

Estudio y caracterización del efecto de compuestos con titanio sobre el sistema hidruro Li-B-Mg-H con alta capacidad de almacenamiento de hidrógeno

Hernán Martinelli¹, Victoria Castro Riglos^{2,4},
Julián Puzskiel^{3,4}

¹ Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, CABA, Buenos Aires, Argentina. e-mail: hmartinelli1@hotmail.com

² División Física de Metales & ³ Departamento de Físico-Química de Materiales, Centro Atómico Bariloche (CAB), Av. Bustillo 9500, Bariloche, Río Negro, Argentina.

⁴ CONICET, Buenos Aires, Argentina.
e-mail: viquiriglos@gmail.com; julianpuszkiel1979@gmail.com

RESUMEN

La falta de un medio para el almacenamiento de hidrógeno de modo seguro y eficiente es uno de los principales inconvenientes para el empleo del hidrógeno como nuevo vector de energía. El almacenamiento de hidrógeno en estado sólido mediante la formación de compuestos hidruros presenta la ventaja de alcanzar altas capacidades de almacenamiento a temperaturas y presiones moderadas.

En el presente trabajo se investiga el efecto de aditivos en base titanio (TiB_2 , Li_xTiO_2) sobre el comportamiento cinético del sistema hidruro reactivo $2\text{LiBH}_4+\text{MgH}_2$. Los resultados obtenidos muestran que la presencia de partículas nanométricas de fases titanato (Li_xTiO_2) mejoran notablemente la primera deshidrogenación no isotérmica del $2\text{LiBH}_4+\text{MgH}_2$, reduciendo el tiempo de liberación completa de hidrógeno desde 35 h. hasta 2 h. A su vez, la adición de Li_xTiO_2 mejora las cinéticas de hidrogenación/deshidrogenación isotérmicas. Mediante el empleo de técnicas avanzadas como la microscopía electrónica de transmisión y la espectroscopía Raman, entre otras, se evidenció que adición de Li_xTiO_2 al sistema hidruro $2\text{LiBH}_4+\text{MgH}_2$ permite la absorción/desorción de hidrógeno través de un mecanismo novedoso y reversible.

Palabras clave: Hidrógeno, Composites hidruros reactivos, Dióxido de titanio, Cinética de titanatos.

ABSTRACT

One of the main constraints for the implementation of hydrogen as energy carrier is the lack of an efficient and safe hydrogen storage system. Hydrogen storage in solid state through hydride compounds formation is a potential alternative to address this problem.

In this work, it is studied the effect of different titanium based compounds (TiB_2 , Li_xTiO_2) on the kinetic behavior of $2\text{LiBH}_4+\text{MgH}_2$ reactive hydride composite. It is found that nanometric particles of titanates (Li_xTiO_2) noticeably improve the first non-isothermal dehydrogenation behavior of the $2\text{LiBH}_4+\text{MgH}_2$, reducing the complete H_2 release time from 35 h to 2 h. Moreover, the Li_xTiO_2 addition improves the isothermal hydrogenation/dehydrogenation kinetic behavior. The information gained by advanced techniques such as transmission electron microscopy and Raman spectroscopy, among others, help us to elucidate that the addition of Li_xTiO_2 to $2\text{LiBH}_4+\text{MgH}_2$ allows the hydrogen uptake/release via a novel and reversible mechanism.

Keywords: Hydrogen, Reactive hydride composites, Titanium dioxide, Titanates, Kinetics.

1. INTRODUCCIÓN

Una de las alternativas de energías limpias más prometedoras que ha surgido en este último tiempo es el desarrollo de tecnologías a base de hidrógeno, el cual se encuentra en abundancia combinado con el oxígeno en el agua. A pesar de tener un gran potencial como vector energético, la implementación del hidrógeno presenta inconvenientes tecnológicos no resueltos, entre ellos el almacenamiento del mismo de modo eficiente y seguro para aplicaciones estacionarias y móviles. El almacenamiento en estado sólido mediante la formación

de compuestos hidruros se ha presentado como una potencial solución a este problema. La formación de compuestos hidruros permite alcanzar altas capacidades de almacenamiento de hidrógeno a temperaturas y presiones menos severas que las requeridas para almacenamiento de hidrógeno en estado líquido o gaseoso [1]. El sistema hidruro compuesto por $2\text{LiH}+\text{MgB}_2/2\text{LiBH}_4+\text{MgH}_2$ se presenta como un prometedor candidato para almacenamiento de hidrógeno dadas su alta capacidad gravimétrica teórica (11,4 % p/p H_2) y su propicia estabilidad termodinámica (40,5 kJ/mol H_2) de acuerdo con la reacción: $2\text{LiBH}_{4(l)} + \text{MgH}_{2(s)} \rightleftharpoons 2\text{LiH}_{(s)} + \text{MgB}_{2(s)} + 4\text{H}_{2(g)}$ [2]. No obstante, el proceso de liberación de hidrógeno en condiciones dinámicas ocurre en dos etapas como lo describe la siguiente reacción: $2\text{LiBH}_{4(l)} + \text{MgH}_{2(s)} \rightarrow \text{Mg}_{(s)} + 2\text{LiBH}_{4(l)} + \text{H}_{2(g)} \rightarrow 2\text{LiH}_{(s)} + \text{MgB}_{2(s)} + 4\text{H}_{2(g)}$ y toma largos tiempos a relativamente altas temperaturas de trabajo. A su vez, el proceso de deshidrogenación requiere de cierta sobrepresión de hidrógeno para posibilitar la formación de la fase MgB_2 , responsable de la absorción-desorción reversible de hidrógeno [3,4]. Previamente se ha demostrado que el agregado de 1% mol de TiO_2 mejora significativamente la cinética de deshidrogenación con altas capacidades de almacenamiento (9,5 % p/p H_2) y notable estabilidad al ciclado dada la formación *in-situ* de partículas nanométricas de fases con titanio: TiB_2 y principalmente Li_xTiO_2 [5]. Sin embargo, no se ha clarificado aún cual es el mecanismo por el cual dichas nanopartículas mejoran notablemente las propiedades cinéticas del sistema hidruro $2\text{LiH}+\text{MgB}_2/2\text{LiBH}_4+\text{MgH}_2$. Por lo tanto, en el presente trabajo se investiga el efecto y mecanismo del agregado de 5 % mol TiB_2 y Li_xTiO_2 ($x = 0,07 - 0,5$) sobre el comportamiento cinético de deshidrogenación-hidrogenación de la mezcla estequiométrica $2\text{LiBH}_4+\text{MgH}_2$.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Mezclas de polvos estequiométricas de $2\text{LiBH}_4+\text{MgH}_2$ sin y con el agregado de 5 % en mol de TiB_2 y Li_xTiO_2 ($x = 0,07$ y $0,5$) se prepararon por molinda mecánica (MM). El proceso de molinda mecánica se llevó a cabo en un molino Fritsch P6-Planetary empleando una cámara hermética de 80 cm^3 , bolas de acero inoxidable como medio de molinda con una relación bola a polvo de 40:1 y una velocidad de disco de 400 rpm. El tiempo de molinda fue de 2 h y la atmósfera de molinda fue argón. Los materiales de partida utilizados fueron: LiBH_4 (Sigma Aldrich, polvo, pureza >90%), MgH_2 (Alfa Aesar, polvo premolido 10 h, pureza 98%), TiO_2 (Sigma Aldrich, 99,99%), TiB_2 (Sigma Aldrich, polvo premolido 5 h). El Li_xTiO_2 (mezcla de $x = 0,07$ y $0,50$) se preparó a partir de una mezcla estequiométrica $0,5\text{LiH}+\text{TiO}_2$ por medio de la molinda mecánica durante 2 h. A lo largo del trabajo los materiales compuestos por $2\text{LiBH}_4+\text{MgH}_2$, $2\text{LiBH}_4+\text{MgH}_2+5\text{mol}\%\text{TiB}_2$, y $2\text{LiBH}_4+\text{MgH}_2+5\text{mol}\%\text{Li}_x\text{TiO}_2$ se designan: 2LBHMH, 2LBHMH5 TiB_2 y 2LBHMH5 Li_xTiO_2 .

Las propiedades cinéticas del material se evaluaron en un equipo tipo Sieverts modificado con controladores de flujo. Las mediciones de deshidrogenación e hidrogenación se llevaron a cabo sometiendo los materiales a una rampa de temperatura de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ desde $\sim 30\text{ }^\circ\text{C}$ hasta $425\text{ }^\circ\text{C}$ y con una contrapresión de hidrógeno de 3 bar y a temperatura constante de $425\text{ }^\circ\text{C}$ y $400\text{ }^\circ\text{C}$ a 3 bar y 50 bar de hidrógeno, respectivamente. La masa de material empleada fue de entre 120–150 mg. Luego de la MM y la interacción con hidrógeno se caracterizaron los materiales mediante distintas técnicas: difracción de rayos X (DRX), calorimetría diferencial de barrido de alta presión (CDB-AP) y termogravimetría (TG). A su vez, los materiales deshidrogenados se caracterizaron por DRX, microscopía electrónica de transmisión (MET) y espectroscopía Raman (ER). La caracterización por DRX se realizó en un equipo PANanalytical Empyrean (radiación $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,5405\text{ \AA}$, 30 mA y 40 kV) mediante el empleo de una cámara especialmente diseñada para mantener una atmósfera inerte durante la medición. El tamaño de grano del MgB_2 (101) se determinó por el método de Scherrer [6]. Las curvas de CDB-AP se midieron en un equipo TA Instruments 2910 a una velocidad de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y en una atmósfera de 3 bar de hidrógeno. Las mediciones de TG se llevaron a cabo en una balanza TGA-HP50F – TA Instruments a una velocidad de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y en flujo de hidrógeno de $50\text{ cm}^3/\text{min}$, manteniendo la sobrepresión en 3 bar de hidrógeno. Las observaciones por MET se realizaron en un microscopio Tecnai G^2 de resolución espacial de 0,12 nm y con cañón de emisión de campo. La tensión de aceleración empleada fue de 200 kV. Las muestras en estado sólido en forma de polvo fueron dispersadas en hexano en un baño ultrasónico durante 10 minutos y luego depositadas en una grilla de cobre con sustrato de carbono amorfo tipo Formvar para su posterior análisis por MET. Los materiales fueron observados empleando muestras del mismo lote de preparación y se realizaron 5 observaciones para cada material, de las cuales se obtuvieron aproximadamente 50 fotos que fueron analizadas para poder confirmar las conclusiones. Para el análisis de los resultados obtenidos por MET se utilizaron los siguientes programas: Digital Micrograph (licencia N° 90294175), i-TEM (licencia N° A2382500) y JEMs (licencia N° IEB59yBDfUMh). Los espectros Raman se obtuvieron utilizando un microscopio Raman Confocal Jobin Yvon MicroRaman T64000 NIR-UV con un objetivo de x20, a una longitud de onda de 514 nm y una potencia de 15 mW. Las muestras fueron encapsuladas en porta-muestras herméticos para poder realizar las mediciones sin que el material se deteriore.

En algunas instancias particulares, como por ejemplo luego del proceso de MM y tratamientos

térmicos, la presencia de hidrógeno se verificó mediante el empleo de un detector de gases combustibles Bacharach. Para ello y con el fin de no dañar el material, se utilizaron tuberías provistas de válvulas y conectadas a bombas de vacío especialmente construidas para poder tomar una muestra de la fase gaseosa y luego exponer el gas al mencionado detector.

Los materiales de partida, los obtenidos de la preparación y luego de la interacción con hidrógeno fueron manipulados en caja de guantes MBraun Unilab con concentración de oxígeno y humedad <5 ppm.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La presente sección se divide en tres subsecciones. Primero se muestran y analizan los resultados obtenidos del comportamiento cinético de los materiales formadores de hidruros. Luego se interpreta dicho comportamiento mediante la caracterización de los tipos de fases cristalinas y amorfas presentes, distribución de tamaños de los aditivos y el análisis térmico de los materiales luego de la preparación y en distintas etapas de la interacción con hidrógeno. Finalmente, se propone un mecanismo de acción del aditivo en base titanio que mostró un efecto beneficioso sobre las propiedades cinéticas del sistema hidruro $2\text{LiBH}_4 + \text{MgH}_2$.

3.1 Comportamiento cinético deshidrogenación y reversibilidad al ciclado en hidrógeno

La figura 1 muestra el comportamiento cinético de la primera desorción no-isotérmica de hidrógeno hasta $425\text{ }^\circ\text{C}$ para el material 2LBHMH sin y con aditivos (TiB_2 , Li_xTiO_2).

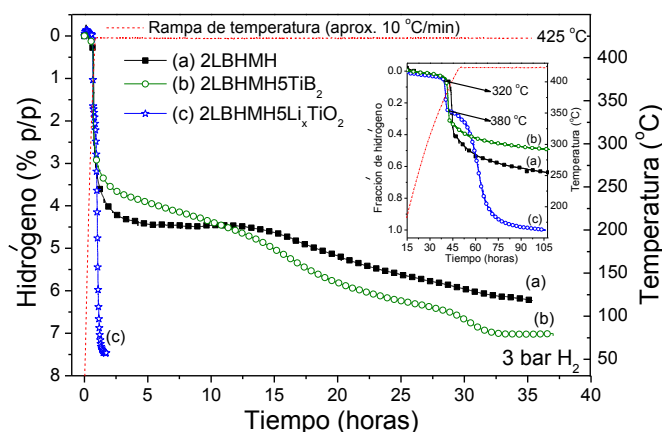
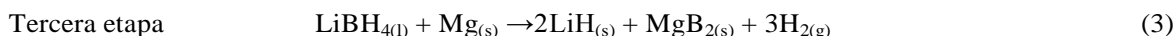
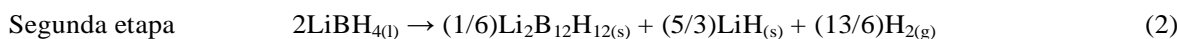
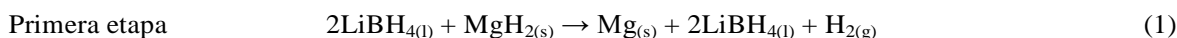


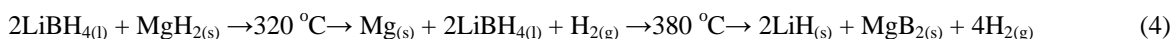
Figura 1: Comportamiento cinético de la primera desorción no-isotérmica hasta $425\text{ }^\circ\text{C}$ y 3 bar de H_2 para (a) 2LBHMH, (b) 2LBHMH5 TiB_2 and (c) 2LBHMH5 Li_xTiO_2 .

Se puede apreciar claramente que el proceso de deshidrogenación ocurre en tres etapas para material 2LBHMH (fig. 1 (a)): una primera etapa muy rápida que corresponde a la descomposición de MgH_2 (reacción 1), una segunda etapa en la que la liberación de hidrógeno es mínima y se encuentra relacionado con la formación del compuesto $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ amorfo y muy estable (reacción 2). La presencia de $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ no permite un contacto eficiente entre el Mg formado en la primera etapa y el LiBH_4 para la obtención de MgB_2 [4]. Finalmente, una tercera etapa lenta donde se libera hidrógeno y forma MgB_2 e LiH (reacción 3) [7]. Si bien el porcentaje gravimétrico teórico de hidrógeno almacenado en el material 2LBHMH es de 11,4 % p/p, se puede observar que se ha obtenido sólo un 6 % p/p de hidrógeno luego de 35 h (fig. 1 (a)). Esto indica que el proceso de deshidrogenación es incompleto.



El tiempo requerido para la primera deshidrogenación se ve poco reducido mediante el agregado de TiB_2 (fig. 1 (b)). Sin embargo, es de notar que la reacción pareciera ocurrir en dos etapas, siendo la segunda marcadamente lenta. Bösenberg *et al.* [8] han propuesto que la presencia de boruros conformados de metales

de transición como TiB_2 , NbB_2 , etc., con igual estructura cristalina hexagonal que el MgB_2 mejoran las propiedades cinéticas de deshidrogenación del sistema hidruro $2LiH+MgB_2/2LiBH_4+MgH_2$, dado que proveen un medio para la nucleación y crecimiento rápida de la fase MgB_2 . No obstante, el efecto observado mediante la presencia de TiB_2 no es tan marcado como el que se observa con el aditivo Li_xTiO_2 . Durante la primera deshidrogenación (fig. 1 (d)) el agregado de Li_xTiO_2 elimina la segunda etapa (reacción 2) y reduce la liberación completa de hidrógeno a menos de 2 h (capacidad de entre 7 – 8 % p/p de H_2 cercana a la teórica teniendo en cuenta la presencia del aditivo). Por lo tanto la primera deshidrogenación del material $2LBHMH5Li_xTiO_2$ procede según la reacción (4). Adicionalmente, las temperaturas para el comienzo de la descomposición del MgH_2 y $LiBH_4$ se ven reducidas en $\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$ respecto del material sin aditivo (fig. 1, gráfico inserto).



Teniendo en cuenta la marcada mejora que se logró mediante el agregado del aditivo Li_xTiO_2 , se ha evaluado la reversibilidad y estabilidad a los sucesivos ciclos de absorción-desorción de hidrógeno del material $2LBHMH5Li_xTiO_2$. En la fig. 2 A y B se muestra la reversibilidad del material a $425\text{ }^\circ\text{C}$ luego de la primera desorción no-isotérmica (fig. 1 (b)). Se observa que el material es completamente reversible y sólo toma aproximadamente 15 minutos para la absorción-liberación de hidrógeno. Es de notar que la capacidad de almacenamiento de hidrógeno se ve ligeramente reducida, lo cual se relaciona a la alta presión de vapor del Mg metálico a alta temperatura. Sin embargo, al ciclar el material 15 veces a $400\text{ }^\circ\text{C}$ (fig. 2 C y D), temperatura menos severa para el Mg, se obtienen capacidades reversibles del $\sim 8\%$ p/p H_2 en 15 minutos para la hidrogenación y 35 minutos para la deshidrogenación. Este comportamiento cinético y la notable estabilidad al ciclado del material $2LBHMH5Li_xTiO_2$ representan un importante avance respecto del material sin aditivo, $2LBHMH$, con el cual se requieren tiempos de hidrogenación y deshidrogenación de ~ 5 horas y ~ 12 horas, respectivamente, obteniéndose capacidades de almacenamiento de hidrógeno 8 – 9 % p/p [9], no muy superiores a las que se logran con el material $2LBHMH5Li_xTiO_2$.

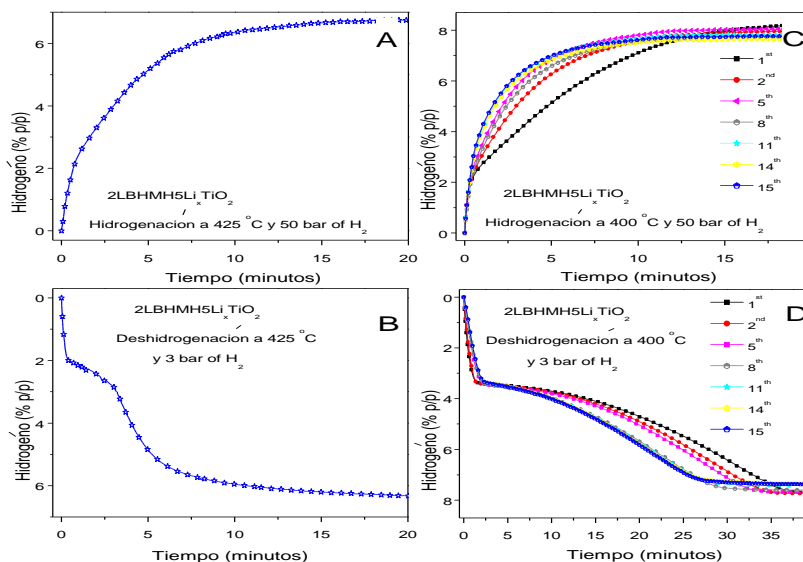


Figura 2: Comportamiento cinético y de estabilidad al ciclado para la hidrogenación-deshidrogenación isotérmicas para el material $2LBHMH5Li_xTiO_2$: A y B – $425\text{ }^\circ\text{C}$, 3 bar y 50 bar de H_2 . C y D – $400\text{ }^\circ\text{C}$, 3 bar y 50 bar de H_2 [15].

3.2 Caracterización de los materiales luego del proceso de preparación por molienda mecánica y la interacción con hidrógeno

En la figura 3 A y B se muestran los difractogramas de los materiales luego de la MM y de la primera deshidrogenación no-isotérmica (fig. 1). En el difractograma correspondiente al material $2LBHMH$ (fig. 3(c)) se observan solo los picos correspondientes al MgH_2 y al $LiBH_4$; producto de únicamente una mezcla física entre ellos luego de la molienda mecánica. Para el material $2LBHMH5TiB_2$ (fig. 3 A(a)) se observa también la presencia de las fases MgH_2 y $LiBH_4$ junto con la del aditivo TiB_2 . En el caso del y $2LBHMH5Li_xTiO_2$ (fig. 3 A (c)), es importante notar que se identifica la presencia de la mezcla de fases titanato Li_xTiO_2 cuyos

picos pertenecerían a las fases $\text{Li}_{0,59}\text{TiO}_2$ y LiTiO_2 ; muchos de los picos de DRX se encuentran solapados con las fases hidruros mayoritarias en el materia. La molienda mecánica provee la energía necesaria para la interacción del LiBH_4 y el TiO_2 que resulta en las fases Li_xTiO_2 ($x = 0,59$ y 1). Luego de la MM se verificó mediante el empleo de un detector de gases combustibles Bacharach que dentro de la cámara de molienda existía la presencia de hidrógeno gaseoso. Por lo tanto, en acuerdo con los resultados de DRX (fig. 3 A), el hidrógeno proviene de la descomposición del LiBH_4 .

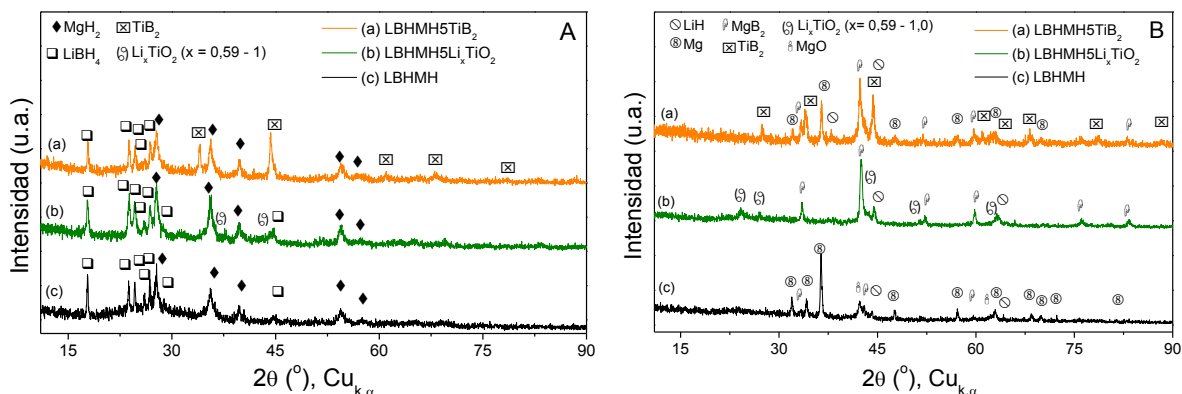


Figura 3: Caracterización por DRX: A – luego de la MM y B – Luego de la primera deshidrogenación para (a) 2LBHMH5TiB_2 , (b) $2\text{LBHMH5Li}_x\text{TiO}_2$ y (c) 2LBHMH .

Luego de la primera deshidrogenación no-isotérmica, para los materiales 2LBHMH y 2LBHMH5TiB_2 (fig. 3 B (c) y (b)) se detecta la presencia de LiH y de MgB_2 , ambos productos esperados de reacción. A su vez se aprecian reflexiones provenientes del Mg libre. Esto indica que la formación de la fase MgB_2 no fue completa y confirma las bajas capacidades de hidrógeno obtenidas (fig. 1 (a) y (b)). En cambio, el difractograma del material $2\text{LBHMH5Li}_x\text{TiO}_2$ (fig. 3 (a)) no muestra la presencia de Mg libre y claramente se pueden apreciar las reflexiones correspondientes al LiH y MgB_2 . A su vez, se notan reflexiones de las fases titanato Li_xTiO_2 ($x = 0,59$ y 1).

Para poder verificar la presencia de fases amorfas luego de la primera deshidrogenación no isotérmica, se caracterizó a los materiales mediante espectroscopía Raman (ER). En la fig. 4 se pueden apreciar los espectros. El rango energético se seleccionó para detectar la presencia de la fase amorfa y estable $\text{L}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ y se empleo el trabajo de Kim y colaboradores para la identificación de las fases [7]. Se puede observar que tanto en las muestras 2LBHMH y 2LBHMH5TiB_2 hay presencia de la fase amorfa y estable $\text{L}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$, cuya formación se corresponde con la lenta cinética observada (fig. 1 A) y la obtención incompleta de MgB_2 . En cambio el material $2\text{LBHMH5Li}_x\text{TiO}_2$ no presenta dicha fase amorfa. Los resultados obtenidos por medio de la caracterización por DRX y ER sugieren que la presencia de las fases titanato Li_xTiO_2 facilitan la formación de la fase MgB_2 y resulta en una notable mejora de la cinética de deshidrogenación del sistema hidruro dado que evita la formación del compuesto amorfo y estable $\text{L}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$, y permite que la liberación de hidrógeno se lleve a cabo en dos etapas como se describe en la reacción (4). Adicionalmente, es importante destacar que en otros análisis de DRX del material $2\text{LBHMH5Li}_x\text{TiO}_2$ (no mostrados aquí) se vió que luego de la rehidrogenación y deshidrogenación a $425\text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 2 A y B) las fases hidruros (LiBH_4 y MgH_2) se regeneran completamente y no se ha notado la presencia de Mg libre, lo cual confirma la reversibilidad del sistema hidruro.

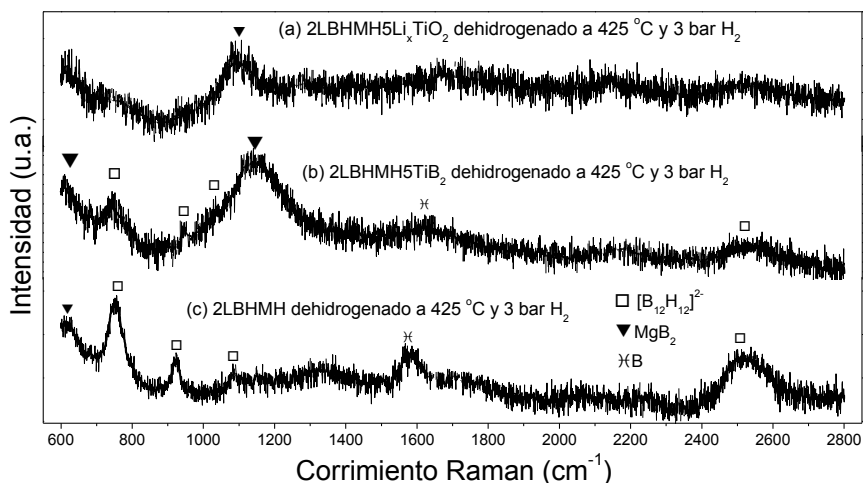


Figura 4: Caracterización los materiales por ER luego de la primera deshidrogenación no isotérmica (fig. 1A).

3.3 Efecto de las fases titanato Li_xTiO_2 sobre las propiedades cinéticas

La fig. 5 muestra las imágenes de MET de alta resolución con sus respectivas Transformadas de Fourier (o FFT) y simulaciones de las estructuras cristalinas de las nanopartículas de Li_xTiO_2 en el material 2LBHMH5 Li_xTiO_2 luego de la MM y de la primera deshidrogenación no-isotérmica a 425 °C (fig. 5 A y B). También se pueden observar las distribuciones de tamaño de las partículas de MgB_2 y fases titanato Li_xTiO_2 luego de la primera deshidrogenación no-isotérmica (fig. 5 C). El análisis de las imágenes de MET del material 2LBHMH5 Li_xTiO_2 luego de la MM y la deshidrogenación confirman la presencia de las fases titanato $\text{Li}_{0.59}\text{TiO}_2$ y LiTiO_2 , en acuerdo con los resultados obtenidos por DRX (fig. 3). Las nanopartículas de las fases Li_xTiO_2 encontradas luego de la MM y deshidrogenación presentan tamaños de entre 10 – 15 nm (fig. 5 A (a), B (a) y (b)). A su vez, es de notar que luego de la MM se han observado nanopartículas de LiTiO_2 del orden de 3–4 nm (fig. 5 A (b)). Luego de la deshidrogenación (fig. 5 C (c) y (d)) la distribución de tamaños muestra que también existen nanopartículas de Li_xTiO_2 de entre 1–6 nm. Se ha verificado que la distribución de las fases Li_xTiO_2 en el material 2LBHMH5 Li_xTiO_2 es homogénea y dada la naturaleza del tamaño nanométrico de estas fases, su presencia evita la aglomeración de las fases hidruro y ello contribuye a la mejora su propiedades cinéticas [5].

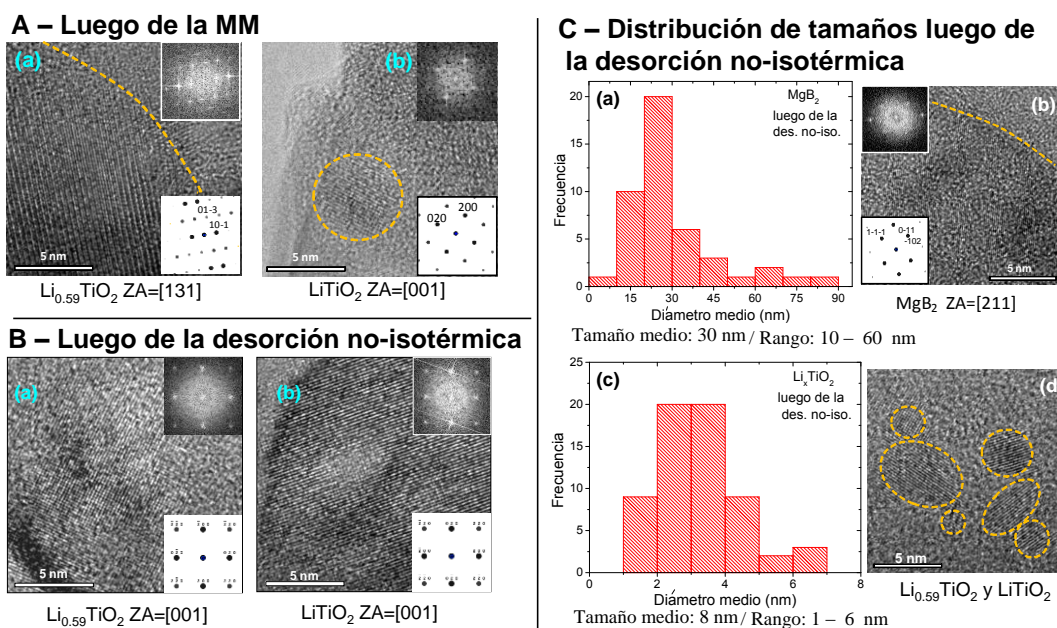


Figura 5: Imágenes de MET de alta resolución, Transformada de Fourier (esq. Superior derecha) y estructura cristalina simulada (esq. inferior derecha) de las nanopartículas de Li_xTiO_2 del material 2LBHMH5 Li_xTiO_2 : A – luego de la MM y B – Luego de la primera deshidrogenación no-isotérmica y C – Distribución de tamaños luego de la primera deshidrogenación no-isotérmica para las partículas de Li_xTiO_2 y MgB_2 .

El MgB_2 luego de la deshidrogenación, fase que hace posible que el sistema hidruro sea reversible, presenta una distribución de tamaños de entre 10 – 60 nm (fig. 5 C (a)). El cálculo del tamaño de grano de MgB_2 a partir del difractograma del material $2\text{LBHMH}5\text{Li}_x\text{TiO}_2$ (fig. 3 B (b)) arroja un valor de 25 nm, lo cual se encuentra dentro del rango de distribuciones de tamaños obtenido por medio del MET y muy cercano al tamaño medio de 30 nm. Por lo tanto, el reducido tamaño del MgB_2 indica que la presencia de las nanopartículas de Li_xTiO_2 favorece la retención de tamaños de fase mayoritarias en rangos nanométricos, facilitando la difusión de las especies y contribuyendo también a la mejora del comportamiento cinético observado.

En la fig. 6 se muestran las curvas de CDB-AP y TG para los materiales 2LBHMH y $2\text{LBHMH}5\text{Li}_x\text{TiO}_2$. Para el caso del material 2LBHMH (fig. 6 (a)), la curva de CDB-AP muestra un primer evento térmico con un máximo a 113 °C que corresponde a la transición de fase reversible del LiBH_4 desde un sistema ortorrómbico a hexagonal, reportada entre 105 – 120 °C. Luego, con un máximo de 288 °C se observa un segundo evento térmico que corresponde a la fusión del LiBH_4 , reportado entre 260 – 290 °C [4,10]. Finalmente, el máximo del tercer evento térmico se encuentra a 385 °C y pertenece a la descomposición del MgH_2 [4]. Mediante la CDB-AP no es posible caracterizar la descomposición del LiBH_4 y subsecuente formación del MgB_2 dado que, como se ha mostrado en la fig. 1 (a), en la primera y segunda etapa (reacciones (2) y (3), sección 3.1) son muy lentas. En la curva correspondiente a la técnica de TG para el material 2LBHMH (fig. 6 (a)), no se nota pérdida de masa asociada a la liberación de hidrógeno hasta los aproximadamente 350 °C, lo que esta en acuerdo al evento endotérmico correspondiente a la descomposición del MgH_2 .

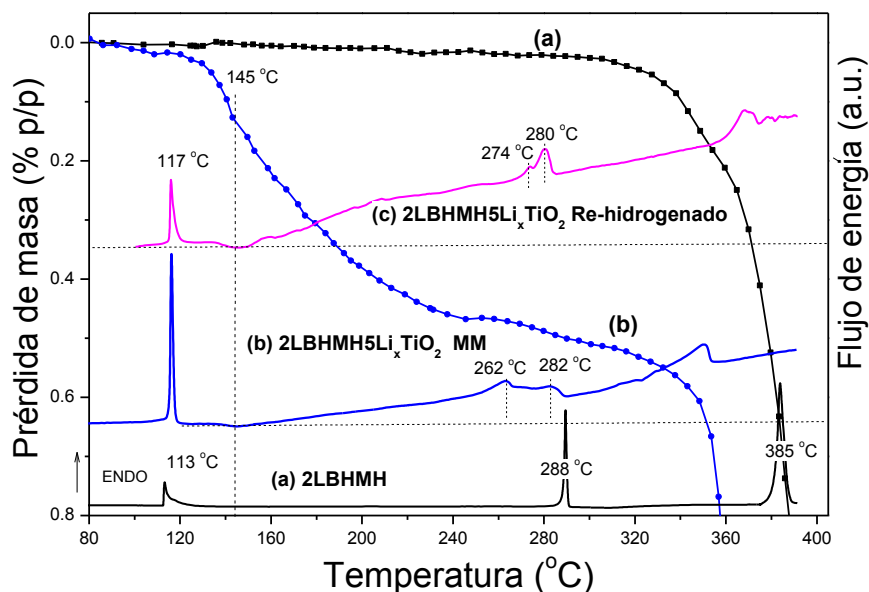
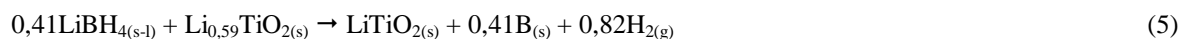


Figura 6: Análisis térmico para los materiales 2LBHMH y $2\text{LBHMH}5\text{Li}_x\text{TiO}_2$. A – TG y B – TG y HP-DSC.

Para el caso del material $2\text{LBHMH}5\text{Li}_x\text{TiO}_2$ luego de la MM y re-hidrogenación (fig. 6 (b) y (c)) se nota un comportamiento muy distinto al observado para el material 2LBHMH (fig. 6 (a)). El primer evento térmico para el material $2\text{LBHMH}5\text{Li}_x\text{TiO}_2$ posee un máximo a 117 °C, lo cual se encuentra dentro del rango de temperaturas reportado [4,10]. Por lo tanto, la transición de fase del LiBH_4 no se ve modificada por la presencia de Li_xTiO_2 . A 150 °C aproximadamente, el material $2\text{LBHMH}5\text{Li}_x\text{TiO}_2$ luego de la MM y re-hidrogenación presenta una notable desviación respecto de la línea base y posee entre ~ 260 °C a 280 °C eventos térmicos solapados. Los eventos térmicos a temperaturas por encima de los 300 °C se corresponden con la descomposición de las fases hidruro (fig. 6 (b) y (c)). Esto sugiere que a partir de 150 °C y durante la transición de fase del LiBH_4 el aditivo Li_xTiO_2 interactúa con el LiBH_4 . Por medio de la técnica de TG se observa que el material luego de la molienda mecánica (fig. 6 (b)) comienza a perder masa alrededor de los 120 °C. Esta pérdida continúa hasta los ~ 320 °C, temperatura a la cual se nota un cambio de pendiente abrupto y que se corresponde con el comienzo de la descomposición del MgH_2 (fig. 6 (b)), en concordancia con la fig. 1 (c). El material $2\text{LBHMH}5\text{Li}_x\text{TiO}_2$ luego de la MM se calentó hasta 200 °C en un recipiente hermético y luego mediante el empleo del detector de gases combustibles Bacharach se verificó la existencia

de hidrógeno. Esto verifica que tanto los procesos observados en las curvas de CDB-AP (fig. 6 (b) y (c)) como la pérdida de masa medida en la curva de TG (fig. 6 (b)) se relacionan con la liberación de hidrógeno.

En trabajos previos se ha encontrado que la interacción entre el LiBH_4 y TiO_2 resulta en la formación de la fase LiTiO_2 . Esta reacción libera solamente hidrógeno en fase gaseosa y comienza a ocurrir entre $100\text{ }^\circ\text{C}$ y $150\text{ }^\circ\text{C}$, presentando un máximo de liberación de hidrógeno entre $275\text{ }^\circ\text{C}$ y $290\text{ }^\circ\text{C}$ [11,12]. También, las nanopartículas de Li_xTiO_2 se conocen como especies polimórficas donde el Li^+ se encuentra intercalado dentro de la red del TiO_2 . El Li^+ posee una alta movilidad a través de la red de Li_xTiO_2 . Los procesos difusivos del Li^+ , los cuales se incrementan a mayores temperaturas, hacen posible que el titanato $\text{Li}_{0.59}\text{TiO}_2$ pueda saturarse obteniéndose la especie LiTiO_2 [13,14]. En acuerdo con la bibliografía [11-14] y a lo que se observa en las curvas de CDB-AP y TG para el material $2\text{LiBH}_4\text{MgH}_2\text{Li}_x\text{TiO}_2$, se propone que la fase titanato Li_xTiO_2 interactúa con la fase hidruro LiBH_4 mediante la siguiente reacción (5):



Los resultados obtenidos permiten decir que el efecto del aditivo se relaciona con la descomposición temprana del LiBH_4 mediante la reacción con la fase titanato menos saturada en litio ($\text{Li}_{0.59}\text{TiO}_2$) y la subsecuente obtención de la fase titanato saturada (LiTiO_2), en acuerdo con los recientes resultados obtenidos por Puzkiel *et al.* [15]. Ello posibilita disponer de $\text{B}_{(s)}$ libre para la formación de núcleos de MgB_2 una vez que se tiene cierta cantidad de $\text{Mg}_{(s)}$. En concordancia con el mecanismo propuesto por Bösenberg *et al.* [8], la formación de núcleos de MgB_2 permite que el resto de la fase se nucleee y crezca sobre sí misma. Mediante este mecanismo se suprime la formación de $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$, según la reacción (4). Con base a los resultados obtenidos de la reversibilidad y ciclado del sistema (fig. 2), se infiere que el mecanismo de acción de las nanopartículas de Li_xTiO_2 es reversible.

4. CONCLUSIONES

La adición de nanopartículas de titanatos Li_xTiO_2 al sistema hidruro $2\text{LiBH}_4+\text{MgH}_2$ mejora notablemente el comportamiento cinético, reduciendo los tiempos de liberación de hidrógeno para la primera deshidrogenación desde 35 h. a menos de 2 h. A su vez, permiten que el sistema absorba y libere hidrógeno reversiblemente en tiempos apreciablemente más cortos. La notable mejora se debe a que la presencia de fases titanato (Li_xTiO_2 , $x = 0,59$ y 1) promueve la descomposición temprana de LiBH_4 evitando la formación de la fase amorfa y estable $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$, paso intermedio que resulta ser extremadamente lento y que hace que la formación del MgB_2 durante la deshidrogenación no sea completa. A su vez la presencia de nanopartículas de titanatos Li_xTiO_2 evita la aglomeración de las fases hidruro del material $2\text{LiBH}_4+\text{MgH}_2$, favorece a la retención de tamaños nanométricos de la fase MgB_2 y mejora los procesos difusivos del Li^+ . Estos efectos contribuyen a la notable mejora observada en el comportamiento cinético.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas), ANPCyT (Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica) – PICT–2015–1865, CNEA (Comisión Nacional de Energía Atómica) por el apoyo financiero para llevar a cabo el presente trabajo. A la División Física de Metales del CAB por el acceso a las instalaciones del microscopio de transmisión, a la División de Caracterización de Materiales por el acceso al equipo de difracción de rayos X. A su vez, se agradece al comité organizador del congreso SAM-CONAMET–2016 por el apoyo financiero para la asistencia al congreso del estudiante de grado Hernán Martinelli.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] ZÜTTEL, A., “Materials for hydrogen storage”, *Materials Today*, v. 6, n. 9, pp. 24–33, Sept. 2003.
- [2] VAJO, J.J., SKEITH, S.L., MERTENS, F., “Reversible storage of hydrogen in destabilized LiBH_4 ”. *J. Phys. Chem. B*, v 109, n. 9, pp. 3719–3722, Diciembre 2005.
- [3] BARKOHRDARIAN, G., KLASSEN, T., DORNHEIM, M., *et al.*, “Unexpected kinetic effect of MgB_2 in reactive hydride composites containing complex borohydrides”, *J. Alloys Compd.*, v. 440, pp. L18–L21, Noviembre 2007.
- [4] BÖSENBERG, U., DOPPIU, S., MOSEGAARD, L., *et al.*, “Hydrogen sorption properties of MgH_2 – LiBH_4 composites”, *Acta Mater.*, v. 55, n. 8, pp. 3951–3958, Marzo 2007.

- [5] PUSZKIEL, J., CASTRO RIGLOS, M.V., RAMALLO-LÓPEZ, J., *et al.*, “Efecto de la formación in-situ de nanopartículas con Ti sobre el 2LiH-MgB_2 para almacenamiento de hidrógeno”, In: Anales del congreso SAM/CONCAMET 2015, pp. 1–6, Concepción – Chile, Noviembre 2015.
- [6] ALEXANDER, L., KLUG, P.H., “Determination of crystallite size with the x-ray spectrometer”, *J. Appl. Phys.*, v. 21, n 2, pp. 137 – 147, Julio 1950.
- [7] KIM, K-B., SHIM, J-H., PARK, S-H., *et al.*, “Dehydrogenation reaction pathway of the $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ composite under various pressure conditions”, *J. Phys. Chem. C*, v. 119, n. 18, pp. 9714–9720, Abril 2015.
- [8] BÖSENBERG, U., KIM, J.W., GOSSLAR, D., *et al.*, “Role of additives in $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ reactive hydride composites for sorption kinetics”, *Acta mater.*, v. 58, n. 9, pp. 3381–3389, Mayo 2010.
- [9] PUSZKIEL, J.A., GENNARI, F.C., ARNEODO LAROCLETTE, P., *et al.*, “Effect of Fe additive on the hydrogenation-dehydrogenation properties of $2\text{LiBH}_4+\text{MgB}_2/\text{LiBH}_4+\text{MgH}_2$ system”. *J. of Power Sources*, v. 284, n. 15, pp. 606–616, Junio 2015.
- [10] NAKAGAWA, T., ICHIKAWA, T., HANADA, H., *et al.*, “Thermal analysis on the Li–Mg–B–H systems”, *J. Alloys Compd.*, v. 446–447, n. 31, pp. 306–309, Octubre 2007.
- [11] YU, X.B., GRANT, D.M., WALKER, G.S., “Low-temperature dehydrogenation of LiBH_4 through destabilization with TiO_2 ”, *J. Phys. Chem. C*, v. 112, n. 29, pp. 11059–11062, Julio 2008.
- [12] LIU, H., JIAO, L., ZHAO, Y., *et al.*, “Improved dehydrogenation performance of LiBH_4 by confinement into porous TiO_2 micro-tubes”, *J. Mater. Chem. A*, v. 2, n. 24, pp. 9244–9250, Abril 2014.
- [13] YANG, Z., CHOI, D., KERISIT, S., *et al.*, “Nanostructures and lithium electrochemical reactivity of lithium titanites and titanium oxides: A review”, *J. of Power Sources*, v. 192, n. 2, pp. 588–598, Julio 2009.
- [14] BORGHOLS, W.J.H., LÜTZENKIRCHEN-HECHT, D., HAAKE, U., *et al.*, “The electronic structure and ionic diffusion of nanoscale LiTiO_2 anatase”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 11, n. 27, pp. 5742–5748, Mayo 2009.
- [15] PUSZKIEL, J.A., CASTRO RIGLOS, M.V., KARIMI, F., *et al.*, “Changing the dehydrogenation pathway of $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ via nanosized lithiated TiO_2 ”, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, v. 11, n. 19, pp. 7455–7460, Enero 2017.