl}_2$ RT 10 min 25 Hz deshidrogenada a 5 bar de hidrógeno presentó modos de vibración de alta intensidad en comparación con el resto de las muestras. La temperatura de molienda de esta mezcla, así como la contrapresión de hidrógeno en el análisis DPT propició la permanencia de compuestos Li-B-H al concluir la deshidrogenación y prevenir la evolución de diborano en aras de una posible rehidrogenación de estas mezclas.

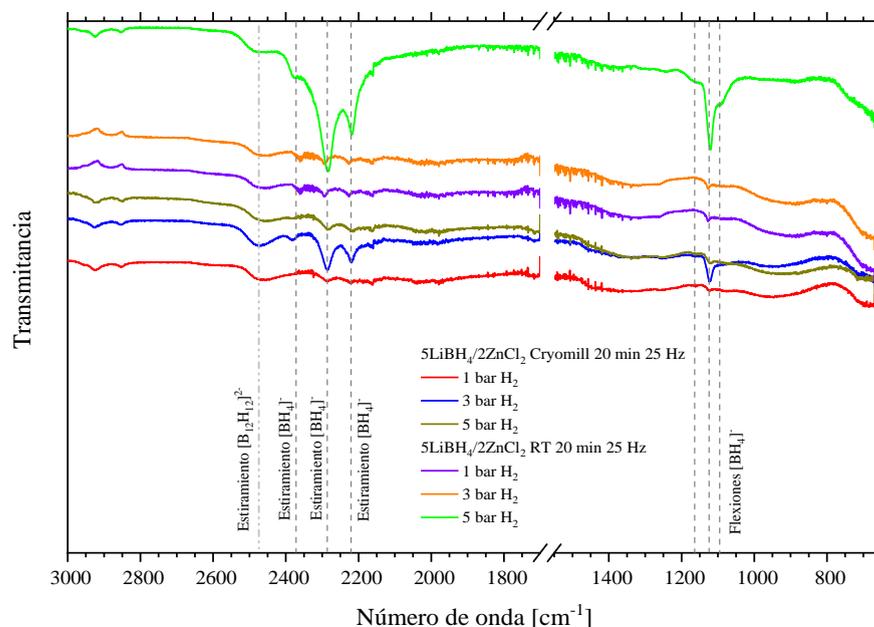


Figura 8.31: FT-IR de las mezclas $5\text{LiBH}_4+2\text{ZnCl}_2$ deshidrogenadas.

La caracterización por DRX y FT-IR corroboraron la síntesis de $\text{LiZn}_2(\text{BH}_4)_5$ por molienda mecánica de mezclas $5\text{LiBH}_4+2\text{ZnCl}_2$. La temperatura de descomposición (T_d) registrada por las muestras concuerda con la temperatura del inicio de la deshidrogenación del $\text{LiZn}_2(\text{BH}_4)_5$ reportada en estudios anteriores^{139,141,241}.

El tiempo de molienda usado en el presente trabajo de tesis (20 minutos) fue considerablemente menor a los tiempos de molienda reportados en la literatura^{141,241}. Sin embargo, la molienda criogénica no tuvo un impacto significativo en el porcentaje de hidrógeno liberado por las mezclas, en comparación con la molienda hecha a temperatura ambiente. Para las mezclas $5\text{LiBH}_4+2\text{ZnCl}_2$ Cryomill 10 min 25 Hz, se requieren tiempos mayores de molienda para la conversión total de los reactivos a $\text{LiZn}_2(\text{BH}_4)_5$ sin la descomposición del material durante la síntesis.

Proponer un probable ruta descomposición del LiZn₂(BH₄)₅ producido en el presente trabajo de tesis se torna complicado debido a que *i*) la reacción entre el LiBH₄ y el ZnCl₂ ocurrió parcialmente durante la molienda; *ii*) No fue posible detectar la posible evolución de diborano (B₂H₆) mediante las técnicas de caracterización utilizadas. Sin embargo, la reacción propuesta por Černý *et al.* es la que mejor se ajusta al comportamiento observado de las mezclas producidas en el estudio aquí presentado, en la cual propone la generación de LiBH₄ a partir de la descomposición del LiZn₂(BH₄)₅²⁴¹ (Ecuación 8.6):



El incremento en el nivel de desorción de las mezclas después de la descomposición del LiZn₂(BH₄)₅ (Figura 8.26), podría tener dos contribuciones: *i*) la desorción de LiBH₄ sin reaccionar durante la molienda y/o en la primera etapa del análisis DPT; *ii*) la deshidrogenación del LiBH₄ producto de la descomposición del LiZn₂(BH₄)₅ (Ecuación 8.6). El aumento de la contrapresión de hidrógeno durante los análisis DPT tuvo impacto positivo en el nivel de deshidrogenación de las mezclas. Las dos muestras deshidrogenadas a 5 bar fueron las que registraron los mayores porcentajes de liberación de 2.7 % (molienda criogénica) y 3.1 % (molienda a temperatura ambiente). No obstante, la cantidad de H₂ y B₂H₆ liberados al concluir la experimentación queda como tema de interés para investigaciones futuras, en las cuales es recomendable emplear técnicas de caracterización adicionales. Lo anterior, se propone con la finalidad de conocer particularmente el impacto de la contrapresión de hidrógeno durante la deshidrogenación de mezclas LiBH₄+ZnCl₂.

9. Mezclas a partir de LiBH_4 : Discusión.

9.1. Efecto de la adición de sales de metales de transición y ruta de deshidrogenación.

La adición de sales de metales de transición (VCl_3 , FeCl_2 , ZnCl_2) probó tener un impacto positivo en las propiedades de deshidrogenación del LiBH_4 . Este efecto se reflejó en una significativa reducción en la temperatura de descomposición (T_d) y el incremento en la velocidad de desorción comparado con el LiBH_4 puro. La disminución en la T_d fue producto del cambio en la ruta de deshidrogenación en las mezclas $\text{LiBH}_4/\text{VCl}_3$ y $\text{LiBH}_4/\text{FeCl}_2$, así como de la síntesis del borohidruro bicatión $\text{LiZn}_2(\text{BH}_4)_5$ en las mezclas $5\text{LiBH}_4+2\text{ZnCl}_2$.

Dentro de las mezclas producidas, se observó que entre mayor fue el estado de oxidación del catión (M), hubo un impacto mayor en la reducción de la T_d del LiBH_4 ($V^{3+} > Fe^{2+} > Zn^{2+}$), congruente con orden descendente de electronegatividad (χ_P) de los cationes¹⁹⁹⁻²⁰². Para las mezclas $\text{LiBH}_4/\text{VCl}_3$, los valores de T_d se registraron entre 45 °C y 60 °C. En el caso de las mezclas $\text{LiBH}_4/\text{FeCl}_2$, la deshidrogenación inició entre 50 °C y 70 °C. Finalmente, el $\text{LiZn}_2(\text{BH}_4)_5$ formado a partir de las mezclas $5\text{LiBH}_4/2\text{ZnCl}_2$ comenzó su descomposición aproximadamente a 110 °C.

La caracterización por FT-IR de las mezclas $\text{LiBH}_4/\text{VCl}_3$ y $\text{LiBH}_4/\text{FeCl}_2$ molidas descartó la formación de los borohidruros propuestos para cada combinación de materiales: $\text{V}(\text{BH}_4)_3$, $\text{Li}_2\text{V}(\text{BH}_4)_5$ o $\text{Fe}(\text{BH}_4)_2$, $\text{LiFe}(\text{BH}_4)_3$. No se identificaron nuevos modos de vibración en los espectros FT-IR que indicaran la formación de borohidruros de V o Fe durante la molienda mecánica. La electronegatividad (χ_P) del catión metálico (M), sería el principal factor que impidió la formación de los borohidruros de hierro y vanadio bajo las condiciones de molienda mecánica utilizadas en la experimentación.

Las muestras $\text{LiBH}_4/\text{VCl}_3$ y $\text{LiBH}_4/\text{FeCl}_2$ tuvieron un comportamiento de tipo mezcla reactiva. Las mezclas liberaron entre 60-70 % peso del contenido teórico total de hidrógeno. Sin embargo, la descomposición parcial de los materiales durante la molienda sería el principal factor causante de que las muestras no pudieran registrar un nivel de deshidrogenación superior. En los escasos reportes previos sobre la preparación de este tipo de mezclas^{125,132,145}, se describe una elevada reactividad al incremento de la temperatura, haciéndolos propensos a liberar hidrógeno durante su manejo. Este comportamiento se confirmó durante la fabricación y manejo de las mezclas preparadas en el presente trabajo.

La ruta de deshidrogenación de las mezclas LiBH₄/VCl₃ y LiBH₄/FeCl₂ se modificó en comparación del LiBH₄ puro. La formación de LiCl sería fuerza impulsora (*driving force*) de la descomposición de las mezclas a baja temperatura. Por medio de DRX, se identificó al LiCl como el principal producto de deshidrogenación de las mezclas. Así mismo, el cambio en la ruta de deshidrogenación se confirmó mediante DSC, en la que no se registró el evento endotérmico correspondiente a la fusión del LiBH₄ a 280 °C. Aún con esta información, proponer una ruta de descomposición general para estas mezclas reactivas base LiBH₄ puede convertirse en una tarea compleja. El principal factor a considerar es que la descomposición de las mezclas puede involucrar diferentes procesos:

- La evolución de diborano (B₂H₆) en el transcurso del calentamiento de los materiales, fenómeno que se ha reportado previamente durante la descomposición a baja temperatura de mezclas base LiBH₄^{243,244}. En el presente estudio, no hubo posibilidad de realizar caracterización vía GC-MS (*Gas Chromatography-Mass Spectrometry*, por sus siglas en inglés) que verificara una posible liberación de B₂H₆ durante la descomposición de las mezclas.
- La formación de boruros metálicos amorfos M-B y/o generación de B elemental durante la liberación de hidrógeno. En las mezclas LiBH₄/VCl₃, la ausencia de V metálico indicaría la formación preferencial de compuestos V-B sobre la posible formación de diborano^{249,250}. En las mezclas LiBH₄/FeCl₂, la presencia de Fe cristalino en los productos de deshidrogenación apuntaría a la formación de B elemental^{145,251}.
- La conformación de sales ternarias como un paso intermedio en la deshidrogenación de mezclas LiBH₄/MCl_x. Además de la reacción principal (formación de LiCl), también pueden producirse reacciones secundarias simultáneas, como el caso de la formación parcial de Li₆VCl₈ durante la descomposición de las muestras LiBH₄/VCl₃.

Por otra parte, en el caso particular de la mezcla 5LiBH₄+2ZnCl₂, se confirmó mediante DRX y espectroscopía FT-IR la formación de LiZn₂(BH₄)₅. El LiZn₂(BH₄)₅ se formó a partir del contra-ción Li⁺ y anión complejo [Zn₂(BH₄)₅]⁻ conformado por el Zn y las unidades [BH₄]⁻. Aunque la conversión de la mezcla 5LiBH₄+2ZnCl₂ a Li₂Zn(BH₄)₅ fue solo parcial, el desempeño de los materiales en los experimentos DPT/DSC fue coherente con los datos reportados previamente en la literatura, iniciando su descomposición endotérmica entre 110-120 °C^{241,242}. Tal como se planteó en los antecedentes (Sección 2.6.2), existe una relación lineal entre la electronegatividad de Pauling (χ_P) y la temperatura de descomposición de los borohidruros²⁰. La baja temperatura de descomposición del LiZn₂(BH₄)₅ puede ser atribuida a la habilidad del Zn²⁺ y las unidades [BH₄]⁻ de

formar enlaces más covalentes (menos estables) que los enlaces entre Li⁺ y [BH₄]⁻. Sin embargo, no fue posible corroborar, por DRX o espectroscopia FT-IR, el estado final del B en las muestras de Li₂Zn(BH₄)₅ deshidrogenadas. El uso de caracterización complementaria como XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*, por sus siglas en inglés) a la par de GC-MS, permitiría conocer el estado químico de los elementos en los materiales deshidrogenados, lo cual se abre como sugerencia para futuras investigaciones.

9.2. Efecto de las condiciones de molienda.

En el presente trabajo, se prepararon mezclas LiBH₄/VCl₃, LiBH₄/FeCl₂ y LiBH₄/ZnCl₂ por medio de molienda mecánica criogénica y a temperatura ambiente. La selección de los parámetros de molienda permitió la preparación de materiales con baja temperatura de descomposición (T_d) y con mayor velocidad de desorción en comparación con el LiBH₄ puro, así como la formación de LiZn₂(BH₄)₅.

La molienda criogénica ha probado ser un método de síntesis que permite reducir o eliminar las pérdidas de hidrógeno por calentamiento durante la molienda mecánica. Sin embargo, las mezclas no liberaron su contenido total de hidrógeno debido a la descomposición parcial durante la molienda, provocando la formación del LiCl detectado por DRX de todas las muestras molidas. Para las mezclas LiBH₄/VCl₃ y LiBH₄/ZnCl₂, el uso de enfriamiento con nitrógeno líquido durante la molienda no tuvo una repercusión significativa en el nivel de deshidrogenación de las mezclas comparado con las materiales preparadas a temperatura ambiente. En la Tabla 9.1 se hace una breve comparación de la T_d y del porcentaje de hidrógeno liberado por mezclas preparadas con diferente temperatura de molienda, utilizando el mismo tiempo y frecuencia de agitación. El nivel de deshidrogenación registrado por los materiales fue similar, independientemente de las temperaturas de molienda. Así mismo, las temperaturas de deshidrogenación de las mezclas molidas criogénicamente y a temperatura ambiente fueron relativamente cercanas.

Tabla 9.1: Porcentaje de hidrógeno liberado por mezclas base LiBH₄ molidas criogénicamente y a temperatura ambiente.

Composición, tiempo y frecuencia de molienda	Temperatura de molienda	
	Cryomill % peso liberado (T _d)	RT % peso liberado (T _d)
3LiBH ₄ +VCl ₃ 10 min 25 Hz	3.33 % (47 °C)	3 % (49 °C)
5LiBH ₄ +VCl ₃ 10 min 25 Hz	5.4 % (47 °C)	5.4 % (66 °C)
5LiBH ₄ +ZnCl ₂ 20 min 25 Hz	2.7 % [5 bar] (102 °C)	3.1 % [5 bar] (100 °C)

Capítulo 9. Mezclas a partir de LiBH₄: Discusión.

En el caso de las mezclas LiBH₄/FeCl₂, el uso de la molienda criogénica tuvo un impacto importante en la T_d y el nivel de deshidrogenación. Los trabajos publicados indican la descomposición de las mezclas LiBH₄+FeCl₂ molidas a temperatura ambiente^{145,249,252}. Por otro lado, el parámetro de molienda de mayor impacto en la producción de todas las mezclas base LiBH₄ fue el tiempo de molienda. En la Tabla 9.2 se hace una breve comparación de los tiempos y etapas de preparación de algunas mezclas LiBH₄/MCl_x reportadas contra los tiempos de molienda usados en el presente trabajo. Debe considerarse que la energía transferida durante la molienda mecánica depende, además del tiempo y temperatura de molienda, de la correlación de otros parámetros para una comparación más apropiada²⁵³⁻²⁵⁷. El margen de comparación es limitado debido a la poca información reportada sobre estas mezclas, tanto de propiedades de deshidrogenación como de sus características estructurales²⁰. Sin embargo, la selección de tiempos cortos de molienda evitó la descomposición total de las mezclas, permitiendo la interacción de los componentes. Los tiempos de molienda óptimos para la producción de las mezclas fueron de entre 10-30 minutos, los cuales contrastan con los reportes para el mismo tipo de materiales.

Tabla 9.2: Comparación de mezclas LiBH₄/MX_n de trabajos publicados y de este trabajo

Trabajo	Método de preparación	T _d inicial [°C]	Hidrógeno liberado [% peso]
Varin <i>et al.</i> ¹⁴⁵ Este estudio ²⁵¹	2LiBH ₄ +FeCl ₂ . Molienda de 30 minutos a 200 rpm. (molino magnético uni-bola, 20-22 °C) Cryomill 10 min 15 Hz	- 62 °C	Descomposición en la molienda 3.7 %
Zhang <i>et al.</i> ²⁴⁹ Este estudio ²⁵¹	2LiBH ₄ +FeCl ₂ . Molienda por varias horas a 200-500 rpm. (molino planetario, RT) 2LiBH ₄ +FeCl ₂ Cryomill 10 min 15 Hz	- 62 °C	Descomposición en la molienda 3.7 %
Llamas <i>et al.</i> ²¹⁸ Este estudio ²¹²	4LiBH ₄ +VCl ₃ . 1-3 h, molino SPEX, RT y Cryomill. 3LiBH ₄ +VCl ₃ , 5LiBH ₄ +VCl ₃ . Cryomill y RT. 10 min 25 Hz.	- 45-70 °C	Descomposición en la molienda. 3-5.7 %
Nakamori <i>et al.</i> ²¹⁹ Este estudio ²¹²	3LiBH ₄ +VCl ₃ . 5 h de molienda (no más detalles) 3LiBH ₄ +VCl ₃ . Cryomill, RT 10 min 25 Hz	123 °C 47-49 °C	0.1 % 3-3.33 %
Černý <i>et al.</i> ²⁴¹ Este estudio	3LiBH ₄ +ZnCl ₂ . 6 h a 600 rpm. (molino planetario) 5LiBH ₄ +ZnCl ₂ . Cryomill, RT 20 min 25 Hz	108 °C 92-117 °C	No reportado 2.4-3.1 %

Los tiempos de molienda superiores a 30 minutos ocasionaron la descomposición parcial de algunas de las mezclas (*e. g.* 2LiBH₄+FeCl₂ Cryomill 45 min 15 Hz). Las frecuencias idóneas de preparación se situaron entre 15-25 Hz. El uso de frecuencias de agitación menores a 15 Hz no generaron interacciones importantes entre los componentes iniciales. Este fenómeno estaba previsto considerando la estabilidad del LiBH₄ incluso en un ambiente altamente reductor. La selección de tiempos cortos de molienda permitió la preservación de las mezclas reactivas con baja temperatura

de deshidrogenación y una buena tasa de liberación de hidrógeno. Las pruebas cuasi-isotérmicas corroboraron estos cambios en las mezclas LiBH₄+VCl₃ y LiBH₄+FeCl₂, las cuales liberaron entre 2-5 % peso a temperaturas de entre 100 °C y 200 °C. Estos porcentajes fueron desorbidos en un lapso de 1 h, el cual es un tiempo razonablemente corto de reacción. La caracterización por MEB de las muestras selectas confirmó la producción de mezclas homogéneas, tanto en el tamaño de partícula como en la distribución de sus componentes.

Finalmente, el LiZn₂(BH₄)₅ obtenido en la molienda hecha a temperatura ambiente tuvo un nivel mayor de conversión de reactivos a productos comparado con la molienda criogénica. La mayor generación de LiZn₂(BH₄)₅ en la mezcla molida a temperatura ambiente explicaría el nivel de deshidrogenación superior en comparación con las mezclas criogénicas. Con base en los resultados en la caracterización por DRX de las mezclas molidas, se requiere incrementar el tiempo de molienda 20 minutos, con o sin circulación de nitrógeno líquido, para la total conformación de las mezclas 5LiBH₄+2ZnCl₂ en LiZn₂(BH₄)₅.

Por otra parte, el incremento en la contrapresión de hidrógeno en la deshidrogenación del LiZn₂(BH₄)₅ redujo la evolución de diborano (B₂H₆). Los máximos niveles de desorción del LiZn₂(BH₄)₅ se registraron a una contrapresión de hidrógeno de 5 bar: 2.4 % para el material molido criogénicamente y 3.1 % para el molido a temperatura ambiente. La detección de los modos de vibración característicos del B-H por medio de espectroscopia FT-IR de las muestras deshidrogenadas indicaron la liberación preferencial de hidrógeno sobre el diborano (B₂H₆).

En la Tabla 9.3, se presenta un resumen de las mejores mezclas base LiBH₄ producidas para el presente trabajo de tesis, basado en las temperaturas y niveles de deshidrogenación mostrados durante los experimentos DPT.

Tabla 9.3: Composición, condiciones de molienda, T_d inicial e hidrógeno liberado de las mezclas de interés base LiBH₄

Materiales	Composición	Condiciones de molienda	T _d inicial [°C]	Hidrógeno liberado [%peso]	Contenido total de hidrógeno [%peso]
LiBH ₄ /VCl ₃	3:1	Cryomill 10 min 25 Hz	47	3.33	5.4
	5:1	Cryomill 10 min 25 Hz	47	5.3	7.6
LiBH ₄ /FeCl ₂	2:1	Cryomill 30 min 15 Hz	48	3.3	4.7
	3:1	Cryomill 30 min 15 Hz	54	3.9	6.3
LiBH ₄ /ZnCl ₂	5:2	RT 20 min 25 Hz	100 (5 bar)	3.1	5.4

En el presente trabajo se encontró que, bajo las condiciones de molienda usadas en las mezclas LiBH₄/VCl₃ y LiBH₄/FeCl₂ no se formaron los correspondientes borohidruros de metales de

transición. Sin embargo, gracias al uso de la molienda mecánica criogénica y tiempos cortos de molienda, se produjeron compuestos (mezclas reactivas) con nuevas propiedades de deshidrogenación diferentes a las del LiBH_4 de partida.

- El inicio de la reacción de deshidrogenación en un rango de temperatura de 45 °C hasta 70 °C. Estos valores representan una reducción significativa en la T_d de entre 200 °C y 250 °C comparado con el LiBH_4 .
- Una descomposición de entre 2% y 3% a 100 °C y de 3% a 5% peso a 200 °C, valores que no habían sido reportados para las mezclas de LiBH_4 con sales de metales de transición producidas por molienda mecánica a baja temperatura²⁰.

Por otra parte, se confirmó la síntesis del $\text{LiZn}_2(\text{BH}_4)_5$ bajo condiciones suaves de molienda, así como el efecto de la contrapresión de hidrógeno en el desarrollo de la reacción de deshidrogenación. La variación en la relación entre el LiBH_4 y el metal de transición permitió ajustar las propiedades de almacenamiento de hidrógeno en los sistemas de $\text{LiBH}_4/\text{MCl}_n$, ya fuera por la formación de mezclas reactivas o borohidruros bication. Por lo tanto, sería posible descubrir una variedad de borohidruros/mezclas de borohidruros basados en metales de transición como sistemas almacenadores de hidrógeno en un futuro próximo.

10. Conclusiones

En este trabajo se presenta un estudio de la producción por molienda mecánica y la subsecuente caracterización de mezclas de LiAlH_4 y LiBH_4 con haluros de metales de transición. El uso de un método no convencional (molienda criogénica) para el procesamiento de materiales almacenadores de hidrógeno permitió la obtención de mezclas con baja temperatura de deshidrogenación y una buena velocidad de desorción.

- La caracterización fisicoquímica de las muestras $\text{LiAlH}_4/\text{MX}_n$ ($\text{M}=\text{Ti, Zr, V, Fe, Zn}$; $\text{X}=\text{H, F, Cl}$; $n=2, 3, 4$) molidas confirmó la producción de mezclas reactivas. No fue posible la síntesis de alanos monocatión o bicatión de metales de transición bajo los parámetros de molienda utilizados.
- En la molienda mecánica criogénica de las muestras $\text{LiBH}_4/\text{MCl}_n$ ($\text{M}=\text{V, Fe, Zn}$; $n=2, 3$) se produjeron mezclas reactivas para los materiales con contenido de V y Fe. Por otro lado, se verificó la síntesis del borohidruro bicatión $\text{LiZn}_2(\text{BH}_4)_5$ mediante la molienda de la mezcla estequiométrica $5\text{LiBH}_4+2\text{ZnCl}_2$.
- La adición de sales de metales de transición tuvo un impacto positivo sobre la temperatura de descomposición y la tasa de liberación de hidrógeno del LiAlH_4 y el LiBH_4 . La temperatura de deshidrogenación de las mezclas reactivas $\text{LiAlH}_4/\text{MX}_n$ se registró en el rango de 30-70 °C, lo cual representa una reducción en la temperatura de desorción de 110-150 °C en comparación con el LiAlH_4 puro. Las mezclas reactivas $\text{LiBH}_4/\text{MCl}_n$ iniciaron su descomposición entre 40-60 °C *i. e.*, 240-260 °C menos que el LiBH_4 puro.
- Las mejores condiciones de mezclado para $\text{LiAlH}_4/\text{MX}_n$ fueron el empleo de la molienda criogénica con un tiempo de molienda de 10 minutos y una tasa de agitación de vial de 20-25 Hz. Los parámetros idóneos para la molienda criogénica de las mezclas $\text{LiBH}_4/\text{MCl}_n$ fueron tiempos de molienda de entre 10-30 minutos y frecuencias de agitación de entre 15-25 Hz.
- La caracterización por MEB y DRX confirmó que con el uso de la molienda mecánica criogénica se obtuvo una importante reducción del tamaño de partícula de las mezclas. La molienda con circulación de nitrógeno líquido permitió la preservación de las mezclas y una buena interacción entre los componentes.

7. Conclusiones

- Los resultados de los análisis térmicos DPT/DSC y de la caracterización de los productos de deshidrogenación confirmaron cambios en la ruta de deshidrogenación de todas las mezclas en comparación con el LiAlH_4 y LiBH_4 puros. La formación de LiCl o LiF (mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{TiF}_3$) en la primera etapa de reacción fue la fuerza impulsora (*driving force*) de la liberación de hidrógeno entre $30\text{ }^\circ\text{C}$ y $70\text{ }^\circ\text{C}$.
- La formación de fases intermetálicas Al-M durante la deshidrogenación de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{MX}_n$ fue confirmada mediante DRX de los productos de reacción. Las especies activas Al-M funcionaron como catalizadores formados *in-situ*, los cuales aceleraron la reacción de deshidrogenación de las mezclas.
- La generación de B amorfo o boruros metálicos amorfos M-B serviría como acelerador de la reacción de deshidrogenación de las mezclas reactivas $\text{LiBH}_4/\text{MX}_n$. Sin embargo, debido a la dificultad de detectar estos compuestos por DRX y espectroscopia FT-IR, no se puede descartar la formación de diborano debido a que la liberación de diborano está frecuentemente asociada a la descomposición de borohidruros a baja temperatura.
- En el caso de las muestras $\text{LiZn}_2(\text{BH}_4)_5$, el incremento de la contrapresión de hidrógeno mejoró la tasa de deshidrogenación del material. La contrapresión de 3 a 5 bar de hidrógeno parece mejorar la reacción de deshidrogenación del $\text{LiZn}_2(\text{BH}_4)_5$. Este aumento en la tasa de deshidrogenación sería resultado principalmente de la supresión de la formación de diborano como subproducto.

El LiAlH_4 y LiBH_4 tienen el potencial de ser usados como medios almacenadores de hidrógeno tanto en aplicaciones móviles como estacionarias si las propiedades de deshidrogenación, como la temperatura de descomposición y la velocidad de reacción, son mejoradas. Los estudios sobre las técnicas de preparación, las características estructurales y el efecto de la adición de diferentes metales de transición a los sistemas base LiAlH_4 o LiBH_4 han incrementado en los últimos años. Los resultados presentados en este trabajo de tesis sientan un precedente claro sobre el impacto positivo de la adición de sales de metales de transición y el uso de la molienda mecánica criogénica en la temperatura de deshidrogenación y la velocidad de descomposición del LiAlH_4 y LiBH_4 . Sin embargo, se requiere más investigación con la finalidad de mejorar las propiedades de almacenamiento de hidrógeno de estos hidruros complejos.

- En este estudio, la adición de sales de metal de transición exhibieron un impacto significativo en la reacción de deshidrogenación del LiAlH_4 y LiBH_4 . Sin embargo, es necesario un trabajo más detallado sobre los efectos de los haluros de metales de transición a diferentes concentraciones, en particular, en la mejora de la velocidad de deshidrogenación y en la modificación de las propiedades termodinámicas.
- La formación de fases intermetálicas en la deshidrogenación de las mezclas $\text{LiAlH}_4/\text{MX}_n$ potenció la desorción a baja temperatura. Sin embargo, el papel que puede jugar la variación en las proporciones de los reactivos debe ser estudiado a mayor profundidad. La posible conformación de partículas nanométricas, procesos de fusión parcial de los componentes o la nucleación/crecimiento y posterior descomposición de fases intermediarias durante la reacción podrían ser estudiadas mediante caracterización por DRX *in situ* en futuras investigaciones en aras de conocer el mecanismo de su formación y dilucidar su impacto en la reacción de descomposición del LiAlH_4 en esta clase de mezclas.
- La descomposición de las mezclas $\text{LiBH}_4/\text{MCl}_n$ sugiere la formación de B amorfo. No es claro el motivo de la ausencia de elementos como V o Fe en la caracterización DRX de los materiales deshidrogenados. Cabe la posibilidad de que estos metales se encuentren dispersos en escala nanométrica. Por otro lado, la formación de boruros metálicos amorfos también explicaría la ausencia de reflexiones DRX correspondientes. Considerando estos factores, la caracterización por XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) o mediante XANES (X-ray absorption near edge structure) servirían para identificar si se formaron compuestos M-B amorfos o B amorfo después de la descomposición.
- La baja temperatura de deshidrogenación de las mezclas base LiBH_4 expuestas en el presente trabajo de tesis, invita al uso de caracterización complementaria mediante espectrometría GC-MS con la finalidad de descartar evolución de diborano (B_2H_6) o, en su defecto, conocer la proporción en que este es liberado

11. Anexos

11.1. Tarjetas cristalográficas utilizadas para la identificación de fases

LiAlH ₄ :	COD 1504402; ICSD 191838
LiBH ₄ :	ICSD 95207
Li ₃ AlH ₆ :	ICSD 99217
TiH ₂ :	ICSD 56182
TiF ₃ :	ICSD 52158
ZrCl ₄ :	COD 1537550
ZrCl ₄ :	COD 2021027
VCl ₃ :	ICSD 38237
FeCl ₂ :	ICSD 4059
ZnCl ₂ :	ICSD 26152
Al:	COD 1512488
LiF:	COD 1010990
LiH:	COD 1010895
LiCl:	COD 1010326
α-Zr:	COD 1512554
β-Zr:	COD 9008559
V:	COD 1534881
Fe:	COD 1100108
Zn:	COD 9012435
Al ₃ Ti:	ICSD 163715
LiOH:	COD 1010301
TiCl ₃ :	COD 1538355
Al ₈ V ₅ :	COD 2106181
Al ₃ V:	ICSD 167811
Al ₅ Fe ₂ :	COD 2101159
Li ₃ Zn:	https://doi.org/10.1021/acsami.1c11607
Li _{0.105} Zn _{0.895} :	COD 1523142
LiZn ₄ :	COD 4000643
Li ₆ VCl ₈ :	COD 1524481
LiZn ₂ (BH ₄) ₅ :	ICSD 246766

-

11.2. Caracterización MEB-DCS del LiAlH_4 y LiBH_4 puros

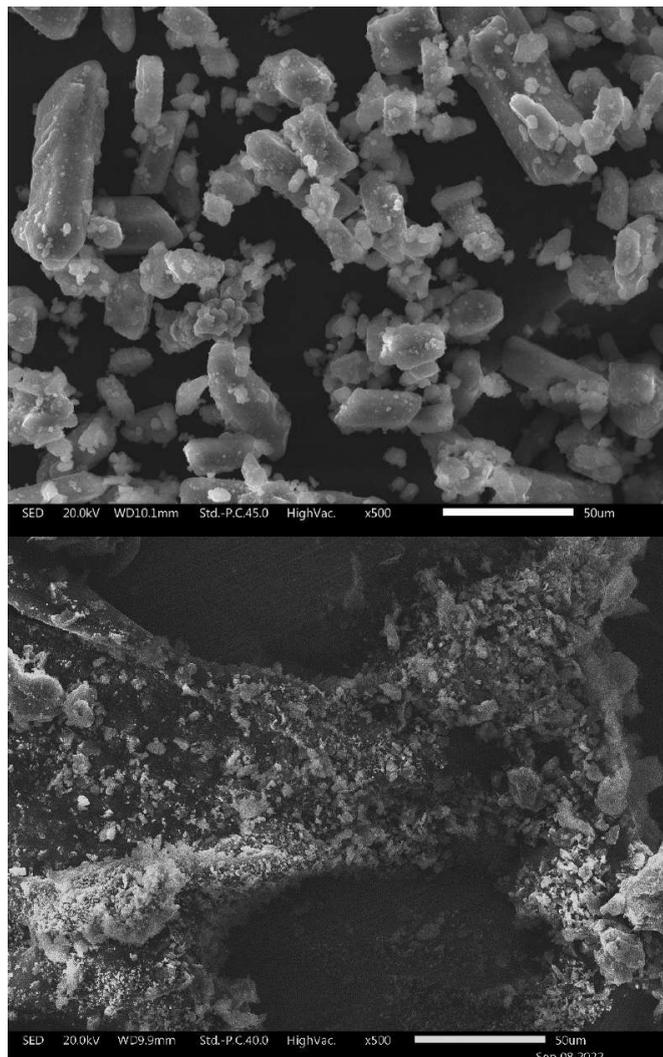


Figura 11.1: Imagen MEB de a) LiBH_4 puro b) LiAlH_4 puro.

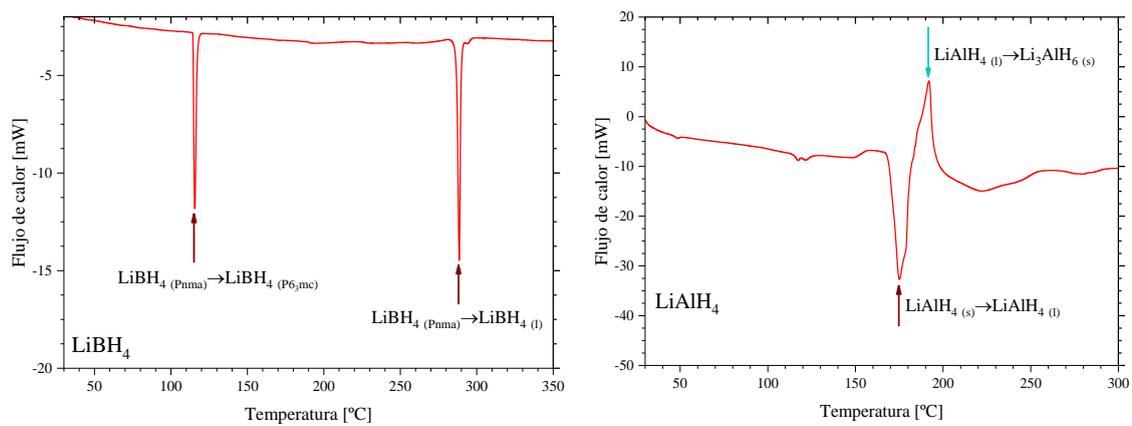


Figura 11.2: Curvas DSC de a) LiBH_4 b) LiAlH_4

11.3. Trabajos publicados



Contents lists available at ScienceDirect
HardwareX (2018) e00036
Journal homepage: www.elsevier.com/locate/hwx

HardwareX



Low-cost Stevarts-type apparatus for the study of hydrating/dehydrating reactions

Juan Luis Carrillo-Bucio ^a, Juan Rogelio Tena-García ^a, Eduardo Paul Armenta-García ^a, Osiry Hernández-Silva ^b, José Cerardo Cabañas-Moreno ^b, Karina Suárez-Alcántara ^{a,*}

^aUnidad Académica de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, Miguel Alemán y Matamoros No. 9701, Col. La Hacienda de San José de Huamantla, CP 38100 Huamantla, México; ^bPrograma de Maestrías en Ingeniería, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Av. Instituto Politécnico Nacional No. 2508, Ciudad San José Chautemuc, C. 97300 Ciudad de México, México

ARTICLE INFO

Article history:
Received 29 May 2018
Received in revised form 9 July 2018
Accepted 10 July 2018

ABSTRACT

The design and construction of a low-cost equipment for the study of hydrating/dehydrating reactions of different materials are presented. This is a Stevarts-type apparatus where a small amount (0.2–1 g) of solid hydrogen storage materials can be characterized. The apparatus combines the features of double lines (sample and reference) to eliminate small thermal effects on the reservoir and sample-holder volumes, with a $4p = 4p_{sample} - 4p_{reference}$ approach to eliminate the need of a differential pressure transducer and to reduce costs. The apparatus can work from vacuum to 10 MPa hydrogen pressure and from room temperature to 673 K. Pressure, temperature and volume data are transformed by a real gases equation state and mass balance and hydrogen uptake or release in wt%. Characterization of typical hydrogen storage materials such as UdH_2 and Mg_2 is presented to validate the apparatus. © 2018 Published by Elsevier Ltd. This is an open access article under the [CC BY-NC-ND license \(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>\)](http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

Specifications Table

Hardware name	"Franky" Stevarts type apparatus
Subject area	Engineering and Material Science
Hardware type	Measuring physical properties and in-lab sensors
Open Source license	Creative Commons Attribution-ShareAlike license
Cost of Hardware	10,000 USD
Source File Repository	Open Science Framework: https://osf.io/zqzps/

* Corresponding author.
E-mail address: karina_suares@imn.unam.mx (K. Suárez-Alcántara).

<https://doi.org/10.1016/j.hwx.2018.e00036>
2468-0872/© 2018 Published by Elsevier Ltd.
This is an open access article under the [CC BY-NC-ND license \(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>\)](http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).



Alanates, a Comprehensive Review

Karina Suárez-Alcántara ^a, Juan Rogelio Tena-García and Ricardo Cuervo-Ortiz

^aMoravia Unit of Materials Institute Research, National Autonomous University of Mexico, 58190 Mexico City, Mexico
* Correspondence: karina_suares@imn.unam.mx; Tel.: +52-55-5623-7200 (ext. 3789)

Received: 22 July 2019; Accepted: 21 August 2019; Published: 25 August 2019



Abstract: Hydrogen storage is widely recognized as one of the biggest not solved problem within hydrogen technologies. The slow development of the materials and systems for hydrogen storage has resulted in a slow spread of hydrogen applications. There are many families of materials that can store hydrogen; among them, the alanate family can be of interest. Basic research papers and reviews have been focused on alanates of group 1 and 2. However, there are many alanates of transition metals, main group, and lanthanides that deserve attention in a review. This work is a comprehensive compilation of all known alanates. The approaches towards tuning the kinetics and thermodynamics of alanates are also covered in this review. These approaches are the formation of reactive composites, double cation alanates, or anion substitution. The crystallographic and X-ray diffraction characteristics of each alanate are presented along with this review. In the final sections, a discussion of the infrared, Raman, and thermodynamics was included.

Keywords: alanates; metal aluminum hydrides; mechanical-milling; hydrogen storage

1. Introduction

Hydrogen storage in solid materials is a relatively new branch of hydrogen technologies. It started during the 60s of the last century with the systematic study of TiFe alloys and Mg [1–3]. The studies on hydrogen storage flourished with the spread of the use of mechanical milling to produce materials or precursors that exhibited improved properties regarding kinetics or thermodynamics [4–6]. Another breakthrough was the discovery that certain Ti-compounds made the hydrogen storage/release reversible in $NaAlH_4$ [7,8]. Certainly, there are numerous materials that are potentially useful in hydrogen storage. Among them, the family of alanates stands out because of the high hydrogen content, rich chemistry, and the possibility of reversible storage [9]. Alanates (or aluminohydrides) are robust materials; some of them are so well-known that prototypes of storage tanks had been constructed (i.e., $NaAlH_4$) [10–12]. Others, such as $TiAlH_4$ or $ZnAlH_4$, are barely known in terms of crystal structure or thermodynamics [13,14]. Figure 1 presents a “periodic table” of the known alanates with dehydrogenation temperatures.

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

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

On the dehydrogenation of LiAlH_4 enhanced by Ti salts and cryogenic ball-milling

J.R. Tena-García, R.D. Poiré de la Cruz, K. Suárez-Alcantara*

Unidad Morelia del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, Antigua Carretera a Pátzcuaro No. 8701, Col. Ex-Hacienda de San José de la Huerta C.P. 58190, Morelia, Michoacán, México

HIGHLIGHTS

- Positive influence of cryogenic ball-milling on the dehydrogenation of LiAlH_4 + additives.
- On-set temperature of dehydrogenation at 55 °C for $3\text{LiAlH}_4 + \text{TiF}_3$ mixture.
- On-set temperature of dehydrogenation at 37 °C for $\text{LiAlH}_4 + 5 \text{ mol}\% \text{ TiCl}_4$ mixture.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 28 August 2019
Received in revised form 14 February 2020
Accepted 11 April 2020
Available online 10 May 2020

Keywords:

Hydrogen storage
Aluminates
Cryogenic ball-milling

ABSTRACT

Several mixtures of LiAlH_4 and Ti salts (TiH_3 , TiF_3 , and TiCl_4) were produced using short milling times and cryogenic (liquid nitrogen) cooling. The stoichiometric (2:1) and 5 mol% mixtures $\text{LiAlH}_4/\text{TiF}_3$ demonstrated minor improvements on the dehydrogenation temperature of LiAlH_4 . Conversely, an enhancement of the dehydrogenation reaction was observed in the LiAlH_4 added with 5 mol% of TiCl_4 and in the stoichiometric mixture $3\text{LiAlH}_4 + \text{TiF}_3$. In these mixtures, an important reduction of the dehydrogenation temperature was observed (37 °C and 55 °C on-set temperature, respectively). This improvement was promoted by the use of cryogenic ball milling and careful control of the energy added to the mixtures during ball milling.

© 2020 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Introduction

Hydrogen storage is recognized as the bottle-neck for the development of hydrogen as fuel, particularly for high-duty vehicle applications. In principle, this problem can be fixed by the discovering of an appropriate material whose properties could meet all the DOE (Department of Energy of United States) targets. Solving this problem is not an easy task.

Aluminates are complex hydrides that show a variety of values of their properties, including hydrogen storage

* Corresponding author.

E-mail address: karina_suarez@im.unam.mx (K. Suárez-Alcantara).

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.083>

0360-3199/© 2020 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

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

From the can to the tank: NaAlH_4 from recycled aluminum

R. Guerrero-Ortiz, J.R. Tena-García, A. Flores-Jacobo, K. Suárez-Alcantara*

Unidad Morelia del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, Antigua Carretera a Pátzcuaro No. 8701, Col. Ex-Hacienda de San José de la Huerta, C.P. 58190, Morelia, Michoacán, México

HIGHLIGHTS

- We use Al from recycling Al-cans to produce NaAlH_4 as a hydrogen storage material.
- Flakes of Al-cans and NaH (plus additives) were ball milled.
- NaAlH_4 produced by this method is competitive with pure-precursor material.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 March 2019
Received in revised form 3 June 2019
Accepted 5 June 2019
Available online 3 July 2019

Keywords:

Hydrogen storage
Recycled Al
Sodium aluminat

GRAPHICAL ABSTRACT



ABSTRACT

The recycling of Al-cans (from soft-beverages cans) by a ballmilling process and its use as a main component of a hydrogen storage material is presented. The recycled Al, together with NaH, TiF_3 as the catalyst, and C-manotubes as milling agent were milled together as precursors of NaAlH_4 . The material presented a reversible hydrogen storage capacity of 3.7 wt% at 150 °C and up to 100 bar hydrogen pressure. Characterization of the as-milled and hydrogenated materials indicates the feasibility of using Al recycled for producing NaAlH_4 .

© 2019 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Introduction

The search for renewable and efficient energy sources is one focus of attention in materials science today. Hydrogen steps

ahead as one of the most promising alternative fuel and recent research focus on its storage and performance in optimal conditions for mobile applications in the years to come [1–3]. The main goal of any research in hydrogen storage is to develop materials with high storage capacity, good

* Corresponding author.

E-mail address: karina_suarez@im.unam.mx (K. Suárez-Alcantara).

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.033>

0360-3199/© 2019 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Review Metal Borohydrides beyond Groups I and II: A Review

Karina Suárez-Alcantara* and Juan Rogelio Tena García

Materials Unit of Materials Institute Research, National Autonomous University of Mexico, Morelia, Michoacán 58190, Mexico; kar_sua@imim.unam.mx

* Correspondence: karina.suarez@imim.unam.mx; Tel.: +52-55-5625-7300 (ext. 37889)

Abstract: This review consists of a compilation of synthesis methods and several properties of borohydrides beyond Groups I and II, i.e., transition metals, main group, lanthanides, and actinides. The reported properties include crystal structure, decomposition temperature, ionic conductivity, photoluminescence, etc., when available. The compiled properties reflect the rich chemistry and possible borohydrides' application in areas such as hydrogen storage, electronic devices that require an ionic conductor, catalysis, or photoluminescence. At the end of the review, two short but essential sections are included: a compilation of the decomposition temperature of all reported borohydrides versus the Pauling electronegativity of the cations, and a brief discussion of the possible reactions occurring during diborane emission, including some strategies to reduce this inconvenience, particularly for hydrogen storage purposes.

Keywords: borohydrides; transition metals; lanthanides



Citation: Suárez-Alcantara, K.; Tena García, J.R. Metal borohydrides beyond groups I and II: A Review. *Materials* **2021**, *14*, 2661. <https://doi.org/10.3390/ma14102661>

Academic Editor: Oksana V. Komenova

Received: 5 April 2021

Accepted: 8 May 2021

Published: 14 May 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



Available online at www.sciencedirect.com
ScienceDirect
Journal homepage: www.elsevier.com/locate/hydro



Hydrogen release from LiAlH₄/FeCl₂ and LiBH₄/FeCl₂ mixtures prepared in cryogenic conditions

J. R. Tena García, A. Castillas Ramírez, K. Suárez-Alcantara*

Unidad Morelia Del Instituto de Investigaciones en Materiales de La Universidad Nacional Autónoma de México, Antigua Carretera a Pátzcuaro No. 8701, Col. Ex Hacienda de San José de la Huerta, CP 58190, Morelia, Michoacán, México

HIGHLIGHTS

- Use of cryogenic milling to mix LiAlH₄/FeCl₂ and LiBH₄/FeCl₂ (ratios 2:1 and 3:1).
- Change of dehydrogenation reaction vs. pure LiAlH₄ or LiBH₄.
- Cryogenically prepared LiAlH₄/FeCl₂ started releasing H₂ at -60 °C, ended at 160 °C.
- Cryogenically prepared LiBH₄/FeCl₂ on set dehydrogenation temperature at -40 °C.

ARTICLE INFO

ABSTRACT

Article history:
Received 3 June 2021
Received in revised form 30 September 2021
Accepted 15 September 2021
Available online 12 October 2021

Keywords:

Hydrogen storage
Reactive mixtures
Low-temperature hydrogen release

Mixtures of LiAlH₄/FeCl₂ and LiBH₄/FeCl₂ were produced in several conditions of stoichiometry, time, and vibration frequency at cryogenic conditions (-295 °C) by ball milling. The best production conditions were milling for 30 min at -196 °C and 15 Hz of the oscillation frequency of the vial. Temperature-programmed desorption and differential scanning calorimetry experiments indicated that hydrogen release in LiAlH₄/FeCl₂ mixtures begins at approximately 60 °C and ends at 160 °C. Meanwhile, the LiBH₄/FeCl₂ mixtures presented dehydrogenation on set at 40 °C, finishing at about 300 °C. These materials behave as reactive mixtures, where the LiCl formation is considered the driving force of the decomposition reactions. Cryogenic ball-milling has a good effect on the production of the mixtures and low-temperature dehydrogenation of the studied samples.
© 2021 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Introduction

LiAlH₄ and LiBH₄ are two complex hydrides long considered for hydrogen storage. Both materials have a considerable hydrogen content of 10.6 and 18.5 wt%, respectively. Their dehydrogenation reactions are [1,2]:



The dehydrogenation temperatures occur at 150–250 °C [3,4] and 350–450 °C [2,5] for LiAlH₄ and LiBH₄, respectively, depending on the history of the material (airity, ball-milled, doped or catalyzed, etc.). At these temperatures the dehydrogenation of LiH is not possible, and only a maximum hydrogen release of 7.9 and 13.8 wt% for LiAlH₄ and LiBH₄,

* Corresponding author.

E-mail address: karina.suarez@imim.unam.mx (K. Suárez-Alcantara).

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.138>

0360-3199/© 2021 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

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

LiBH₄-VCl₃ and LiAlH₄-VCl₃ mixtures prepared in soft milling conditions for hydrogen release at low temperature

J.R. Tena-García^a, M. Osorio-García^b, K. Suárez-Alcantara^{a,*}

^a Unidad Morelia del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, Antigua Carretera a Pátzcuaro No. 8701, Col. Ex-Hacienda de San José de la Huerta C.P. 58190, Morelia, Michoacán, México

^b Programa de Nanociencias y Nanotecnología, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados (Ciinvestav-IPN), Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, San Pedro Zacateros, Deleg. Gustavo A. Madero, CP 07360, Ciudad de México, México

HIGHLIGHTS

- Use of soft ball-milling conditions for producing low-temperature hydrogen release mixtures of LiBH₄-VCl₃ and LiAlH₄-VCl₃.
- Dehydrogenation on-set about 33–66 °C in the LiBH₄-VCl₃ and LiAlH₄-VCl₃.
- Modification of dehydrogenation reaction route as compared to pure LiBH₄ and LiAlH₄.
- Formation of V–B and V–Al non-stoichiometric materials.
- The formed V–Al are dehydrogenation reaction accelerators.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 12 May 2022

Received in revised form 8 June 2022

Accepted 13 June 2022

Available online: 30 July 2022

Keywords:

Hydrogen storage

Reactive mixtures

Low-temperature hydrogen release

Cryogenic ball milling

ABSTRACT

Mixtures of LiBH₄/VCl₃ and LiAlH₄/VCl₃ in 5:1, 3:1, and 5% mol stoichiometries were prepared and tested for hydrogen release. The mixtures were prepared in 10 min of ball milling at room temperature or with cryogenic (N₂-liquid) cooling. The mixtures demonstrated diverse hydrogen release levels, but all of them started releasing hydrogen at low temperatures (33–66 °C) with a change in the reaction pathway as compared to pure LiBH₄ or LiAlH₄. The driving force for that is the formation of the stable salt LiCl. The best material was the 5% mol VCl₃ + LiAlH₄ cryogenic mixture because of the low-temperature dehydrogenation onset of 34 °C and the dehydrogenation level of 5.1 wt.% and 6.4 wt.% that was achieved upon heating at 100 °C and 250 °C, respectively.

© 2022 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

* Corresponding author.

E-mail address: karina.suarez@im.unam.mx (K. Suárez-Alcantara).<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.06.126>

0360-3199/© 2022 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

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

LiAlH₄-ZrCl₄ mixtures for hydrogen release at near room temperature

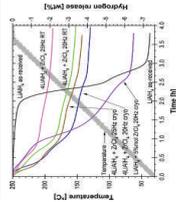
Juan Rogelio Tena-García, Alejandro Castillas-Ramírez, Ricardo Guerrero-Ortiz, David Ricardo Poiré de la Cruz, Karina Suarez-Alcantara^{a,*}

Unidad Morelia Del Instituto de Investigaciones en Materiales de La Universidad Nacional Autónoma de México, Antigua Carretera a Pátzcuaro No. 8701, Col. Ex-Hacienda de San José de La Huerta, Morelia, Michoacán, C.P. 58190, México

HIGHLIGHTS

- Use of cryogenic ball-milling for producing low-temperature hydrogen release materials.
- Formation of reactive mixtures 4LiAlH₄-ZrCl₄ with on-set dehydrogenation about 40 °C.
- Modification of dehydrogenation reaction in the 4LiAlH₄-ZrCl₄ as compared to LiAlH₄.

GRAPHICAL ABSTRACT



ABSTRACT

The dehydrogenation temperature of LiAlH₄ was significantly reduced by the production of mixtures with ZrCl₄. Stoichiometric 4:1 and 5 mol % mixtures of LiAlH₄ and ZrCl₄ were produced by ball milling at room temperature and -196 °C, and tested for dehydrogenation at low temperature. Cryogenic ball-milling resulted in an effective way to produce reactive mixtures for hydrogen release because of achieving small aggregates size (5–20 μm) in 10 min of cryomilling while preventing substantial decomposition during preparation. Dehydrogenation reaction in the mixtures LiAlH₄/ZrCl₄ started around 31–47 °C under different heating rates. Partial dehydrogenation was proved at 70 °C: 4.4 wt% for the 5 mol % ZrCl₄-LiAlH₄ mixture, and 3.4 wt % for the best 4:1 stoichiometric mixture. Complete dehydrogenation up to 250 °C released 6.4 wt% and 4.1 wt%, respectively. Dehydrogenation reactions are exothermic, and the LiAlH₄/ZrCl₄ mixtures are unstable and difficult to handle. The activation energy of the exothermic reactions was estimated as 113.5 ± 9.8 kJ/mol and 40.6 ± 6.6 kJ/mol for 4LiAlH₄-ZrCl₄ and 5%mol ZrCl₄-LiAlH₄ samples milled in cryogenic conditions, respectively. The dehydrogenation pathway was changed in the LiAlH₄/ZrCl₄ mixtures as compared to pure LiAlH₄. Dehydrogenation reaction is proposed

* Corresponding author.

E-mail address: karina.suarez@materiales.unam.mx (K. Suarez-Alcantara).<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.02.028>

0360-3199/© 2022 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Referencias

- [1] Kari Espegren y col. «The role of hydrogen in the transition from a petroleum economy to a low-carbon society». En: *International Journal of Hydrogen Energy* 46.45 (2021), págs. 23125-23138.
- [2] Muhammad Younas y col. «An overview of hydrogen production: current status, potential, and challenges». En: *Fuel* 316 (2022), págs. 123317.
- [3] Shelly Singla y col. «Hydrogen production technologies-membrane based separation, storage and challenges». En: *Journal of Environmental Management* 302 (2022), págs. 113963.
- [4] Ahmad Hosseinzadeh y col. «Techno-economic and environmental impact assessment of hydrogen production processes using bio-waste as renewable energy resource». En: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 156 (2022), págs. 111991.
- [5] Christian Bauer y col. «On the climate impacts of blue hydrogen production». En: *Sustainable Energy & Fuels* 6.1 (2022), págs. 66-75.
- [6] Marc A. Rosen y Seama Koochi-Fayegh. «The prospects for hydrogen as an energy carrier: an overview of hydrogen energy and hydrogen energy systems». En: *Energy, Ecology and Environment* 1.1 (2016), págs. 10-29.
- [7] Umair Yaqub Qazi. «Future of Hydrogen as an Alternative Fuel for Next-Generation Industrial Applications; Challenges and Expected Opportunities». En: *Energies* 15.13 (2022), págs. 4741.
- [8] T. Q. Hua y col. «Technical assessment of compressed hydrogen storage tank systems for automotive applications». En: *International Journal of Hydrogen Energy* 36.4 (2011), págs. 3037.
- [9] Zhan Liu y Yanzhong Li. «Thermal physical performance in liquid hydrogen tank under constant wall temperature». En: *Renewable energy* 130 (2019), págs. 601-612.
- [10] Seul-Yi Lee y col. «Recent Progress Using Solid-State Materials for Hydrogen Storage: A Short Review». En: *Processes* 10.2 (2022), págs. 304.
- [11] Zhijie Chen y col. «Porous materials for hydrogen storage». En: *Chem* (2022).
- [12] I. A. Hassan y col. «Hydrogen storage technologies for stationary and mobile applications: Review, analysis and perspectives». En: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 149 (2021), págs. 111311.
- [13] *DOE Technical Targets for Onboard Hydrogen Storage for Light-Duty Vehicles | Department of Energy*. URL: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-onboard-hydrogen-storage-light-duty-vehicles> (visitado 24-08-2020).
- [14] Wojciech Grochala y Peter P. Edwards. «Thermal decomposition of the non-interstitial hydrides for the storage and production of hydrogen». En: *Chemical reviews* 104.3 (2004), págs. 1283-1316.
- [15] N. A. Sazelee y M. Ismail. «Recent advances in catalyst-enhanced LiAlH₄ for solid-state hydrogen storage: A review». En: *International Journal of Hydrogen Energy* (2021).
- [16] C. Li y col. «Research progress in LiBH₄ for hydrogen storage: a review». En: *International Journal of Hydrogen Energy* 36.22 (2011), págs. 14512-14526.
- [17] Yuchen Liu, Djafar Chabane y Omar Elkedim. «Intermetallic compounds synthesized by mechanical alloying for solid-state hydrogen storage: a review». En: *Energies* 14.18 (2021), págs. 5758.
- [18] N. A. Ali, N. A. Sazelee y M. Ismail. «An overview of reactive hydride composite (RHC) for solid-state hydrogen storage materials». En: *International Journal of Hydrogen Energy* 46.62 (2021), págs. 31674-31698.
- [19] Karina Suárez-Alcántara, Juan Rogelio Tena-García y Ricardo Guerrero-Ortiz. «Alanates, a Comprehensive Review». En: *Materials* 12.17 (2019), págs. 2724.
- [20] Karina Suárez-Alcántara y Juan Rogelio Tena García. «Metal Borohydrides beyond Groups I and II: A Review». En: *Materials* 14.10 (2021), págs. 2561.
- [21] J. O. Abe y col. «Hydrogen energy, economy and storage: review and recommendation». En: *International Journal of Hydrogen Energy* 44.29 (2019), págs. 15072-15086.
- [22] *Lower and Higher Heating Values of Fuels | Hydrogen Tools*. URL: <https://h2tools.org/hyarc/calculator-tools/lower-and-higher-heating-values-fuels> (visitado 18-08-2020).
- [23] Mohamed Becherif y col. «Hydrogen energy storage: new techno-economic emergence solution analysis». En: *Energy Procedia* 74 (2015), págs. 371-380.

- [24] U.S. Department of Energy. *Hydrogen Storage*. 2017. URL: <https://www.energy.gov/sites/prod/files/2017/03/f34/fcto-h2-storage-fact-sheet.pdf> (visitado 01-03-2021).
- [25] *Physical Hydrogen Storage | Department of Energy*. Status and Targets for Gravimetric Density, Volumetric Density, and Cost. URL: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/physical-hydrogen-storage> (visitado 24-08-2020).
- [26] Katsuhiko H. *Handbook of hydrogen storage: new materials for future energy storage*. J. Wiley & Sons, 2010.
- [27] Andreas Züttel. «Materials for hydrogen storage». En: *Materials today* 6.9 (2003), págs. 24-33.
- [28] *Materials-Based Hydrogen Storage | Department of Energy*. URL: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/materials-based-hydrogen-storage> (visitado 24-08-2020).
- [29] Emmanuel Boateng y Aicheng Chen. «Recent advances in nanomaterial-based solid-state hydrogen storage». En: *Materials Today Advances* 6 (2020), pág. 100022.
- [30] Tatiana Lilia Avalos Rendón y Fabio Felipe Chalé Lara. *ADSORCIÓN DE MOLÉCULAS EN SUPERFICIES*. URL: https://www.cnyunam.mx/~wencil/Cursos/Fenomenos%20de%20superficies/ADSORCION_Tatiana.pdf (visitado 01-03-2021).
- [31] Jianwei Ren y col. «Current research trends and perspectives on materials-based hydrogen storage solutions: A critical review». En: *International Journal of Hydrogen Energy* 42.1 (2017), págs. 289-311. ISSN: 0360-3199. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.195>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319916335285>.
- [32] Ali Salehabadi y col. *Energy, Society and the Environment: Solid-State Hydrogen Storage Materials*. Springer Nature, 2020, págs. 41-62.
- [33] Louis Schlapbach y Andreas Züttel. «Hydrogen-storage materials for mobile applications». En: *Materials for sustainable energy: a collection of peer-reviewed research and review articles from nature publishing group*. World Scientific, 2001, págs. 265-270.
- [34] Saba Niaz, Taniya Manzoor y Altaf Hussain Pandith. «Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives». En: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 50 (2015), págs. 457-469.
- [35] R. K. Ahluwalia y J. K. Peng. «Dynamics of cryogenic hydrogen storage in insulated pressure vessels for automotive applications». En: *International journal of hydrogen energy* 33.17 (2008), págs. 4622-4633.
- [36] Etienne Rivard, Michel Trudeau y Karim Zaghbi. «Hydrogen storage for mobility: a review». En: *Materials* 12.12 (2019), pág. 1973.
- [37] Cevahir Tarhan y Mehmet Ali Çil. «A study on hydrogen, the clean energy of the future: Hydrogen storage methods». En: *Journal of Energy Storage* 40 (2021), pág. 102676.
- [38] Muhammad R. Usman. «Hydrogen storage methods: Review and current status». En: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 167 (2022), pág. 112743.
- [39] Jun Yang y col. «High capacity hydrogen storage materials: attributes for automotive applications and techniques for materials discovery». En: *Chemical Society Reviews* 39.2 (2010), págs. 656-675.
- [40] A. C. Switendick. *Bandstructure calculations for metal hydrogen systems*. Inf. téc. Sandia Labs., Albuquerque, NM (USA), 1979.
- [41] Agusti Lledos y col. «Ab initio Study of the coordination modes of tetrahydroborato ligands: The high-spin complex bis (phosphine) tris (tetrahydroborato) vanadium». En: *Inorganic Chemistry* 30.23 (1991), págs. 4440-4445.
- [42] C. Wolverton, V. Ozoliņš y M. Asta. «Hydrogen in aluminum: First-principles calculations of structure and thermodynamics». En: *Physical Review B* 69.14 (2004). Basado en la estructura del AlH_3 y asumiendo una densidad de materiales igual a la densidad del monocristal (148 g H_2/L), pág. 144109.
- [43] J-Ph. Soulié y col. «Lithium boro-hydride LiBH_4 : I. Crystal structure». En: *Journal of alloys and compounds* 346.1-2 (2002). Basado en la estructura del LiBH_4 y asumiendo una densidad de materiales igual a la densidad del monocristal (120 g H_2/L), págs. 200-205.
- [44] Kranthi Kumar Gangu y col. «Characteristics of MOF, MWCNT and graphene containing materials for hydrogen storage: A review». En: *Journal of energy chemistry* 30 (2019), págs. 132-144.
- [45] C. Liu y col. «Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature». En: *Science* 286.5442 (1999), págs. 1127-1129.
- [46] Y. Ye y col. «Hydrogen adsorption and cohesive energy of single-walled carbon nanotubes». En: *Applied physics letters* 74.16 (1999), págs. 2307-2309.

Referencias

- [47] Ali Salehabadi, Masoud Salavati-Niasari y Maryam Ghiyasiyan-Arani. «Self-assembly of hydrogen storage materials based multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) and $\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (DFO) nanoparticles». En: *Journal of Alloys and Compounds* 745 (2018), págs. 789-797.
- [48] Meijia Liu y col. «Novel 1D carbon nanotubes uniformly wrapped nanoscale MgH_2 for efficient hydrogen storage cycling performances with extreme high gravimetric and volumetric capacities». En: *Nano Energy* 61 (2019), págs. 540-549.
- [49] Hamid Ghorbani Shiraz y Omid Tavakoli. «Investigation of graphene-based systems for hydrogen storage». En: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 74 (2017), págs. 104-109.
- [50] Valentina Tozzini y Vittorio Pellegrini. «Prospects for hydrogen storage in graphene». En: *Physical Chemistry Chemical Physics* 15.1 (2013), págs. 80-89.
- [51] Chunyu Zhou y Jerzy A. Szipuniar. «Hydrogen storage performance in Pd/graphene nanocomposites». En: *ACS applied materials & interfaces* 8.39 (2016), págs. 25933-25940.
- [52] Zeynel Ozturk, Cengiz Baykasoglu y Mesut Kirca. «Sandwiched graphene-fullerene composite: A novel 3-D nanostructured material for hydrogen storage». En: *International Journal of Hydrogen Energy* 41.15 (2016), págs. 6403-6411.
- [53] Lan Bi y col. «Graphene pillared with hybrid fullerene and nanotube as a novel 3D framework for hydrogen storage: A DFT and GCMC study». En: *International Journal of Hydrogen Energy* 45.35 (2020), págs. 17637-17648.
- [54] Olga V. Pupysheva, Amir A. Farajian y Boris I. Yakobson. «Fullerene nanocage capacity for hydrogen storage». En: *Nano Letters* 8.3 (2008), págs. 767-774.
- [55] Alauddin Ahmed y col. «Balancing gravimetric and volumetric hydrogen density in MOFs». En: *Energy & Environmental Science* 10.11 (2017), págs. 2459-2471.
- [56] Steven S. Kaye y col. «Impact of preparation and handling on the hydrogen storage properties of Zn_4O (1,4-benzenedicarboxylate)₃ (MOF-5)». En: *Journal of the American Chemical Society* 129.46 (2007), págs. 14176-14177.
- [57] Diego A Gómez-Gualdrón y col. «Evaluating topologically diverse metal-organic frameworks for cryo-adsorbed hydrogen storage». En: *Energy & Environmental Science* 9.10 (2016), págs. 3279-3289.
- [58] Abdennour Bourane y col. «An overview of organic liquid phase hydrogen carriers». En: *International Journal of Hydrogen Energy* 41.48 (2016), págs. 23075-23091.
- [59] Qi-Long Zhu y Qiang Xu. «Liquid organic and inorganic chemical hydrides for high-capacity hydrogen storage». En: *Energy & Environmental Science* 8.2 (2015), págs. 478-512.
- [60] Rajesh B. Biniwale y col. «Chemical hydrides: a solution to high capacity hydrogen storage and supply». En: *International Journal of Hydrogen Energy* 33.1 (2008), págs. 360-365.
- [61] Meicheng Wen y col. «PdAg nanoparticles within core-shell structured zeolitic imidazolate framework as a dual catalyst for formic acid-based hydrogen storage/production». En: *Scientific reports* 9.1 (2019), págs. 1-10.
- [62] Umit B. Demirci. «Ammonia borane, a material with exceptional properties for chemical hydrogen storage». En: *International Journal of hydrogen energy* 42.15 (2017), págs. 9978-10013.
- [63] Billur Sakintuna, Farida Lamari-Darkrim y Michael Hirscher. «Metal hydride materials for solid hydrogen storage: a review». En: *International Journal of Hydrogen Energy* 32.9 (2007), págs. 1121-1140.
- [64] A. Zaluska, L. Zaluski y J. O. Ström-Olsen. «Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage». En: *Journal of Alloys and Compounds* 288.1-2 (1999), págs. 217-225.
- [65] T. Sadhasivam y col. «Dimensional effects of nanostructured Mg/ MgH_2 for hydrogen storage applications: a review». En: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 72 (2017), págs. 523-534.
- [66] Oliver Friedrichs y col. « Nb_2O_5 “pathway effect” on hydrogen sorption in Mg». En: *The Journal of Physical Chemistry B* 110.15 (2006), págs. 7845-7850.
- [67] Nobuko Hanada, Takayuki Ichikawa e Hironobu Fujii. «Catalytic effect of nanoparticle 3d-transition metals on hydrogen storage properties in magnesium hydride MgH_2 prepared by mechanical milling». En: *The Journal of Physical Chemistry B* 109.15 (2005), págs. 7188-7194.
- [68] M. S. Yahya y M. Ismail. «Synergistic catalytic effect of SrTiO_3 and Ni on the hydrogen storage properties of MgH_2 ». En: *International Journal of Hydrogen Energy* 43.12 (2018), págs. 6244-6255.
- [69] Ulrike Bösenberg y col. «Hydrogen sorption properties of MgH_2 - LiBH_4 composites». En: *Acta Materialia* 55.11 (2007), págs. 3951-3958.

- [70] Sophida Thiangviriyaya y Rapee Utke. «Improvement of dehydrogenation kinetics of $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ composite by doping with activated carbon nanofibers». En: *International Journal of Hydrogen Energy* 41.4 (2016), págs. 2797-2806.
- [71] ANGEL FRANCISCO PALACIOS LAZCANO. «Aleaciones base Mg para el almacenamiento de hidrógeno producidas por aleado mecánico». Tesis doct. 2011.
- [72] G. K. Sujan y col. «An overview on TiFe intermetallic for solid-state hydrogen storage: microstructure, hydrogenation and fabrication processes». En: *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* (2019), págs. 1-18.
- [73] Toshifumi Hongo y col. «Significance of grain boundaries and stacking faults on hydrogen storage properties of Mg_2Ni intermetallics processed by high-pressure torsion». En: *Acta Materialia* 92 (2015), págs. 46-54.
- [74] Ulrich Ulmer y col. «Study of the structural, thermodynamic and cyclic effects of vanadium and titanium substitution in laves-phase AB_2 hydrogen storage alloys». En: *International Journal of Hydrogen Energy* 42.31 (2017), págs. 20103-20110.
- [75] Sanjay Kumar y col. «Hydrogen absorption kinetics in powdered V + 80 wt. % LaNi_5 composite». En: *Journal of alloys and compounds* 580 (2013), S179-S182.
- [76] C. Milanese y col. «Complex hydrides for energy storage». En: *International Journal of Hydrogen Energy* 44.15 (2019), págs. 7860-7874.
- [77] *Aluminium hydride* / Sigma-Aldrich. URL: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?term=aluminium+hydride%7B%5C%7Dinterface=All%7B%5C%7DDN=0%7B%5C%7Dmode=match%20partialmax%7B%5C%7Dlang=es%7B%5C%7Dregion=MX%7B%5C%7Dfocus=product> (visitado 10-09-2020).
- [78] Shin-ichi Orimo y col. «Complex hydrides for hydrogen storage». En: *Chemical Reviews* 107.10 (2007), págs. 4111-4132.
- [79] Andreas Borgschulte y col. «Mobility and dynamics in the complex hydrides LiAlH_4 and LiBH_4 ». En: *Faraday Discussions* 151 (2011), págs. 213-230.
- [80] B. C. Hauback, H. W. Brinks y H. Fjellvåg. «Accurate structure of LiAlD_4 studied by combined powder neutron and X-ray diffraction». En: *Journal of alloys and compounds* 346.1-2 (2002), págs. 184-189.
- [81] O. M. Løvvik y col. «Crystal structure and thermodynamic stability of the lithium alanates LiAlH_4 and Li_3AlH_6 ». En: *Physical Review B* 69.13 (2004), pág. 134117.
- [82] Mark Paskevicius y col. «Metal borohydrides and derivatives—synthesis, structure and properties». En: *Chemical Society Reviews* 46.5 (2017), págs. 1565-1634.
- [83] *Borohydride* / Sigma-Aldrich. URL: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?term=borohydride%7B%5C%7Dinterface=All%7B%5C%7DDN=0%7B%5C%7Dmode=match%20partialmax%7B%5C%7Dlang=es%7B%5C%7Dregion=MX%7B%5C%7Dfocus=product> (visitado 14-09-2020).
- [84] Philippe Mauron y col. «Stability and reversibility of LiBH_4 ». En: *The Journal of Physical Chemistry B* 112.3 (2008), págs. 906-910.
- [85] A Züttel y col. «Hydrogen storage properties of LiBH_4 ». En: *Journal of Alloys and Compounds* 356 (2003), págs. 515-520.
- [86] Xiangfeng Liu y col. «Systematic pore-size effects of nanoconfinement of LiBH_4 : elimination of diborane release and tunable behavior for hydrogen storage applications». En: *Chemistry of Materials* 23.5 (2011), págs. 1331-1336.
- [87] D. S. Stasinevich y G. A. Egorenko. «Thermographic investigation of alkali metal and magnesium tetrahydroborates at pressures up to 10 atm». En: *Russ. J. Inorg. Chem* 13 (1968), págs. 341-343.
- [88] Jae-Hyuk Her y col. «Crystal structure of $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$: a possible intermediate species in the decomposition of LiBH_4 ». En: *Inorganic chemistry* 47.21 (2008), págs. 9757-9759.
- [89] Hui Wu y col. «Structural behavior of $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ ». En: *The Journal of Physical Chemistry C* 119.12 (2015), págs. 6481-6487.
- [90] O. Friedrichs y col. «Role of $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ for the Formation and Decomposition of LiBH_4 ». En: *Chemistry of Materials* 22.10 (2010), págs. 3265-3268.
- [91] Mark P. Pitt y col. «Thermal stability of $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ and its role in the decomposition of LiBH_4 ». En: *Journal of the American Chemical Society* 135.18 (2013), págs. 6930-6941.
- [92] Payam Javadian y col. «Hydrogen storage properties of nanoconfined $\text{LiBH}_4\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$ ». En: *Nano Energy* 11 (2015), págs. 96-103.
- [93] Weitong Cai y col. «Correlation between structural stability of LiBH_4 and cation electronegativity in metal borides: an experimental insight for catalyst design». En: *Dalton Transactions* 47.14 (2018), págs. 4987-4993.

Referencias

- [94] A. M. Racu y col. «High-resolution Raman spectroscopy study of phonon modes in LiBH_4 and LiBD_4 ». En: *The Journal of Physical Chemistry A* 112.40 (2008), págs. 9716-9722.
- [95] A. E. Finholt, A. C. Bond Jr. y H. I. Schlesinger. «Lithium aluminum hydride, aluminum hydride and lithium gallium hydride, and some of their applications in organic and inorganic chemistry». En: *Journal of the American Chemical Society* 69.5 (1947), págs. 1199-1203.
- [96] H. I. Schlesinger y Herbert C. Brown. «Metallo borohydrides. III. Lithium borohydride». En: *Journal of the American Chemical Society* 62.12 (1940), págs. 3429-3435.
- [97] Line H. Rude y col. «Tailoring properties of borohydrides for hydrogen storage: A review». En: *physica status solidi (a)* 208.8 (2011), págs. 1754-1773.
- [98] Yongfeng Liu y col. «Tailoring thermodynamics and kinetics for hydrogen storage in complex hydrides towards applications». En: *The Chemical Record* 16.1 (2016), págs. 189-204.
- [99] André Pommerin y col. «Direct synthesis of pure complex aluminium hydrides by cryomilling». En: *Scripta Materialia* 62.8 (2010), págs. 576-578.
- [100] J. R. Tena Garcia, R. D. Poiré de la Cruz y K. Suárez Alcántara. «On the dehydrogenation of LiAlH_4 enhanced by Ti salts and cryogenic ball-milling». En: *International Journal of Hydrogen Energy* 45.38 (2020), págs. 19431-19439.
- [101] Jianwei Ren y col. «Current research trends and perspectives on materials-based hydrogen storage solutions: a critical review». En: *International Journal of Hydrogen Energy* 42.1 (2017), págs. 289-311.
- [102] John J. Vajo y col. «Thermodynamic destabilization and reaction kinetics in light metal hydride systems». En: *Journal of Alloys and Compounds* 446 (2007), págs. 409-414.
- [103] Luis M. Caballero Suarez. *Introducción a la catálisis heterogénea*. Univ. Nacional de Colombia, 2002.
- [104] Si Zhou y col. «Effects of REF_3 (RE= Y, La, Ce) additives on dehydrogenation properties of LiAlH_4 ». En: *International Journal of Hydrogen Energy* 39.22 (2014), págs. 11642-11650.
- [105] Xiangfeng Liu y col. «Ti-doped LiAlH_4 for hydrogen storage: synthesis, catalyst loading and cycling performance». En: *Journal of the American Chemical Society* 133.39 (2011), págs. 15593-15597.
- [106] Zheng Xueping y col. «Effect of catalyst LaCl_3 on hydrogen storage properties of lithium alanate (LiAlH_4)». En: *International Journal of Hydrogen Energy* 32.18 (2007), págs. 4957-4960.
- [107] Jiaxing Cai y col. «Dehydrogenation characteristics of LiAlH_4 improved by in-situ formed catalysts». En: *Journal of energy chemistry* 25.5 (2016), págs. 868-873.
- [108] Thi-Thu Le y col. «Design of a nanometric AlTi additive for MgB_2 -based reactive hydride composites with superior kinetic properties». En: *The Journal of Physical Chemistry C* 122.14 (2018), págs. 7642-7655.
- [109] Mark Paskevicius y col. «Eutectic melting in metal borohydrides». En: *Physical Chemistry Chemical Physics* 15.45 (2013), págs. 19774-19789.
- [110] Julián Puzskiel y col. «Tuning LiBH_4 for hydrogen storage: Destabilization, additive, and nanoconfinement approaches». En: *Molecules* 25.1 (2020), pág. 163.
- [111] S. Doppiu, L. Schultz y O. Gutfleisch. «In situ pressure and temperature monitoring during the conversion of Mg into MgH_2 by high-pressure reactive ball milling». En: *Journal of alloys and compounds* 427.1-2 (2007), págs. 204-208.
- [112] Jaques Huot y col. «Mechanochemical synthesis of hydrogen storage materials». En: *Progress in Materials Science* 58.1 (2013), págs. 30-75.
- [113] A. Remhof y col. «Towards room temperature, direct, solvent free synthesis of tetraborohydrides». En: *Journal of Physics: Conference Series*. Vol. 340. 1. IOP Publishing, 2012, pág. 012111.
- [114] K. Miwa y col. «First-principles study on copper-substituted lithium borohydride ($\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{BH}_4$)». En: *Journal of alloys and compounds* 404 (2005), págs. 140-143.
- [115] Yuko Nakamori y col. «Correlation between thermodynamical stabilities of metal borohydrides and cation electronegativities: First-principles calculations and experiments». En: *Physical Review B* 74.4 (2006), pág. 045126.
- [116] Egon Wiberg y Rafael Usón. «Zur Kenntnis eines Titan-aluminium-wasserstoffs $\text{Ti}(\text{AlH}_4)_4$ ». En: *Zeitschrift für Naturforschung B* 6.7 (1951), págs. 392-393.
- [117] M. E. Kost y A. L. Golovanova. «Interaction of titanium and iron halides with lithium aluminum hydride in diethyl ether». En: *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science* 24.5 (1975), págs. 905-907.
- [118] Muhammad Ramzan y Rajeev Ahuja. « $\text{M}_{N+1}\text{AX}_N$ (M= Ti, A= Al, X= H) phase class materials with hydrogen: Ti_4AlH_3 and Ti_3AlH_2 ». En: *Applied Physics Letters* 96.26 (2010), pág. 261906.

- [119] A. J. Maeland y col. «The structures of hydride phases in the $\text{Ti}_3\text{Al}/\text{H}$ system». En: *International journal of hydrogen energy* 24.2-3 (1999), págs. 163-168.
- [120] O. P. Charkin. «Theoretical Study of Metal Tetrahydroborates and Alanates $\text{L}(\text{MH}_4)_3$, $\text{HL}(\text{MH}_4)_2$, and $\text{H}_2\text{L}(\text{MH}_4)$ ($\text{L} = \text{Be, Mg, Al, Sc, Ti, V, Zn}$; $\text{M} = \text{B, Al}$)». En: *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 53.12 (2008), págs. 1910-1919.
- [121] W. E. Reid Jr, J. M. Bish y Abner Brenner. «Electrodeposition of metals from organic solutions: III. Preparation and electrolysis of titanium and zirconium compounds in nonaqueous media». En: *Journal of the Electrochemical Society* 104.1 (1957), pág. 21.
- [122] Albert Epshteyn y col. «Surface passivated air and moisture stable mixed zirconium aluminum metal-hydride nanoparticles». En: *MRS Online Proceedings Library (OPL)* 1056 (2007).
- [123] E. Matsubara y col. «X-Ray diffraction study of amorphous Zr_3InH_4 and Zr_3AlH_4 alloys produced by hydrogen-induced amorphization method». En: *Journal of materials science letters* 9.9 (1990), págs. 1017-1019.
- [124] Hubert Neumaier, Dieter Büchel y Günther Ziegelmaier. «Über die Umsetzung von Eisen (III)-chlorid mit Lithiumalanat bei tiefen Temperaturen». En: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 345.1-2 (1966), págs. 46-52.
- [125] George W. Schaeffer, John S. Roscoe y Albert C. Stewart. «The Reduction of Iron (III) Chloride with Lithium Aluminohydride and Lithium Borohydride: Iron (II) Borohydride¹». En: *Journal of the American Chemical Society* 78.4 (1956), págs. 729-733.
- [126] K. Yu Zhizhin y col. «Hydride compounds of zinc». En: *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 59.14 (2014), págs. 1665-1678.
- [127] H. R. Hoekstra y J. Jo Katz. «The preparation and properties of the group IV-B metal borohydrides». En: *Journal of the American Chemical Society* 71.7 (1949), págs. 2488-2492.
- [128] Z. Z. Fang y col. «In situ formation and rapid decomposition of $\text{Ti}(\text{BH}_4)_3$ by mechanical milling LiBH_4 with TiF_3 ». En: *Applied physics letters* 94.4 (2009), pág. 044104.
- [129] Elsa Callini y col. «The role of Ti in alanates and borohydrides: catalysis and metathesis». En: *The Journal of Physical Chemistry C* 118.1 (2014), págs. 77-84.
- [130] Arne Haaland y col. «Molecular structures of two metal tetrakis (tetrahydroborates), $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ and $\text{U}(\text{BH}_4)_4$: Equilibrium conformations and barriers to internal rotation of the triply bridging BH_4 groups». En: *Inorganic chemistry* 41.25 (2002), págs. 6646-6655.
- [131] Line H. Rude y col. «Synthesis and structural investigation of $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ ». En: *The Journal of Physical Chemistry C* 116.38 (2012), págs. 20239-20245.
- [132] Cheng-Hsien Yang, Wen-Ta Tsai y Jeng-Kuei Chang. «Hydrogen desorption behavior of vanadium borohydride synthesized by modified mechano-chemical process». En: *International Journal of Hydrogen Energy* 36.8 (2011), págs. 4993-4999.
- [133] Jens Strabo Hummelshøj y col. «Density functional theory based screening of ternary alkali-transition metal borohydrides: A computational material design project». En: *The Journal of chemical physics* 131.1 (2009), pág. 014101.
- [134] R. A. Varin y A. Bidabadi. «Rapid ambient temperature hydrogen generation from the solid state Li-B-Fe-H system by mechano-chemical activation synthesis». En: *Journal of Power Sources* 284 (2015), págs. 554-565.
- [135] Egon Wiberg y Walter Henle. «Zur Kenntnis eines ätherlöslichen Zink-bor-wasser-stoffs $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ ». En: *Zeitschrift für Naturforschung B* 7.9-10 (1952), págs. 579-580.
- [136] Tran Doan Huan y col. «Low-energy structures of zinc borohydride $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ ». En: *Physical Review B* 86.22 (2012), pág. 224110.
- [137] Eun Jeon y YoungWhan Cho. «Mechanochemical synthesis and thermal decomposition of zinc borohydride». En: *Journal of alloys and compounds* 422.1-2 (2006), págs. 273-275.
- [138] Oliver Friedrichs y col. «Low-Temperature Synthesis of LiBH_4 by Gas-Solid Reaction». En: *Chemistry—A European Journal* 15.22 (2009), págs. 5531-5534.
- [139] Dorthe Bomholdt Ravnsbæk y col. «Structural studies of lithium zinc borohydride by neutron powder diffraction, Raman and NMR spectroscopy». En: *Journal of alloys and compounds* 509 (2011), S698-S704.
- [140] Yongli Wang, Yongsheng Zhang y C Wolverton. «First-principles studies of phase stability and crystal structures in Li-Zn mixed-metal borohydrides». En: *Physical Review B* 88.2 (2013), pág. 024119.
- [141] Dorthe Ravnsbæk y col. «A Series of Mixed-Metal Borohydrides». En: *Angewandte Chemie International Edition* 48.36 (2009), págs. 6659-6663.

Referencias

- [142] Je-Wook Jang y col. «Thermodynamic calculation of $\text{LiH} \longleftrightarrow \text{Li}_3\text{AlH}_6 \longleftrightarrow \text{LiAlH}_4$ reactions». En: *Journal of alloys and compounds* 420.1-2 (2006), págs. 286-290.
- [143] Sami-ullah Rather y col. «Thermal decomposition of LiAlH_4 chemically mixed with Lithium amide and transition metal chlorides». En: *International Journal of Hydrogen Energy* 34.21 (2009), págs. 8937-8943.
- [144] Mirna Resan y col. «Effects of various catalysts on hydrogen release and uptake characteristics of LiAlH_4 ». En: *International Journal of Hydrogen Energy* 30.13-14 (2005), págs. 1413-1416.
- [145] R. A. Varin y L. Zbroniec. «Fast and slow dehydrogenation of ball milled lithium alanate (LiAlH_4) catalyzed with manganese chloride (MnCl_2) as compared to nanometric nickel catalyst». En: *Journal of alloys and compounds* 509 (2011), S736-S739.
- [146] Jameel Khan e I. P. Jain. «Chloride catalytic effect on hydrogen desorption in NaAlH_4 ». En: *International Journal of Hydrogen Energy* 41.19 (2016), págs. 8271-8276.
- [147] N. A. Ali y M. Ismail. «Modification of NaAlH_4 properties using catalysts for solid-state hydrogen storage: A review». En: *International Journal of Hydrogen Energy* 46.1 (2021), págs. 766-782.
- [148] Juan Luis Carrillo-Bucio y col. «Low-cost Sieverts-type apparatus for the study of hydriding/dehydriding reactions». En: *HardwareX* 4 (2018), e00036.
- [149] Shu-Sheng Liu y col. «Improved reversible hydrogen storage of LiAlH_4 by nano-sized TiH_2 ». En: *International Journal of Hydrogen Energy* 38.6 (2013), págs. 2770-2777.
- [150] Shu-Sheng Liu y col. «Effect of ball milling time on the hydrogen storage properties of TiF_3 -doped LiAlH_4 ». En: *International Journal of Hydrogen Energy* 34.19 (2009), págs. 8079-8085.
- [151] C. M. Andrei y col. «Electron-microscopy studies of NaAlH_4 with TiF_3 additive: hydrogen-cycling effects». En: *Applied Physics A* 80.4 (2005), págs. 709-715.
- [152] Jianfeng Mao y col. «Enhanced hydrogen storage performance of LiAlH_4 - MgH_2 - TiF_3 composite». En: *International Journal of Hydrogen Energy* 36.9 (2011), págs. 5369-5374.
- [153] Ping Wang, Xiang Dong Kang y Hui Ming Cheng. «Improved Hydrogen Storage of TiF_3 -Doped NaAlH_4 ». En: *ChemPhysChem* 6.12 (2005), págs. 2488-2491.
- [154] Lei Zang y col. «Improved hydrogen storage properties of LiAlH_4 by mechanical milling with TiF_3 ». En: *Journal of Alloys and Compounds* 647 (2015), págs. 756-762.
- [155] P. Norby y A. Norlund Christensen. «Preparation and structure of Al_3Ti ». En: *Acta Chem. Scand. A* 40 (1986), págs. 157-159.
- [156] S. S. Nayak, S. K. Pabi y B. S. Murty. «Al-(L_{12}) Al_3Ti nanocomposites prepared by mechanical alloying: Synthesis and mechanical properties». En: *Journal of Alloys and Compounds* 492.1-2 (2010), págs. 128-133.
- [157] S. Srinivasan, S. R. Chen y R. B. Schwarz. «Synthesis of Al/ Al_3Ti two-phase alloys by mechanical alloying». En: *High Temperature Aluminides and Intermetallics*. Elsevier, 1992, págs. 691-695.
- [158] F. Zhang y col. «Grain growth and recrystallization of nanocrystalline Al_3Ti prepared by mechanical alloying». En: *Journal of materials science* 38.3 (2003), págs. 613-619.
- [159] V. P. Balema y col. «Titanium catalyzed solid-state transformations in LiAlH_4 during high-energy ball-milling». En: *Journal of alloys and compounds* 329.1-2 (2001), págs. 108-114.
- [160] Petr Urban y col. «Amorphous Al-Ti powders prepared by mechanical alloying and consolidated by electrical resistance sintering». En: *Metals* 9.11 (2019), pág. 1140.
- [161] Xin Zhang y col. «Remarkably improved hydrogen storage properties of nanocrystalline TiO_2 -modified NaAlH_4 and evolution of Ti-containing species during dehydrogenation/hydrogenation». En: *Nano Research* 8.2 (2015), págs. 533-545.
- [162] Robert A. Lewis. *Hawley's condensed chemical dictionary*. John Wiley & Sons, 2016, pág. 1346.
- [163] Jie Fu y col. «Comparative study on the dehydrogenation properties of TiCl_4 -doped LiAlH_4 using different doping techniques». En: *International Journal of Hydrogen Energy* 37.18 (2012), págs. 13387-13392.
- [164] Jie Fu y col. «Dehydrogenation properties of doped LiAlH_4 compacts for hydrogen generator applications». En: *International journal of hydrogen energy* 39.29 (2014), págs. 16362-16371.
- [165] N. J. Hawkins y D. R. Carpenter. «Force constants, infrared spectrum, and thermodynamic properties of TiCl_4 ». En: *The Journal of Chemical Physics* 23.9 (1955), págs. 1700-1702.
- [166] Yindee Suttisawat y col. «Catalytic effect of Zr and Hf on hydrogen desorption/absorption of NaAlH_4 and LiAlH_4 ». En: *International Journal of Hydrogen Energy* 32.9 (2007), págs. 1277-1285.
- [167] Guang-xu LI y col. «Effect of HfCl_4 and ZrCl_4 doping on the hydrogen storage properties of NaAlH_4 and LiAlH_4 ». En: *Journal of Guangxi University (Natural Science Edition)* (2013), pág. 02.

- [168] R. A. Varin y R. Parviz. «The effects of the nanometric interstitial compounds TiC, ZrC and TiN on the mechanical and thermal dehydrogenation and rehydrogenation of the nanocomposite lithium alanate (LiAlH₄) hydride». En: *International Journal of Hydrogen Energy* 39.6 (2014), págs. 2575-2586.
- [169] Rosendo Borjas Nevarez y col. «Zirconium tetrachloride revisited». En: *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry* 74.3 (2018), págs. 307-311.
- [170] Bernt Krebs. «Die Kristallstruktur von Zirkoniumtetrachlorid». En: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 378.3 (1970), págs. 263-272.
- [171] Jie Fu y col. «Improved dehydrogenation properties of lithium alanate (LiAlH₄) doped by low energy grinding». En: *Journal of alloys and compounds* 525 (2012), págs. 73-77.
- [172] Hugh Baker e Hiroaki Okamoto. «ASM Handbook. Vol. 3. Alloy Phase Diagrams». En: *ASM International, Materials Park, Ohio 44073-0002, USA, 1992. 501* (1992), pág. 280.
- [173] Takaharu Onishi y col. «Ir spectra of hydrogen adsorbed on ZrO₂». En: *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 9 (1985), págs. 617-618.
- [174] Ziliang Li y col. «Dehydrogenation improvement of LiAlH₄ catalyzed by Fe₂O₃ and Co₂O₃ nanoparticles». En: *The Journal of Physical Chemistry C* 117.36 (2013), págs. 18343-18352.
- [175] National Institute of Standards y Technology. *Búsqueda de datos de especies por Fórmula Química*. <https://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser/>. 2022. (Visitado 04-05-2022).
- [176] G. V. Kidson y G. D. Miller. «A study of the interdiffusion of aluminum and zirconium». En: *Journal of Nuclear Materials* 12.1 (1964), págs. 61-69.
- [177] Jin-Kuo Ho y Kwang-Lung Lin. «The metastable Al-Zr alloy thin films prepared by alternate sputtering deposition». En: *Journal of applied physics* 75.5 (1994), págs. 2434-2440.
- [178] H. J. Fecht y col. «Metastable phase formation in the Zr-Al binary system induced by mechanical alloying». En: *Journal of Applied Physics* 67.4 (1990), págs. 1744-1748.
- [179] Yoshitsugu Kojima y col. «Hydrogen release of catalyzed lithium aluminum hydride by a mechanochemical reaction». En: *Journal of alloys and compounds* 462.1-2 (2008), págs. 275-278.
- [180] Juan Rogelio Tena-García y col. «LiAlH₄-ZrCl₄ mixtures for hydrogen release at near room temperature». En: *International Journal of Hydrogen Energy* 47.70 (2022), págs. 30234-30247. ISSN: 0360-3199. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.02.028>.
- [181] D. Blanchard y col. «Desorption of LiAlH₄ with Ti-and V-based additives». En: *Materials Science and Engineering: B* 108.1-2 (2004), págs. 54-59.
- [182] J. R. Ares Fernandez y col. «Mechanical and thermal decomposition of LiAlH₄ with metal halides». En: *International journal of hydrogen energy* 32.8 (2007), págs. 1033-1040.
- [183] Carmen M. Andrei y col. «Analytical electron microscopy studies of lithium aluminum hydrides with Ti-and V-based additives». En: *The Journal of Physical Chemistry B* 109.10 (2005), págs. 4350-4356.
- [184] Bonnie Lindahl y col. «A thermodynamic re-assessment of Al-V toward an assessment of the ternary Al-Ti-V system». En: *Calphad* 51 (2015), págs. 75-88.
- [185] C. S. Witharamage, J. Christudasjustus y R. K. Gupta. «The effect of milling time and speed on solid solubility, grain size, and hardness of Al-V alloys». En: *Journal of Materials Engineering and Performance* 30.4 (2021), págs. 3144-3158.
- [186] Kee Do Woo y col. «Fabrication of Al matrix composite reinforced with submicrometer-sized Al₂O₃ particles formed by combustion reaction between HEMM Al and V₂O₅ composite particles during sintering». En: *Metals and Materials International* 16.2 (2010), págs. 213-218.
- [187] K. W. Richter y H. Ipser. «The Al-V phase diagram between 0 and 50 atomic percent vanadium». En: *Zeitschrift für Metallkunde* 91 (2000).
- [188] Zheng Xueping y col. «Effects of Ti and Fe additives on hydrogen release from lithium alanate». En: *Rare Metal Materials and Engineering* 37.3 (2008), págs. 400-403.
- [189] M. W. Davids y col. «Metal hydride hydrogen storage tank for light fuel cell vehicle». En: *International Journal of Hydrogen Energy* 44.55 (2019), págs. 29263-29272.
- [190] Lucas Faccioni Chanchetti y col. «A scientometric review of research in hydrogen storage materials». En: *International Journal of Hydrogen Energy* 45.8 (2020), págs. 5356-5366.
- [191] F. Aliotta y col. «Vibrational dynamics of glassy and molten ZnCl₂». En: *The Journal of Chemical Physics* 75.2 (1981), págs. 613-618.
- [192] G. Maisano y col. «Photon correlation spectroscopy of vitreous ZnCl₂ in the glass transition region». En: *Solid state communications* 57.7 (1986), págs. 509-512.

Referencias

- [193] Tim M. Greene y col. «Matrix infrared spectroscopic and ab initio studies of ZnH_2 , CdH_2 , and related metal hydride species». En: *The Journal of Physical Chemistry* 99.20 (1995), págs. 7925-7934.
- [194] E. Zintl y A. Schneider. «Röntgenanalyse der Lithium-Zink-Legierungen (15. Mitteilung über Metalle und Legierungen)». En: *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* 41.11 (1935), págs. 764-767.
- [195] Marie-Pierre Bichat y col. «Electrochemical lithium insertion in Zn_3P_2 zinc phosphide». En: *Chemistry of materials* 17.26 (2005), págs. 6761-6771.
- [196] Xia He y col. «Cu-Doped Alloy Layer Guiding Uniform Li Deposition on a Li-LLZO Interface under High Current Density». En: *ACS Applied Materials & Interfaces* 13.35 (2021), págs. 42212-42219.
- [197] Yu Liang y col. «Thermodynamic modeling of the Li-Zn system». En: *Journal of alloys and compounds* 455.1-2 (2008), págs. 236-242.
- [198] Volodymyr Pavlyuk y col. « LiZn_{4-x} ($x=0.825$) as a (3+1)-dimensional modulated derivative of hexagonal close packing». En: *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials* 70.2 (2014), págs. 212-217.
- [199] Keyan Li y Dongfeng Xue. «Estimation of electronegativity values of elements in different valence states». En: *The Journal of Physical Chemistry A* 110.39 (2006), págs. 11332-11337.
- [200] Vesselin Dimitrov y Takayuki Komatsu. «Correlation among electronegativity, cation polarizability, optical basicity and single bond strength of simple oxides». En: *Journal of Solid State Chemistry* 196 (2012), págs. 574-578.
- [201] I. D. Brown. «What factors determine cation coordination numbers?». En: *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* 44.6 (1988), págs. 545-553.
- [202] I. D. Brown y A. Skowron. «Electronegativity and Lewis acid strength». En: *Journal of the American Chemical Society* 112.9 (1990), págs. 3401-3403.
- [203] Nurul Amirah Ali y col. «Influence of K_2NbF_7 catalyst on the desorption behavior of LiAlH_4 ». En: *Frontiers in chemistry* 8 (1990), pág. 457.
- [204] Yang Zhou y col. «First principles study of surface properties and oxygen adsorption on the surface of Al_3Ti intermetallic alloys». En: *RSC advances* 9.4 (2019), págs. 1752-1758.
- [205] Ridwan Sakidja, J. H. Perepezko y P. Calhoun. «Synthesis, thermodynamic stability and diffusion mechanism of Al_5Fe_2 -based coatings». En: *Oxidation of metals* 81.1 (2014), págs. 167-177.
- [206] A Dębski y W Gašior. «Calorimetric measurements of the Li-Zn system. Direct reaction method and mixing enthalpy». En: *The Journal of Chemical Thermodynamics* 98 (2016), págs. 111-117.
- [207] G. Mulas, Liliana Schiffrini y Giorgio Cocco. «Impact frequency and energy transfer in milling processes: An experimental approach». En: *Materials Science Forum*. Vol. 225. Aedermannsdorf, Switzerland: Trans Tech Publications, 1984. 1996, págs. 237-242.
- [208] D. Blanchard y col. « LiAlD_4 with VCl_3 additives: Influence of ball-milling energies». En: *Journal of alloys and compounds* 458.1-2 (2008), págs. 467-473.
- [209] M. Magini y A. Iasonna. «Energy transfer in mechanical alloying (overview)». En: *Materials Transactions, JIM* 36.2 (1995), págs. 123-133.
- [210] M. Magini, A. Iasonna y F. Padella. «Ball milling: an experimental support to the energy transfer evaluated by the collision model». En: *Scripta Materialia* 34.1 (1996), págs. 13-19.
- [211] A. I. Gusev y A. S. Kurlov. «Production of nanocrystalline powders by high-energy ball milling: model and experiment». En: *Nanotechnology* 19.26 (2008), pág. 265302.
- [212] J.R. Tena-García, M. Osorio-García y K. Suárez-Alcántara. « $\text{LiBH}_4\text{-VCl}_3$ and $\text{LiAlH}_4\text{-VCl}_3$ mixtures prepared in soft milling conditions for hydrogen release at low temperature». En: *International Journal of Hydrogen Energy* 47.65 (2022), págs. 28046-28060.
- [213] R. Pool. «Pump up the gas [hydrogen storage for transport applications]». En: *Power Engineer* 19.1 (2005), págs. 18-21.
- [214] Leo Shaw y col. «Analysis of H_2 storage needs for early market “man-portable” fuel cell applications». En: *International Journal of Hydrogen Energy* 38.6 (2013), págs. 2810-2823.
- [215] Paloma Ferreira-Aparicio. «10 - Technology indicators of portable power based on hydrogen-fed fuel cells». En: *Portable Hydrogen Energy Systems*. Ed. por Paloma Ferreira-Aparicio y Antonio M. Chaparro. Academic Press, 2018, págs. 175-192.

- [216] Tasnim Basmaji y col. «Hydrogen-Based PEM Fuel Cells for Low-Cost Sustainable Powering of IoT Systems». En: *2021 International Conference on Decision Aid Sciences and Application (DASA)*. IEEE. 2021, págs. 436-440.
- [217] Dmytro Korablov y col. «Investigation of $\text{MBH}_4\text{-VCl}_2$, M= Li, Na or K». En: *international journal of hydrogen energy* 38.20 (2013), págs. 8376-8383.
- [218] Isabel Llamas-Jansa y col. «Mechano-chemical reactions in $\text{LiBH}_4\text{+VCl}_n$ (n= 2 and 3) mixtures». En: *Journal of alloys and compounds* 509 (2011), S684-S687.
- [219] Y. Nakamori y col. «Thermodynamical stabilities of metal-borohydrides». En: *Journal of Alloys and Compounds* 446 (2007), págs. 296-300.
- [220] Ingmar Swart y col. « H_2 adsorption on 3d transition metal clusters: a combined infrared spectroscopy and density functional study». En: *The Journal of Physical Chemistry A* 112.6 (2008), págs. 1139-1149.
- [221] Z. L. Xiao, R. H. Hauge y J. L. Margrave. «Reactions of vanadium and titanium with molecular hydrogen in krypton and argon matrixes at 12 K». En: *The Journal of Physical Chemistry* 95.7 (1991), págs. 2696-2700.
- [222] L. Hanebali y col. «Sur le systeme LiCl-VCl_2 ». En: *Materials Research Bulletin* 16.7 (1981), págs. 887-901.
- [223] C. L. Yeh y H. J. Wang. «Combustion synthesis of vanadium borides». En: *Journal of Alloys and Compounds* 509.7 (2011), págs. 3257-3261.
- [224] Ji Woo Kim y col. «Mechanochemical synthesis and characterization of TiB_2 and VB_2 nanopowders». En: *Materials letters* 62.16 (2008), págs. 2461-2464.
- [225] Yuepeng Pang y col. «Engineering dual-functional VB_2 nanoparticles in MgH_2 for highly efficient hydrogen storage». En: *Composites Communications* 26 (2021), págs. 100781.
- [226] U. Bösenberg y col. «Role of additives in $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ reactive hydride composites for sorption kinetics». En: *Acta Materialia* 58.9 (2010), págs. 3381-3389.
- [227] E. L. Muetterties y col. «Chemistry of Boranes. III. 1 The Infrared and Raman Spectra of $\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ -and Related Anions». En: *Journal of the American Chemical Society* 84.13 (1962), págs. 2506-2508.
- [228] Richard A. Nyquist y Ronald O. Kagel. *Handbook of infrared and raman spectra of inorganic compounds and organic salts: infrared spectra of inorganic compounds*. Vol. 4. Academic press, 2012.
- [229] Wenxuan Zhang y col. «Recent Development of Lithium Borohydride-Based Materials for Hydrogen Storage». En: *Advanced Energy and Sustainability Research* 2.10 (2021), págs. 2100073.
- [230] L. Laversenne. «Synthesis and crystal structure of transition element borohydrides: $\text{M}(\text{BH}_4)_y$, M= Ti, Zr, Hf, Mn, Fe, Cu, Zn, Cd». En: *Hydrogen Storage Materials*. Springer, 2018, págs. 297-299.
- [231] Robert A. Varin y Amirreza Shirani Bidabadi. «Nanostructured, complex hydride systems for hydrogen generation». En: *AIMS Energy* 3.1 (2015), págs. 121-143.
- [232] L. J. Bannenberg y col. «Metal (boro-) hydrides for high energy density storage and relevant emerging technologies». En: *International Journal of Hydrogen Energy* (2020).
- [233] P. Palvadeau y col. «Characterization of LiFeCl_4 and AgFeCl_4 ionic conductors». En: *Solid State Ionics* 6.3 (1982), págs. 231-236.
- [234] R. Kanno y col. «Structure, ionic conductivity, and phase transformation in new polymorphs of the double chloride spinel, Li_2FeCl_4 ». En: *Journal of Solid State Chemistry* 72.2 (1988), págs. 363-375.
- [235] Ryoji Kanno y col. «Ionic Conductivity and Structure of New Double Chloride Li_6FeCl_8 in the LiCl-FeCl_2 System». En: *Chemistry Letters* 16.7 (1987), págs. 1465-1468.
- [236] C. L. Chien y K. M. Unruh. «Comparison of amorphous and crystalline FeB ». En: *Physical Review B* 29.1 (1984), págs. 207.
- [237] Xujian Lyu y col. «Facile chemical synthesis of amorphous FeB alloy nanoparticles and their superior electromagnetic wave absorption performance». En: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 126 (2019), págs. 143-149.
- [238] Lincai Wang y col. «Surface-Activated Amorphous Iron Borides (Fe_xB) as Efficient Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction». En: *Advanced Materials Interfaces* 6.6 (2019), págs. 1801690.
- [239] J. Rivas y col. «Production and characterization of FeB amorphous particles». En: *Journal of magnetism and magnetic materials* 122.1-3 (1993), págs. 1-5.
- [240] J. Huot y col. «Mechanochemistry of metal hydrides: Recent advances». En: *Materials* 12.17 (2019), págs. 2778.
- [241] Radovan Cerny y col. « $\text{AZn}_2(\text{BH}_4)_5$ (A= Li, Na) and $\text{NaZn}(\text{BH}_4)_3$: Structural Studies». En: *The Journal of Physical Chemistry C* 114.44 (2010), págs. 19127-19133.

Referencias

- [242] Tran Doan Huan y col. «Thermodynamic stability of alkali-metal-zinc double-cation borohydrides at low temperatures». En: *Physical Review B* 88.2 (2013), pág. 024108.
- [243] A. Borgschulte y col. «Impurity gas analysis of the decomposition of complex hydrides». En: *The Journal of Physical Chemistry C* 115.34 (2011), págs. 17220-17226.
- [244] Elsa Callini y col. «Diborane release and structure distortion in borohydrides». En: *Dalton Transactions* 42.3 (2013), págs. 719-725.
- [245] Kee-Bum Kim y col. «Pressure-enhanced dehydrogenation reaction of the $\text{LiBH}_4\text{-YH}_3$ composite». En: *Chemical Communications* 47.35 (2011), págs. 9831-9833.
- [246] John J. Vajo, Sky L. Skeith y Florian Mertens. «Reversible storage of hydrogen in destabilized LiBH_4 ». En: *The Journal of Physical Chemistry B* 109.9 (2005), págs. 3719-3722.
- [247] Frederick E. Pinkerton y col. «Phase boundaries and reversibility of $\text{LiBH}_4/\text{MgH}_2$ hydrogen storage material». En: *The Journal of Physical Chemistry C* 111.35 (2007), págs. 12881-12885.
- [248] Tessui Nakagawa y col. «Thermal analysis on the Li-Mg-B-H systems». En: *Journal of Alloys and Compounds* 446 (2007), págs. 306-309.
- [249] Bang Jie Zhang y Bin Hong Liu. «Hydrogen desorption from LiBH_4 destabilized by chlorides of transition metal Fe, Co, and Ni». En: *international journal of hydrogen energy* 35.14 (2010), págs. 7288-7294.
- [250] Jun Yang, Andrea Sudik y Ch. Wolverton. «Destabilizing LiBH_4 with a metal (M= Mg, Al, Ti, V, Cr, or Sc) or metal hydride ($\text{MH}_2 = \text{MgH}_2, \text{TiH}_2, \text{or CaH}_2$)». En: *The Journal of Physical Chemistry C* 111.51 (2007), págs. 19134-19140.
- [251] J. R. Tena-García, A. Casillas-Ramírez y K. Suárez-Alcántara. «Hydrogen release from $\text{LiAlH}_4/\text{FeCl}_2$ and $\text{LiBH}_4/\text{FeCl}_2$ mixtures prepared in cryogenic conditions». En: *International Journal of Hydrogen Energy* 46.79 (2021), págs. 39262-39272.
- [252] K. G. Myakishev y V. V. Volkov. «Mechanochemical synthesis of diborane (6) by the interaction of anhydrous chloride of iron (II), cobalt (II), nickel (II) with tetrahydroborates of alkaline metals». En: *Chem Suste Dev* 14 (2006), págs. 375-378.
- [253] Mahmood Aliofkhaezrai. *Handbook of Mechanical Nanostructuring, 2 Volume Set*. Vol. 1. John Wiley & Sons, 2015.
- [254] Hamid Ghayour, Majid Abdellahi y Maryam Bahmanpour. «Optimization of the high energy ball-milling: Modeling and parametric study». En: *Powder Technology* 291 (2016), págs. 7-13.
- [255] A. Iasonna y M. Magini. «Power measurements during mechanical milling. An experimental way to investigate the energy transfer phenomena». En: *Acta materialia* 44.3 (1996), págs. 1109-1117.
- [256] Priya R. Santhanam y Edward L. Dreizin. «Predicting conditions for scaled-up manufacturing of materials prepared by ball milling». En: *Powder Technology* 221 (2012), págs. 403-411.
- [257] Majid Abdellahi, Hamed Bahmanpour y Maryam Bahmanpour. «The best conditions for minimizing the synthesis time of nanocomposites during high energy ball milling: modeling and optimizing». En: *Ceramics International* 40.7 (2014), págs. 9675-9692.