

NUEVOS HIDRUROS COMPLEJOS: PRODUCCIÓN, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO PARA SU APLICACIÓN EN ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

F. C. Gennari⁽¹⁻³⁾, J. Andrade Gamboa⁽³⁾, P. Arneodo Larochette⁽¹⁻³⁾, L. Fernández Albanesi^(2,3), J. A. Puzskiel⁽¹⁻³⁾

⁽¹⁾ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, CONICET, ARGENTINA

⁽²⁾ Instituto Balseiro, U.N. Cuyo, ARGENTINA

⁽³⁾ Centro Atómico Bariloche (CNEA), R8402AGP, S. C. de Bariloche, ARGENTINA

E-mail: gennari@cab.cnea.gov.ar

RESUMEN

En este trabajo se presenta la preparación de dos hidruros complejos tipo $M(\text{BH}_4)_3$ ($M=\text{Ce}$, Gd) y de materiales compuestos basados en dichos hidruros, empleando el procesamiento mecanoquímico como estrategia. Se caracterizaron la estructura, la estabilidad térmica y las propiedades asociadas con la aplicación tecnológica de almacenamiento de hidrógeno (capacidad de almacenamiento, reversibilidad, cinética) de los dos nuevos borohidruros $\text{Ce}(\text{BH}_4)_3$ y $\text{Gd}(\text{BH}_4)_3$ y de materiales compuestos tipo $3\text{LiBH}_4\text{-}M(\text{BH}_4)_3$ ($M=\text{Ce}$, Gd). Respecto del $\text{Ce}(\text{BH}_4)_3$, no había antecedentes en la literatura sobre su existencia. El procesamiento mecanoquímico permite obtener un material con una nueva estructura cúbica diferente a la de los hidruros $\text{Gd}(\text{BH}_4)_3$, $\text{Y}(\text{BH}_4)_3$ y $\text{Dy}(\text{BH}_4)_3$. La descomposición térmica del $\text{Ce}(\text{BH}_4)_3$ se inicia a 220°C y libera 3,5 % p/p de hidrógeno, involucrando CeH_2 entre los productos sólidos. En el caso del $\text{Gd}(\text{BH}_4)_3$, la estructura de la fase resultante de la molienda a temperatura ambiente es la ya informada. Se encontró que presenta una transición de fase estructural a 210°C para luego comenzar a descomponerse a aproximadamente 220°C con liberación de hidrógeno y formando GdH_2 . Esta nueva fase es isoestructural con la nueva encontrada para $\text{Ce}(\text{BH}_4)_3$.

Los materiales compuestos formados por $M(\text{BH}_4)_3$ y LiBH_4 , posibilitan la liberación de hidrógeno a temperaturas menores que las correspondientes a LiBH_4 puro. Los materiales compuestos deshidratados pueden absorber reversiblemente hidrógeno luego de 2 h de tratamiento térmico a 400°C y 6,0 MPa de presión de hidrógeno. Se analiza el rol que tiene la formación de CeB_6 y GdB_4 durante la desorción y sobre la reversibilidad de absorción/desorción de hidrógeno.

Tópico 6: Innovación

Palabras clave: mecanoquímica, energía, hidruros complejos, borohidruro.

1. INTRODUCCIÓN

Los hidruros complejos son en su mayoría compuestos iónicos formados por cationes del grupo I o II (por ejemplo Li^+ , Na^+ , Ca^{2+}) y un complejo aniónico de metales livianos e hidrógeno (BH_4^- o AlH_4^-). El interés en este tipo de materiales se debe a que poseen alta capacidad de almacenamiento de hidrógeno por unidad de masa y de volumen (por ejemplo el LiBH_4 posee 18,5 % p/p y cerca de $100 \text{ kg/m}^3 \text{ H}_2$), lo que los hace promisorios para su empleo en aplicaciones móviles. Además, el trabajo pionero de Bogdanović *et al.* [1], demostró la posibilidad de almacenar reversiblemente hidrógeno en NaAlH_4 mediante el empleo de un catalizador adecuado. Por estas razones, las

investigaciones asociadas con estos materiales se han intensificado notablemente en los últimos diez años.

Los estudios realizados hasta la fecha demuestran que el empleo de los hidruros complejos en aplicaciones móviles está limitado debido a restricciones tanto termodinámicas como cinéticas. Por ejemplo, el LiBH_4 libera hidrógeno a temperaturas mayores a 400°C y la rehidruración es sólo posible a presiones de 15 MPa y temperaturas $>450^\circ\text{C}$, debido a su alta estabilidad termodinámica ($\Delta H = 74 \text{ kJ/mol H}_2$) [2,3]. Otros hidruros complejos de metales alcalinos y alcalinotérreos también presentan condiciones de presión y temperatura elevadas para absorber hidrógeno. Por ello, los esfuerzos de investigación y desarrollo están dirigidos hacia el estudio de: la síntesis de nuevos hidruros complejos, la desestabilización del LiBH_4 (u otro hidruro complejo iónico) mediante el agregado de otro compuesto (materiales tipo $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$, $\text{LiBH}_4\text{-Al}$, etc.) y de la cinética de absorción/desorción de hidrógeno de estos nuevos materiales [4-6].

En este trabajo se presenta la síntesis de dos nuevos hidruros complejos y materiales compuestos basados en dichos hidruros, empleando el procesamiento mecanoquímico como estrategia. Dada la escasa información relativa a ambos hidruros complejos en la literatura, se caracterizó la estructura cristalina, la estabilidad térmica y la cinética de desorción de hidrógeno de dichos hidruros. Además, se estudió el comportamiento frente a hidrógeno de materiales compuestos tipo $\text{LiBH}_4\text{-M}(\text{BH}_4)_3$ ($\text{M}=\text{Ce, Gd}$) obtenidos a partir de mezclas $6\text{LiBH}_4\text{-MCl}_3$. La formación *in-situ* de MH_2 posibilita la descomposición total del LiBH_4 a temperaturas menores que las correspondientes a LiBH_4 molido. Los materiales compuestos pueden absorber y desorber hidrógeno mediante la formación de CeB_6 y GdB_4 junto con LiH en los productos deshidrurados.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los materiales de partida son: LiBH_4 (pureza $\geq 90\%$), CeCl_3 y GdCl_3 anhidros (pureza 99,99 %), todos provistos por Sigma–Aldrich. La preparación de los materiales se realizó por molienda mecánica a partir de mezclas de $\text{LiBH}_4\text{-MCl}_3$ ($\text{M}=\text{Ce, Gd}$), empleando composiciones 3:1 y 6:1. La molienda mecánica se realizó en un molino planetario (Frisch P6) en atmósfera de argón (presión atmosférica, 0,1 MPa) durante 5 horas, empleando 400 rpm con una relación de masas de bolas a muestra de 80:1. Los materiales fueron manipulados en caja de guantes, bajo condiciones controladas de humedad y contenido de oxígeno ($<1 \text{ ppm}$).

Las mediciones de desorción de hidrógeno fueron realizadas en condiciones no-isotérmicas desde 20 a 400°C , empleando un equipo tipo Sieverts modificado (rampa de calentamiento de $6^\circ\text{C}/\text{min}$, vacío de $0,025 \text{ MPa}$). La rehidruración de los materiales se realizó durante 2 h a 400°C empleando $6,0 \text{ MPa}$ de presión de hidrógeno. Las fases presentes fueron identificadas empleando difracción de rayos X (DRX, Philips PW 1710/01 Instruments) con radiación de CuK_α (monocromador de grafito). El estudio de estabilidad térmica de las muestras se realizó empleando calorimetría diferencial de barrido (CDB 2910, TA Instruments), con rampas de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ y caudal de argón de $122 \text{ mL}/\text{minuto}$. La naturaleza de la atmósfera gaseosa durante la desorción fue analizada por espectroscopía de infrarrojo (Perkin Elmer Spectrum 400) en el rango $800\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$. Los gases fueron colectados en una celda de cuarzo previamente desgasada, con ventanas de NaCl y los espectros fueron medidos a temperatura ambiente.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Síntesis de $\text{M}(\text{BH}_4)_3$ por procesamiento mecanoquímico. Caracterización fisicoquímica.

En la Figura 1 se presentan los patrones de DRX obtenidos luego de la molienda de las mezclas $3\text{LiBH}_4\text{-MCl}_3$ ($\text{M}=\text{Ce, Gd}$) durante 5 h. En ambos casos se identifica la formación de LiCl como co-producto, de acuerdo a la reacción (1):



En el caso de la mezcla $3\text{LiBH}_4\text{-CeCl}_3$, un conjunto de nuevos picos de difracción son claramente identificados y asociados con la formación de una nueva fase (Fig. 1, curva a). Considerando la fórmula $\text{Ce}(\text{BH}_4)_3$, los picos de difracción observados pueden ser indexados como pertenecientes al sistema cúbico, con un parámetro de red $a = 11,640 \text{ \AA}$ [7]. No existen en la literatura antecedentes sobre esta fase. En el caso del $\text{Gd}(\text{BH}_4)_3$, el patrón de DRX obtenido se ajusta exactamente con el de la estructura cristalina recientemente informada por Sato *et al.* [8] (Fig. 1, curva b).

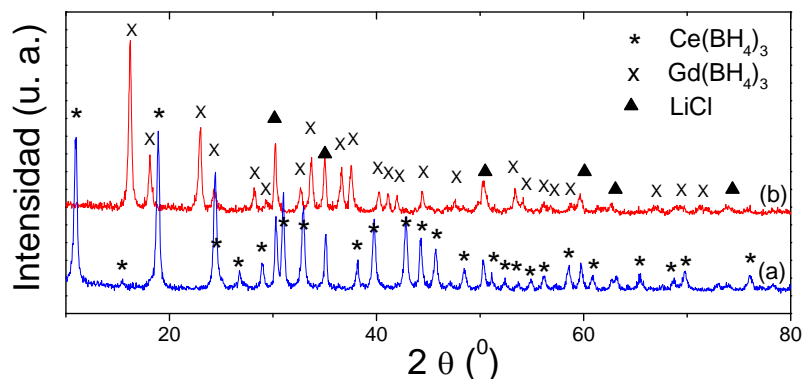
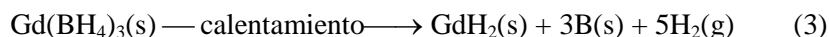


Figura 1: Patrones de difracción de rayos X para las mezclas $3\text{LiBH}_4\text{-MCl}_3$ molidas durante 5 h. (a) $\text{Ce}(\text{BH}_4)_3$; (b) $\text{Gd}(\text{BH}_4)_3$.

La Figura 2 contiene mediciones no-isotérmicas de desorción de hidrógeno (Fig. 2A) y de análisis térmico (Fig. 2B) para los borohidruros producidos por molienda mecánica (Fig. 1). En ambos casos se observa el comienzo de la liberación de hidrógeno a aproximadamente 220°C y la cantidad de hidrógeno liberada alcanza $3,5 \text{ \% p/p}$ y $3,2 \text{ \% p/p}$ a 400°C , para Ce y Gd, respectivamente. El análisis térmico de los borohidruros de Ce y Gd (Fig. 2B) muestra un marcado evento endotérmico a aproximadamente 255°C que se asocia con la liberación de hidrógeno (Fig. 2A). Sin embargo, el $\text{Gd}(\text{BH}_4)_3$ presenta un evento endotérmico adicional a 210°C .

Para clarificar la naturaleza de este último evento, se analizaron por DRX muestras extraídas durante el proceso de descomposición del $\text{Gd}(\text{BH}_4)_3$ a diferentes temperaturas. La Figura 3 resume el seguimiento del proceso de desorción de hidrógeno. A 160°C , se identifican todos los picos correspondientes al $\text{Gd}(\text{BH}_4)_3$, indicando que este compuesto es estable hasta dicha temperatura. Sin embargo, luego del calentamiento hasta 215°C , un nuevo conjunto de reflexiones son identificadas y correlacionadas con una estructura cúbica, la cual es isoestructural con aquella obtenida para el $\text{Ce}(\text{BH}_4)_3$ [9]. Un posterior calentamiento del material, muestra que las fases finales obtenidas luego del proceso de descomposición a 400°C son principalmente GdH_2 y el co-producto LiCl . Además, picos de difracción incipientes de la fase GdB_4 son observados. Su formación es fuertemente dependiente de la contra-presión de hidrógeno empleada durante la deshidruración [10].

Un estudio similar fue realizado para caracterizar la reacción de descomposición del $\text{Ce}(\text{BH}_4)_3$ (difractogramas de rayos X no mostrados aquí) [7]. Sobre la base de los resultados obtenidos en ambos estudios, las reacciones de descomposición de los borohidruros de Ce y Gd pueden ser representadas por las siguientes reacciones:



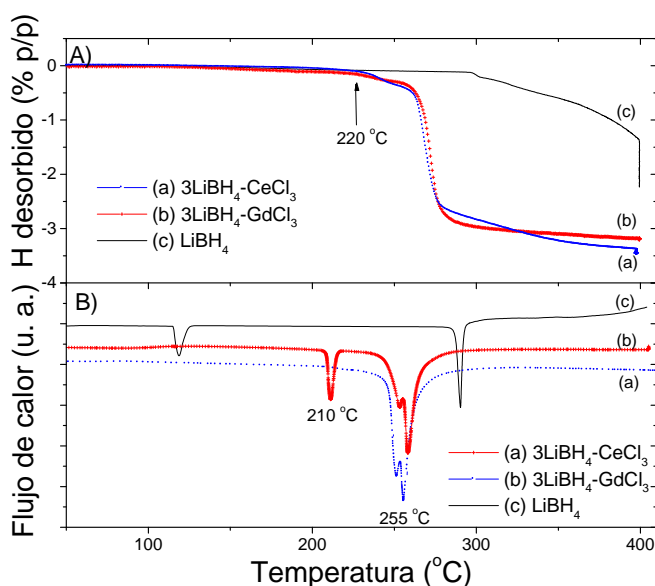


Figura 2: (A) Desorción no isotérmica de hidrógeno y (B) análisis térmico de las muestras molidas: (a) 3LiBH₄-CeCl₃, (b) 3LiBH₄-GdCl₃ y (c) LiBH₄.

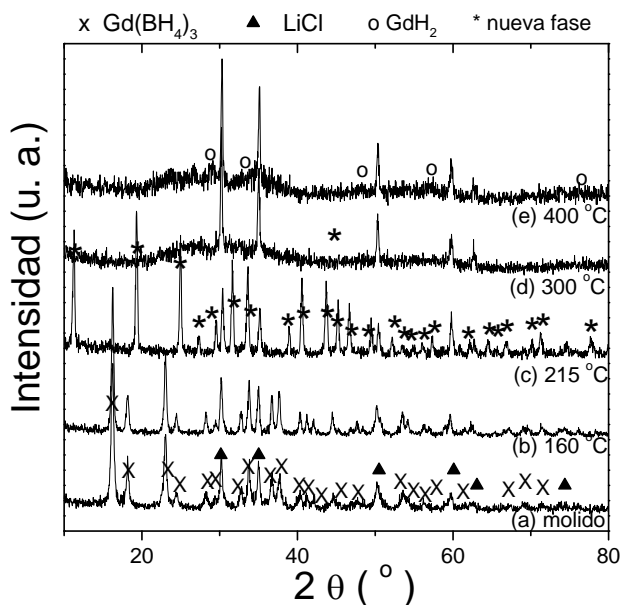


Figura 3: Patrones de DRX para la muestra Gd(BH₄)₃-3LiCl extraída a diferentes temperaturas durante el proceso de descomposición: (a) mezcla de partida, (b) 160°C, (c) 215°C, (d) 300°C, (e) 400°C.

Las cantidades de hidrógeno liberadas que predice la estequiometría son 3,6% p/p y 3,1% p/p, para las reacciones (2) y (3), respectivamente. Estos valores están en acuerdo con los obtenidos a partir de las curvas de desorción de hidrógeno, es decir 3,5 y 3,2 % p/p de H (Fig. 2A).

Los gases obtenidos durante la descomposición fueron analizados por infrarrojo y no se detectó la presencia de diborano o de otros gases conteniendo boro. Este resultado es importante, porque confirma que no hay pérdida de boro a través de la fase gaseosa y por ende, es posible encontrar

condiciones experimentales en las que el borohidruro de partida pueda absorber y desorber hidrógeno reversiblemente.

3.2 Deshidruración de mezclas $3\text{LiBH}_4\text{-M}(\text{BH}_4)_3$

Con el propósito de analizar si los borohidruros de Ce y Gd son capaces (en condiciones adecuadas de presión y temperatura) de absorber y desorber hidrógeno reversiblemente, mezclas de composición $6\text{LiBH}_4\text{-MCl}_3$ fueron molidas durante 5 h. Las fases obtenidas luego del procesamiento fueron identificadas por DRX (no mostradas aquí) [10]. Los materiales obtenidos son una mezcla de $3\text{LiBH}_4\text{-M}(\text{BH}_4)_3$ y 3LiCl como co-producto de la reacción. Por lo tanto, durante la molienda se favorece la reacción (1) de formación de los borohidruros de Ce y Gd, quedando LiBH_4 en exceso y LiCl como producto secundario.

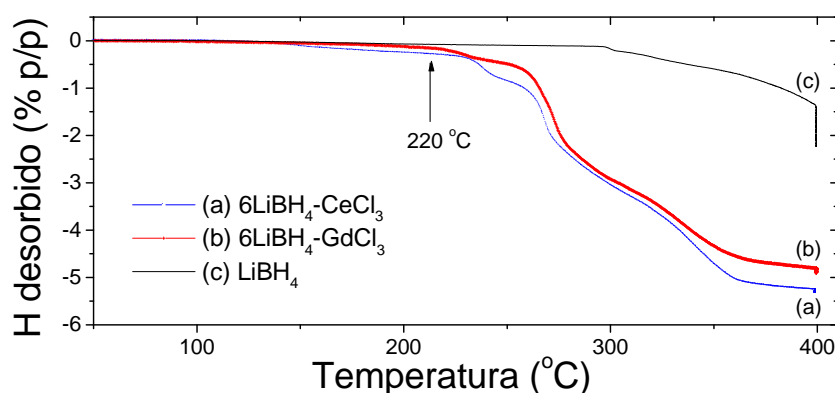


Figura 4: Desorción no isotérmica de hidrógeno a partir de las mezclas: (a) $6\text{LiBH}_4\text{-CeCl}_3$, (b) $6\text{LiBH}_4\text{-GdCl}_3$ y (c) LiBH_4 .

En la Figura 4 se presenta la desorción no-isotérmica de hidrógeno de las muestras $3\text{LiBH}_4\text{-M}(\text{BH}_4)_3$ obtenidas por molienda. En ambos casos el LiCl está presente y si bien no interacciona con las demás fases presentes, es tenido en cuenta para los cálculos de capacidad de almacenamiento (% p/p). Para comparar, se presenta también el comportamiento del LiBH_4 molido en iguales condiciones (curva c). La liberación de hidrógeno comienza a 220°C y continúa hasta 400°C (1,5 h totales), alcanzando 5,3 y 4,9 % p/p de H, para Ce y Gd respectivamente (Fig. 4). A partir de las curvas, el proceso de desorción puede ser dividido en al menos dos etapas: una etapa entre $220\text{-}275^\circ\text{C}$, seguido por la liberación de hidrógeno cubriendo un amplio rango de temperatura entre $275\text{-}400^\circ\text{C}$. La primera etapa presenta un comportamiento similar al de las mezclas $\text{M}(\text{BH}_4)_3\text{-LiCl}$, sugiriendo que esta liberación de hidrógeno (2,2 % p/p) se debe principalmente a la descomposición de $\text{M}(\text{BH}_4)_3$. Por otro lado, considerando que la desorción de hidrógeno a partir de LiBH_4 (Fig. 4, curva c) es un proceso lento en el rango de temperatura de $275\text{-}350^\circ\text{C}$, la subsiguiente liberación de hidrógeno observada en las curvas a y b está asociada a la interacción de LiBH_4 con un producto de la descomposición de $\text{M}(\text{BH}_4)_3$. Es decir, la formación in-situ de CeH_2 y GdH_2 demostrada previamente (sección 3.1, reacciones 2 y 3) es la responsable de la desestabilización de LiBH_4 . Comportamientos similares de desestabilización de LiBH_4 en presencia de MgH_2 o CaH_2 han sido previamente informados y los materiales resultantes consisten en una mezcla de fases reactivas (“reactive hydride composites”) con propiedades promisorias para almacenamiento de hidrógeno [4-6, 11, 12]. Por lo tanto, la formación in-situ de MH_2 a partir de la descomposición de $\text{M}(\text{BH}_4)_3$ posibilita la posterior liberación de hidrógeno, por interacción con el LiBH_4 remanente en la mezcla de partida.

Posteriormente, los materiales deshidrurados fueron hidrurados durante 2 h a 400°C empleando 6,0 MPa de presión de hidrógeno. En la Figura 5 se muestra el comportamiento de deshidruración de las mezclas $\text{LiBH}_4\text{-MCl}_3$ (M=Ce, curva a y M=Gd, curva b) luego de la rehidruración. Para comparar se presenta también la curva correspondiente al LiBH_4 (curva c). La desorción de hidrógeno se inicia para ambas muestras a $\sim 275^\circ\text{C}$ y las cantidades liberadas son aproximadamente 2,3 y 2,0 % p/p de H, para Ce y Gd respectivamente. En comparación con LiBH_4 (Fig. 5, curva c), tanto la velocidad como la temperatura de inicio de la deshidruración fueron mejoradas para ambos materiales conteniendo Ce y Gd.

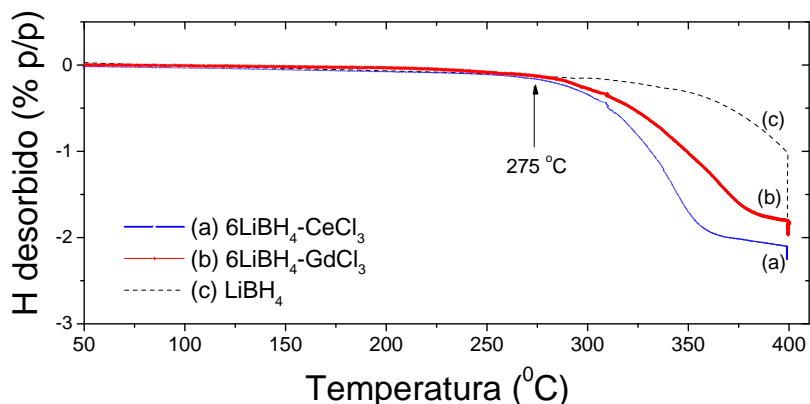
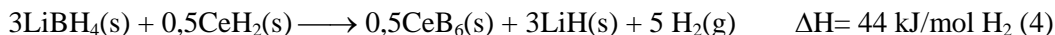


Figura 5: Desorción no isotérmica de hidrógeno:(a) $6\text{LiBH}_4\text{-CeCl}_3$, (b) $6\text{LiBH}_4\text{-GdCl}_3$ y (c) LiBH_4 .

El análisis de las fases residuales luego del proceso de rehidruración (Fig. 6A) y deshidruración (Fig. 6B) permite clarificar la naturaleza de la reversibilidad. A partir de la Figura 6A, podemos identificar la formación de MH_2 (M=Ce, Gd), además de la fase residual LiCl . El LiBH_4 está presente como amorfo, pero su presencia fue dilucidada mediante un análisis térmico (no presentado aquí) donde se observa la transición estructural ortorrómbica a hexagonal y luego la fusión de LiBH_4 [2,3]. En el caso de las muestras deshidruradas (Fig. 5), la formación de CeB_6 (Fig. 6B, curva a) y GdB_4 (Fig. 6B, curva b) es observada. En ambos sistemas, la presencia de MH_2 es detectada en las muestras deshidruradas, indicando reversibilidad parcial de los materiales compuestos. Las reacciones que ocurren pueden representarse:



Los reactivos del lado izquierdo son obtenidos durante la rehidruración de las mezclas $\text{LiBH}_4\text{-MCl}_3$, y los productos del lado derecho se forman durante la deshidruración. Por lo tanto, LiBH_4 es desestabilizado por la formación *in situ* de MH_2 , el cual desorbe hidrógeno para formar CeB_6 y GdB_4 . Estos boruros reaccionan con LiH bajo 6,0 MPa de presión de hidrógeno y 400°C, posibilitando la obtención nuevamente de LiBH_4 y por ende la reversibilidad de almacenamiento de hidrógeno.

La extensión de la reversibilidad depende de la cantidad de MH_2 formada durante la etapa de descomposición de $\text{M}(\text{BH}_4)_3$ (reacciones 2 y 3). Mediciones adicionales han mostrado que la presión empleada durante la desorción (por ejemplo vacío respecto a 0,5 MPa de hidrógeno) favorece la formación de boruros [10]. En particular, la formación de GdB_4 a partir de la descomposición de $\text{Gd}(\text{BH}_4)_3$ comienza a identificarse claramente. Por esta razón, la estequiometría de la descomposición de $\text{Gd}(\text{BH}_4)_3$ será una combinación de la reacción (3) y la siguiente:



Por lo tanto, cuando la descomposición de $\text{M}(\text{BH}_4)_3$ se realiza contra vacío, se obtiene suficiente cantidad de MH_2 para desestabilizar el LiBH_4 remanente en la muestra. En cambio, cuando la descomposición se realiza empleando contra-presión de hidrógeno, la cantidad de GdH_2 formado no es suficiente para descomponer todo el LiBH_4 , reduciendo la extensión de la reversibilidad.

Evidencia previa de la desestabilización de LiBH_4 por CeH_2 fue informada recientemente por Cho *et al.* [11], obteniendo absorción/desorción reversible de hidrógeno a 10 MPa de presión de hidrógeno/vacío empleando TiCl_3 como catalizador. Sin embargo, no hay antecedentes en la literatura sobre la desestabilización de LiBH_4 por MH_2 ($\text{M}=\text{Ce}, \text{Gd}$) formado *in-situ* a partir de la interacción $\text{LiBH}_4\text{-MCl}_3$. En nuestro estudio, el almacenamiento de hidrógeno reversible es observado en condiciones moderadas de presión y temperatura (en comparación con trabajos previos) y sin el empleo de catalizadores [11,12]. Por otro lado, mejores propiedades (mayor velocidad y capacidad de almacenamiento) fueron obtenidas para el sistema $\text{LiBH}_4\text{-CeCl}_3$ en comparación con $\text{LiBH}_4\text{-GdCl}_3$.

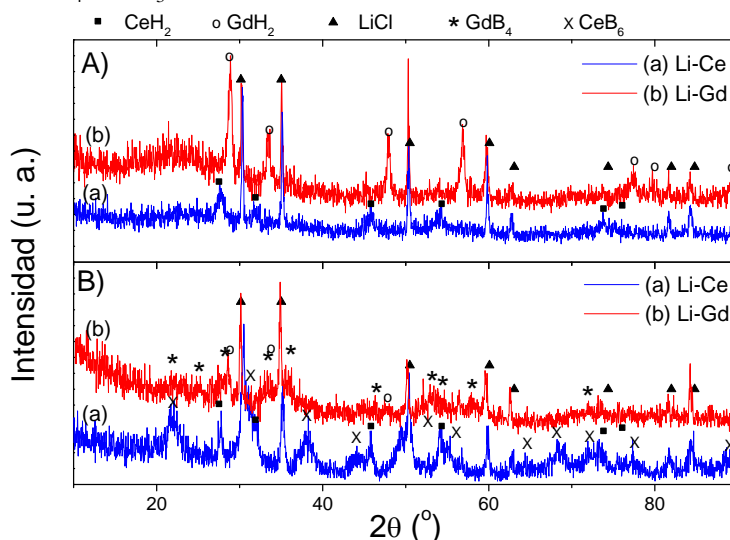


Figura 6: Patrones de DRX para las muestras luego de: (A) primera rehidruración; (B) segunda deshidruración. (a) $3\text{LiH}_4\text{-Ce}(\text{BH}_4)_3$, (b) $3\text{LiH}_4\text{-Gd}(\text{BH}_4)_3$.

La reversibilidad observada en los sistemas $6\text{LiBH}_4\text{-MCl}_3$ es particularmente interesante debido a la ausencia de catalizadores. Sin embargo, es conocido que CeH_2 , CeB_4 y otros hidruros y/o boruros de tierras raras tienen diferente actividad catalítica y consecuentemente diferente efecto sobre la cinética. Por otro lado, la reacción de desestabilización requiere el transporte de masa de diferentes especies (metales, boro e hidrógeno) en un medio líquido-sólido (el LiBH_4 funde a $\sim 280^\circ\text{C}$). Por lo tanto, otro factor que influye el comportamiento cinético de los sistemas $6\text{LiBH}_4\text{-MCl}_3$ está asociado con las específicas difusividades atómicas de cada especie a las temperaturas en las que ocurre el proceso de desorción. Estos factores pueden ser en parte responsables de las buenas cinéticas observadas en comparación con estudios previos [11,12].

4. CONCLUSIONES

En resumen, se ha desarrollado un procesamiento mecanoquímico para producir dos diferentes borohidruros: $\text{Ce}(\text{BH}_4)_3$ y $\text{Gd}(\text{BH}_4)_3$. En el caso del borohidruro de Ce, no existían en la literatura antecedentes sobre este compuesto. En el caso del borohidruro de Gd, sólo se conocía la estructura cristalina a temperatura ambiente. Por lo tanto, la información obtenida relativa a la estructura

cristalina, la estabilidad térmica y la clarificación del proceso de descomposición para ambos borohidruros constituyen un aporte original a la fisicoquímica de estos compuestos. Además, la identificación de una transición de fase estructural en el $\text{Gd}(\text{BH}_4)_3$ a 210°C constituye otro resultado novedoso. La nueva fase obtenida es isoestructural con la encontrada para el $\text{Ce}(\text{BH}_4)_3$ a temperatura ambiente, aportando evidencia adicional sobre las similitudes fisicoquímicas entre ambos compuestos.

Además, se ha estudiado la posibilidad de absorber y desorber hidrógeno reversiblemente a partir de mezclas $3\text{LiBH}_4\text{-M}(\text{BH}_4)_3$ obtenidas por molienda. La liberación de hidrógeno se inicia a 220°C como consecuencia de la descomposición de $\text{M}(\text{BH}_4)_3$ y continúa hasta 400°C debido a la desestabilización de LiBH_4 por la interacción con MH_2 formado *in situ*. Por lo tanto, los hidruros CeH_2 y GdH_2 son efectivos en reducir la temperatura de descomposición de LiBH_4 , sin pérdida de boro en forma de diborano en la fase gaseosa. La rehidratación de las mezclas $6\text{LiBH}_4\text{-MCl}_3$ se logra a 400°C y 6,0MPa de presión de H_2 luego de 2 h, sin el agregado de un catalizador. La reversibilidad de ambos sistemas está basada en la reacción entre CeB_6 y GdB_4 con LiH para formar nuevamente LiBH_4 .

REFERENCIAS

1. B. Bogdanović, M. Schwickardi, "Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials"; *J. Alloys Comp.*, Vol. 235-254 (1997), p. 1-9.
2. A. Züttel, P. Wenger, S. Rentsch, P. Sudan, Ph. Mauron, Ch. Emmenegger, "LiBH₄ a new hydrogen storage material"; *J. Power Sources*, Vol. 118 (2003), p. 1-7.
3. S. Orimo, Y. Nakamori, G. Kitahara, K. Miwa, N. Ohba, S. Towata, A. Züttel; "Dehydriding and rehydriding reactions of LiBH₄"; *J. Alloys Compd.*, Vol. 404-406 (2005), p. 427-430.
4. J. J. Vajo, S. L. Skeith, F. Mertens, "Reversible Storage of Hydrogen in Destabilized LiBH₄"; *J. Phys. Chem. B.*, Vol. 109 (2005), p. 3719-3722.
5. U. Boesenberg, S. Doppiu, L. Mosegaard, G. Barkhordarian, N. Eigen, A. Borgschulte, T.R. Jensen, Y. Cerenius, O. Gutfleisch, T. Klassen, M. Dornheim, R. Bormann, "Hydrogen sorption properties of MgH₂-LiBH₄ composites"; *Acta Mater.*, Vol. 55 (2007), p. 3951-3958.
6. M. Au, A. R. Jurgensen, W. Spencer, D. Anton, F. Pinkerton, S-J. Hwang, C. Kim, R. Bowman, "Stability and Reversibility of Lithium Borohydrides Doped by Metal Halides and Hydrides"; *J. Phys. Chem. C*, Vol. 112 (2008), p. 18661-18671.
7. F. C. Gennari, M. R. Esquivel, "Synthesis and dehydriding process of crystalline Ce(BH₄)₃"; *J. Alloys Compd.*, Vol. 485 (2009), L47-L51.
8. T. Sato, K. Miwa, Y. Nakamori, K. Ohoyama, H. Li, T. Noritake, M. Aoki, S. Towata, S. Orimo, "Experimental and computational studies on solvent-free rare earth metal borohydrides R(BH₄)₃ (R= Y, Dy, and Gd)"; *Phys. Rev. B*, Vol. 77 (2008), p. 104114[1-8].
9. J. J. Andrade-Gamboa, J. A. Puzkiel, L. Fernández-Albanesi, F. C. Gennari, "A novel polymorph of Gadolinium tetrahydroborate produced by mechanical milling"; *Int. J. Hydrogen Energy*, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.07.147.
10. F. C. Gennari, L. Fernández-Albanesi, J. A. Puzkiel, P. Arneodo Larochette, "Reversible hydrogen storage from 6LiBH₄-MCl₃ (M = Ce, Gd) composites by in-situ formation of MH₂"; *Int. J. Hydrogen Energy*, en revisión.
11. S-A. Jin, Y-Su Lee, J. H. Shim, Y. W. Cho, "Reversible hydrogen storage in LiBH₄-MH₂ (M=Ce, Ca) composites"; *J. Phys. Chem. C*, Vol. 112 (2008), p. 9520-9524.
12. J-H. Shim, J-H. Lim, S-u. Rather, Y-S. Lee, D. Reed, Y. Kim, D. Book, Y. W. Cho, "Effect of hydrogen back pressure on dehydrogenation behavior of LiBH₄-based reactive hydride composites"; *J. Phys. Chem. Let.*, Vol. 1 (2010), p. 59-63.