

ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO EN MATERIALES NANOESTRUCTURADOS EN BASE Mg CATALIZADOS POR LiBH₄

Julián Puszkiel^{a,*} y Fabiana Gennari^b

^a Fisicoquímica de Materiales, Centro Atómico Bariloche (CAB–CNEA), Instituto Balseiro, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Universidad de Cuyo (UNCuyo), Av. Bustillo km 9,5, R8402AGP, S. C. de Bariloche, Argentina, jpuszkiel@cab.cnea.gov.ar

^b Fisicoquímica de Materiales, Centro Atómico Bariloche (CAB–CNEA), Instituto Balseiro, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Universidad de Cuyo (UNCuyo), Av. Bustillo km 9,5, R8402AGP, S. C. de Bariloche, Argentina, gennari@cab.cnea.gov.ar

Palabras Claves: Almacenamiento de Hidrógeno, Borohidruros, Molienda mecánica.

Resumen

Los hidruros complejos son materiales con potenciales propiedades para su utilización como medios sólidos para el almacenamiento de hidrógeno. En el presente trabajo se investigan sistemas hidruros compuestos por Mg–Ni y Mg–Fe combinados con pequeñas cantidades de LiBH₄, sintetizados mediante cortos tiempos de molienda mecánica en atmósfera de argón. Los resultados experimentales muestran que en sólo 300 segundos los sistemas hidruros formados alcanzan altas capacidades reversibles de absorción de hidrógeno del 7,0 wt% H (LiBH₄–Mg–Ni) y 5,5 wt% H (LiBH₄–Mg–Fe). Si bien la adición de LiBH₄ no modifica las propiedades termodinámicas de los hidruros en base Mg–Ni(–Fe), este introduce cambios microestructurales y morfológicos que resultan en mayores áreas superficiales, partículas con fisuras y microporos, facilitando la difusión del hidrógeno a través del material hidrurado. Al someter el compuesto LiBH₄–Mg–Ni a sucesivos ciclos de absorción/desorción de hidrógeno a 350 °C se detecta la presencia de una fase inerte irreversible MgNi₃B₂, la cual evidencia la interacción Mg–B y podría tener influencia en el comportamiento cinético observado. Por lo tanto, el agregado de LiBH₄ cumple un rol catalítico en la mejora de las propiedades almacenamiento de hidrógeno de los materiales bajo estudio.

Abstract

Complex borohydrides are promising materials as solid – hydrogen storage media. In this work hydride systems composed of Mg–Ni and Mg–Fe combined with small amounts of LiBH₄ are investigated. These materials are synthesized via short milling times under argon atmosphere and its thermodynamic and kinetic properties analyzed. Experimental results show that reversible hydrogen capacities of 7wt% (LiBH₄–Mg–Ni) and 5.5 wt% (LiBH₄–Mg–Fe) at 573 K are reached in just 300 seconds. Although the addition of LiBH₄ does not modify the thermodynamic behavior of Mg–doped (Ni and Fe) hydrides, it accounts for the microstructural and morphological changes which facilitate the hydrogen diffusion through the formed hydride layer. Further examinations of the LiBH₄–Mg–Ni hydride system proved the formation of MgNi₃B₂ phase under mild hydrogen cycle conditions, i.e. 350 °C under 2.5 MPa of H₂. The detection of this ternary phase evidences irreversible Mg–B interaction during hydrogen cycling and its presence might have effects on the observed kinetic behavior. Therefore, LiBH₄ has a catalytic role enhancing the hydrogen storage properties of the materials under research.

INTRODUCCIÓN

La búsqueda de materiales adecuados para el almacenamiento de hidrógeno es uno de los principales problemas en la utilización del hidrógeno para aplicaciones móviles. Entre los materiales que se investigan para su empleo como potenciales almacenadores de hidrógeno encontramos los hidruros metálicos, hidruros complejos y los nanotubos [1, 2]. A pesar de todo el esfuerzo puesto en la mejora de estos materiales sólidos, con ninguno de los candidatos disponibles se han alcanzado los requisitos técnicos establecidos por la DOE (Departement of Energy-USA) de capacidades reversibles mayores a $> 6,0$ wt% H y $45 \text{ kg H}_2/\text{m}^3$ (para el año 2010) a temperaturas y presiones moderadas, rápidas cinéticas de absorción/desorción de hidrógeno, alta estabilidad al ciclado, mínimos efectos térmicos y bajo costo [3].

El MgH_2 posee elevada capacidad reversible de almacenamiento de hidrógeno (7,6 wt% H) y bajo costo, pero su principal problema es su gran estabilidad termodinámica (elevada entalpía de formación/descomposición) que resulta en temperaturas de absorción/desorción de hidrógeno por encima de $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Muchas investigaciones se han centrado en la mejora de los tiempos de absorción/desorción de MgH_2 por medio de la preparación por molienda mecánica de alta energía de hidruros nanocristalinos y/o la adición de catalizadores adecuados [4–9]. En base a la interacción entre el MgH_2 y distintos hidruros complejos livianos se han propuesto materiales compuestos principalmente por LiNH_2 y LiBH_4 [10–16]. Entre estos hidruros complejos, el LiBH_4 posee potenciales propiedades como material almacenador de hidrógeno para aplicaciones móviles dada su alta capacidad gravimétrica (18,4 wt% H) y volumétrica ($121 \text{ kg H}_2/\text{m}^3$). Sin embargo para su completa deshidrogenación son necesarias temperaturas por encima de $630 \text{ }^\circ\text{C}$ [18]. Se ha demostrado que el agregado de Mg al LiBH_4 por molienda mecánica disminuye la temperatura del comienzo del proceso de deshidrogenación desde $430 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta $360 \text{ }^\circ\text{C}$ [11]. También se ha comprobado que la adición de MgH_2 al LiBH_4 permite la absorción/desorción reversible de hidrógeno y disminuye la entalpía de la reacción [12]. Por otro lado, se han visto mejoras de la cinética de absorción/desorción de hidrógeno del Mg al combinarlo con pequeñas cantidades de LiBH_4 [13, 16]. Estos resultados indican que la presencia del LiBH_4 es crucial, pero aún no se conoce cual es su rol.

En el presente trabajo se muestran mejoras en las propiedades de absorción/desorción de hidrógeno de materiales compuestos por Mg–Ni y Mg–Fe al combinarlos con pequeñas cantidades de LiBH_4 mediante cortos tiempos de molienda mecánica en atmósfera de argón. Se investigan los mecanismos de absorción de hidrógeno a través de la caracterización microestructural, morfológica y comportamiento térmico de los hidruros obtenidos.

EXPERIMENTAL

Preparación de los materiales

Se prepararon materiales compuestos de Mg_{50}Ni y Mg_{15}Fe (Mg en polvo, tamaño de partículas $< 200 \mu\text{m}$, pureza $> 99,9\%$ – Riedel – de Haën; Ni y Fe en polvo, tamaños de partículas de $\sim 100 \mu\text{m}$, pureza $> 99,99\%$, Sigma Aldrich) por medio de la molienda mecánica en un molino planetario (Fritsch P–6) empleando como medio de molienda bolas de acero inoxidable en una relación masa de bolas a masa de material de 40:1 y utilizando una cámara de molienda de 80 cm^3 . El proceso de molienda se llevó a cabo en una atmósfera de argón de $0,1 \text{ MPa}$ durante 10 horas. A los materiales molidos se les adicionó 10 wt% de LiBH_4 (Sigma–Aldrich, pureza ≥ 90) y luego fueron molidos durante 2 horas (Mg_{50}Ni) y 5 horas (Mg_{15}Fe) en las mismas condiciones descriptas. La manipulación de las muestras se llevó a cabo en caja de guantes con atmósfera controlada de oxígeno y humedad ($< 1 \text{ ppm}$), con el fin de evitar la degradación de los materiales.

Caracterización de los materiales

El estudio de las características de los materiales sintetizados se realizó mediante análisis por rayos X (Philips PW 1710/01 Instruments, $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$, monocromador de grafito, 30 mA, 40 kV y

0,02° s⁻¹), microscopía electrónica de barrido (SEM 515, Philips Electronic Instruments) y calorimetría diferencial de barrido (DSC TA 2910, flujo de argón de 120 cm³ min⁻¹ y velocidad de calentamiento de 5 °C min⁻¹). Debido a la susceptibilidad de estos materiales al deterioro por oxidación y principalmente hidrólisis, se tuvo especial cuidado en la manipulación de las muestras. Para llevar a cabo el análisis por rayos X, se utilizó una cámara especialmente diseñada que evita el contacto con la atmósfera. Las muestras que se observaron en el microscopio electrónico de barrido fueron preparadas e introducidas en un recipiente de plástico hermético dentro de caja de guantes y luego transportadas hasta el correspondiente equipo con el fin de minimizar los efectos de la hidrólisis sobre la superficie de los materiales.

Las propiedades cinéticas y termodinámicas de los compuestos fueron evaluadas en un equipo volumétrico tipo Sieverts modificado con controlador de flujo de absorción y desorción [18]. El estudio de las propiedades termodinámicas de los materiales se realizó mediante la medición de isothermas de absorción-desorción de hidrógeno, obteniendo las correspondientes presiones de equilibrios como un promedio de los puntos en la región correspondiente al plateau y aplicando teoría de propagación de errores. Las velocidades y capacidades de absorción de hidrógeno fueron medidas en el rango de temperaturas de 300 a 350 °C y 2.5 MPa.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se pueden observar curvas de absorción de hidrógeno de los materiales en base Mg dopados con Ni y Fe con y sin el agregado de LiBH₄ sintetizados por molienda mecánica en atmósfera de argón. Las correspondientes velocidades de absorción fueron llevadas a cabo luego de activar las muestras mediante sucesivos ciclos de absorción/desorción de hidrógeno hasta alcanzar un estacionario en capacidad. Como se puede apreciar todos los materiales presentan velocidades de absorción similares hasta alcanzar el 1,0 wt% H de capacidad. Luego de esta etapa, la velocidad de absorción de hidrógeno de los materiales sin el agregado de LiBH₄ disminuye notablemente, alcanzando la saturación (~ 2 wt% H) en 30 minutos a una temperatura de 350 °C. Por el contrario, las muestras que contienen LiBH₄ alcanzan capacidades de ~ 7,0 wt% H (Ni) y ~ 5,5 wt% H (Fe) sólo 300 segundos a 300 °C.

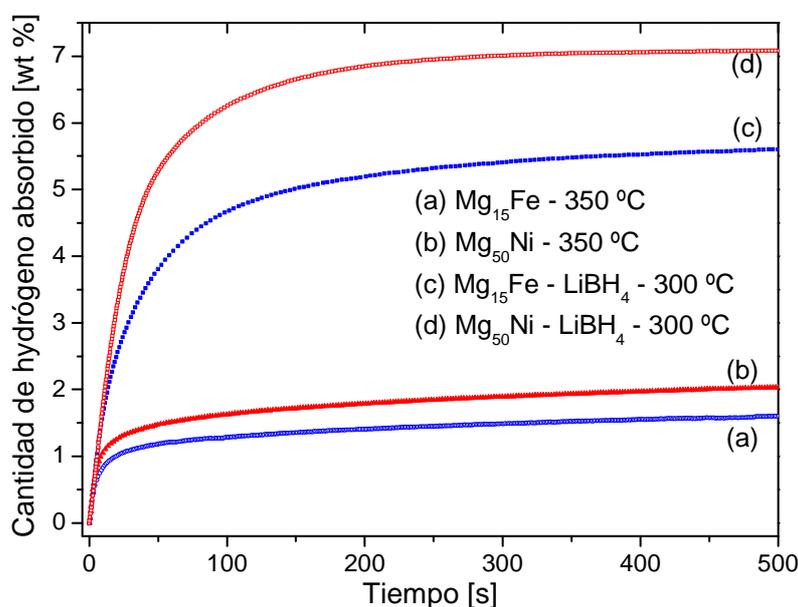


Figura 1: Velocidades de absorción de hidrógeno a 350 °C de (a) Mg₁₅Fe y (b) Mg₅₀Fe, y a 300 °C de (c) Mg₁₅Fe-LiBH₄ y (d) Mg₅₀Ni-LiBH₄.

Las velocidades de absorción de hidrógeno observadas son superiores a las reportadas en trabajos anteriores donde se estudiaron materiales similares compuestos por Mg–LiBH₄, los cuales poseen cinéticas de absorción más lentas a 300 °C con capacidades que llegan al 6,0–7,0 wt% H en 40 minutos [13, 16].

Se ha sugerido que el LiBH₄ podría tener un efecto catalítico sobre el Mg, modificando el modo en el cual el hidrógeno es absorbido [13, 16]. Sin embargo, no está claro aún si el rol del LiBH₄ es catalítico o tiene algún tipo de influencia sobre la termodinámica de los materiales compuestos. Por esta razón es necesario analizar cual es la potencial incidencia del LiBH₄ sobre la termodinámica de dichos materiales. Para ello se realizaron mediciones de isothermas de presión – composición de las muestras con y sin el agregado de LiBH₄ a distintas temperaturas. Luego se estimaron las presiones de equilibrio correspondientes a cada temperatura y se construyeron los gráficos de van't Hoff (Figura 2), de los cuales se obtuvieron los parámetros termodinámicos de los sistemas hidruros.

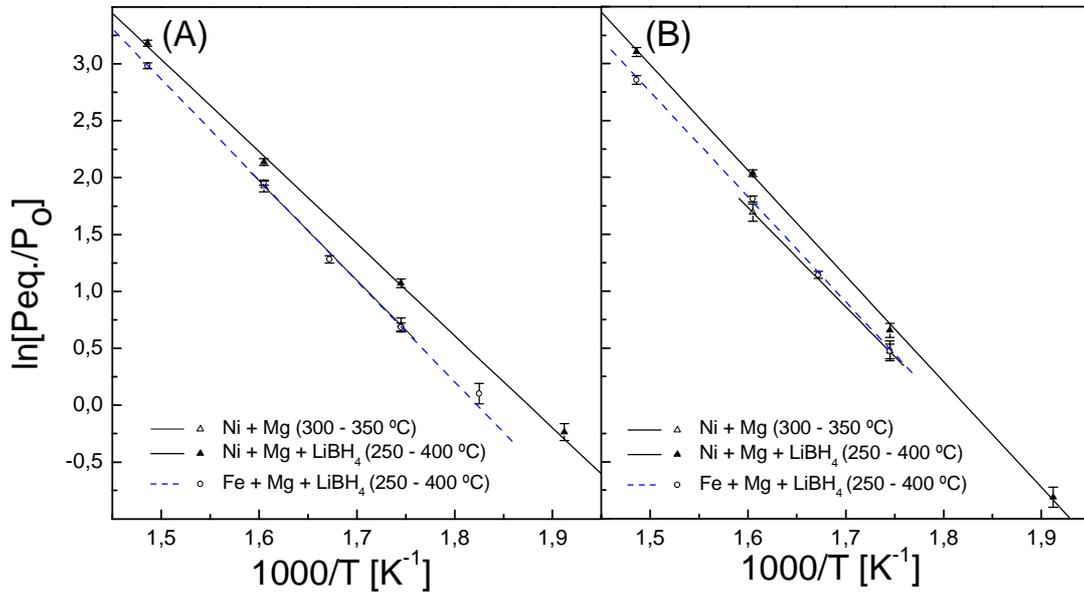


Figura 2: Gráficos de van't Hoff de (A) absorción y (B) desorción del Mg₅₀Ni, Mg₅₀Ni–LiBH₄ y Mg₁₅Fe–LiBH₄.

En la Tabla I se puede apreciar que no existen diferencias relevantes en las entalpías de formación y descomposición entre los materiales evaluados, estando estos valores cercanos a los reportados para el MgH₂ [20, 21]. Estos resultados indican que el comportamiento termodinámico de los materiales en base Mg no se ve modificado por la adición de LiBH₄.

Tabla I: Entalpías y entropías de formación y descomposición obtenidas del gráfico de van't Hoff.

Materiales	Absorción		Desorción	
	ΔH [kJ.mol ⁻¹ H ₂]	ΔS [J . mol ⁻¹ H ₂ K ⁻¹]	ΔH [kJ.mol ⁻¹ H ₂]	ΔS [J . mol ⁻¹ H ₂ K ⁻¹]
Mg + Ni ⁽¹⁾	- 72	-132	- 72	-132
Mg + Ni + LiBH ₄ ⁽²⁾	- 67 ± 1	-126 ± 2	- 77 ± 2	-140 ± 3
Mg + Fe ⁽³⁾	- 65 ± 2*	-122 ± 4*	- 71 ± 2**	-128 ± 2**
Mg + Fe + LiBH ₄ ⁽⁴⁾	- 73 ± 1	-134 ± 2	- 76 ± 2	-138 ± 3
MgH ₂ ⁽⁵⁾	-70 [21]	-126 [21]	-74.4 [22]	-135 [22]

Rangos de temperatura en los cuales se determinaron los parámetros termodinámicos:

⁽¹⁾300 – 350 °C

⁽²⁾300 – 400 °C

⁽³⁾250 – 400 °C (Parámetros termodinámicos correspondientes a: *Mg₂FeH₆–MgH₂ y **MgH₂, Ref. [20])

⁽⁴⁾300 – 400 °C

⁽⁵⁾300 – 400 °C (Ref. [21])

314 – 576 °C (Ref. [22])

En base a los resultados del análisis termodinámico (Tabla I) y el comportamiento cinético que presentan los materiales (Figura 1), es posible inferir que el LiBH_4 sólo tiene un rol catalítico. Sin embargo el mecanismo de acción por el cual se ve favorecida la interacción entre el hidrógeno y los materiales bajo estudio no ha sido esclarecido aún.

Se han llevado a cabo estudios de las cinéticas de absorción del MgH_2 combinándolo con NaBH_4 en lugar de LiBH_4 , encontrándose que el Li^+ puede influir en el proceso de absorción/desorción de hidrógeno [13]. Por otro lado, se ha observado que la interacción Mg-LiBH_4 no resulta en la formación de fases constituidas por Li-Mg , y medidas adicionales con Mg y LiH han llevado a concluir que el LiH formado a partir de la descomposición del LiBH_4 podría mejorar las velocidades de desorción del MgH_2 [16]. Para dilucidar la influencia del Li^+ sobre la cinética, se han llevado a cabo mediciones de la velocidad de absorción de un material compuesto por $\text{Mg}_{15}\text{Fe-10wt\%LiAlH}_4$ (Figura no mostrada) y se ha verificado que no existen diferencias respecto del Mg_{15}Fe . Por consiguiente, es posible descartar el efecto del Li^+ como la principal razón de la mejora de las propiedades de absorción de hidrógeno de los compuestos $\text{Mg}_{50}\text{Ni-LiBH}_4$ y $\text{Mg}_{15}\text{Fe-LiBH}_4$.

Con el objetivo de clarificar el rol del LiBH_4 sobre el comportamiento cinético del Mg , se investigaron las características del compuesto que posee las mejores propiedades para el almacenamiento, $\text{Mg}_{50}\text{Ni-LiBH}_4$. La microestructura de los materiales molidos Mg_{50}Ni y $\text{Mg}_{50}\text{Ni-LiBH}_4$ se puede observar en la Figura 3. Los aglomerados de Mg dopados con Ni muestran superficies que denotan procesos de soldadura en frío y tamaños que van desde los 50 a los 120 μm , Figuras 3A y B. En cambio, los aglomerados del compuesto $\text{Mg}_{50}\text{Ni-LiBH}_4$ presentan tamaños que se encuentran por debajo de los 30 μm que tienen un aspecto granular con superficies inhomogéneas con pequeñas cavidades y fisuras, Figuras 3C y D.

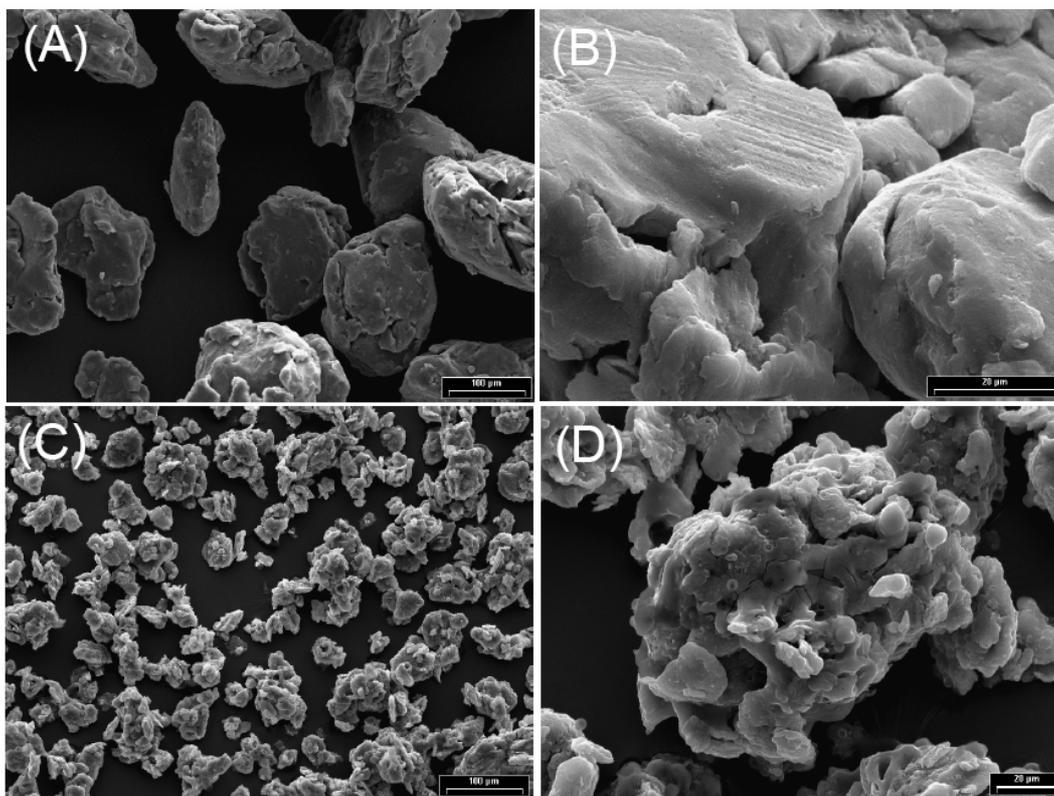


Figura 3: Micrografías tomadas con electrones secundarios de (A) Mg_{50}Ni – 100 micrones, (B) Mg_{50}Ni – 20 micrones, (C) $\text{Mg}_{50}\text{Ni-LiBH}_4$ – 100 micrones y (D) $\text{Mg}_{50}\text{Ni-LiBH}_4$ – 20 micrones.

Los tamaños de cristalita del Mg fueron reducidos desde 45 nm a 35 nm al someter al $Mg_{50}Ni$ al proceso de molienda mecánica (análisis por rayos X no mostrados). Al agregar $LiBH_4$ al $Mg_{50}Ni$ se notó que el tamaño de cristalita del Mg disminuye aún más, alcanzando los 20 nm. Evidentemente, la presencia del $LiBH_4$ durante el proceso de molienda es responsable de las modificaciones microestructurales que experimenta el material.

Análisis por rayos X del $Mg_{50}Ni-LiBH_4$ luego del proceso de molienda (Figura 4a), $Mg_{50}Ni$ y $Mg_{50}Ni-LiBH_4$ luego de absorber hidrógeno a 300 °C (Figuras 4b y 4c) muestran que el $LiBH_4$ desaparece luego de sucesivos ciclos de absorción y desorción de hidrógeno, lo cual indica que el calentamiento induce una reacción de descomposición. Este resultado concuerda con la descomposición térmica que se observa en las medidas obtenidas por calorimetría diferencial de barrido, mostradas en la Figura 5.

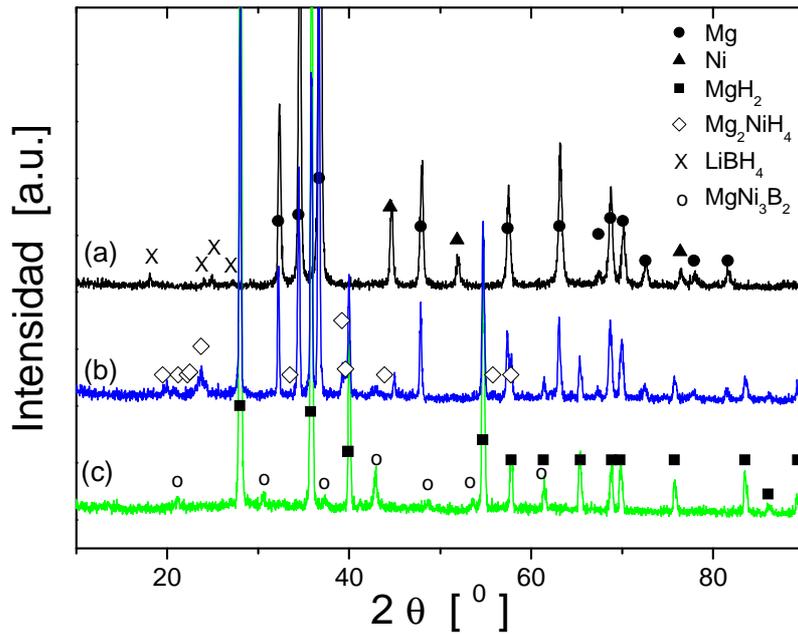


Figura 4: Resultados de los análisis por rayos X de: (a) $Mg_{50}Ni-LiBH_4$ luego del proceso de molienda, (b) $Mg_{50}Ni$ y (c) $Mg_{50}Ni-LiBH_4$ luego de absorber hidrógeno a 300 °C.

El compuesto $Mg_{50}Ni-LiBH_4$ luego de la molienda presenta un primer pico endotérmico a ~ 120 °C que corresponde a la transformación de fase ortorrómbica – hexagonal del $LiBH_4$ y un segundo pico debido a la fusión del $LiBH_4$ a los ~ 280 °C (Figura 5a) [11]. Dichos eventos endotérmicos se encuentran ausentes en los materiales compuestos por $Mg_{50}Ni$ (Figura 5b) y $Mg_{50}Ni-LiBH_4$ (Figura 5c) demostrando la total descomposición del $LiBH_4$. Sin embargo se observan eventos térmicos de considerable magnitud debidos a la descomposición del MgH_2 a ~ 360 y ~ 330 °C, respectivamente. En el caso del $Mg_{50}Ni$ (Figura 5b), se observa la aparición de un pequeño pico adicional a los ~ 240 °C (Figura insertada) el cual se le atribuye a la transición de fase ortorrómbica (baja temperatura) – cúbica (alta temperatura) del hidruro Mg_2NiH_4 , lo cual esta en acuerdo con el difractograma mostrado en la Figura 4b [22, 23]. Por consiguiente, el hecho de que la fase hidruro conformada por $Mg_{50}Ni-LiBH_4$ libere hidrógeno a más baja temperatura (Figura 5c) podría ser la consecuencia de algún tipo de interacción entre el Mg_2NiH_4 and $LiBH_4$.

La presencia de $LiBH_4$ durante el proceso de molienda introduce grandes cambios en la morfología (Figura 3) y en la microestructura de los materiales, tales como reducción del tamaño de cristalita y aglomerado (Figura 3 y 4), incremento del área superficial, creación de defectos superficiales, etc., los cuales mejoran las características cinéticas de los materiales (Figura 1) [24]. Sin embargo, los análisis por rayos X (Figura 4a) y térmicos (Figura 5a) del $Mg_{50}Ni-LiBH_4$ luego de la molienda muestran que no existe interacción entre el $LiBH_4$, Mg y Ni.

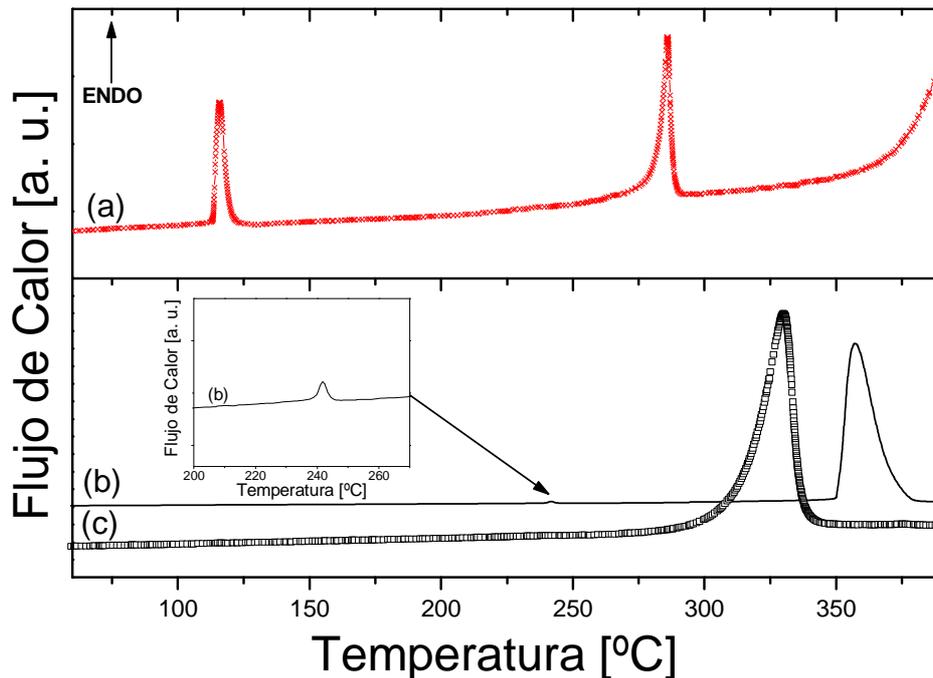


Figura 5: Curvas obtenidas por calorimetría diferencial de barrido de: (a) $\text{Mg}_{50}\text{Ni-LiBH}_4$ luego del proceso de molienda, (b) Mg_{50}Ni y $\text{Mg}_{50}\text{Ni-LiBH}_4$ luego de absorber hidrógeno a 300 °C.

Luego de someter al $\text{Mg}_{50}\text{Ni-LiBH}_4$ a sucesivos ciclos de absorción, se detectó una fase inerte ternaria constituida por MgNi_3B_2 (Figura 3c), la cual está relacionada con la presencia del LiBH_4 . Esta fase ternaria fue obtenida en condiciones no tan severas de presión y temperatura (< 350 °C y 2,5 MPa) como las reportadas en anteriores trabajos [25–27]. Durante los sucesivos ciclos de absorción/desorción el MgNi_3B_2 no absorbe hidrógeno, lo cual está en acuerdo con los resultados experimentales y las consideraciones geométricas publicadas [25, 26]. Este compuesto podría haber sido el producto de la reacción entre $\text{Mg}_2\text{NiH}_4(\text{s})$ (Fig. 4b), $\text{Ni}(\text{s})$ y $\text{B}(\text{s})$ provenientes de la descomposición del LiBH_4 , evidenciando la interacción Mg–B.

La termodinámica de los sistemas hidruros obtenidos no es afectada por la presencia del MgNi_3B_2 pues este no reacciona reversiblemente con hidrógeno. Pero su presencia podría influir en el comportamiento cinético del $\text{Mg}_{50}\text{Ni-LiBH}_4$ mediante la generación de nuevas vías para la reacción sólido–gas. Esta interacción es indudablemente diferente a la observada entre el Mg–B para la formación de MgB_2 , la cual es reversible durante los sucesivos ciclos de absorción/desorción de hidrógeno y disminuye drásticamente la barrera cinética y termodinámica de las reacciones de hidruración de los brohidruros complejos [12, 28]. Por lo tanto, estudios adicionales con compuestos en base Mg son necesarios para poder entender cuáles son los mecanismos por los cuales la microestructura y las reacciones de hidruración de los materiales son modificadas por la adición de LiBH_4 y poder así lograr materiales con mejores propiedades para el almacenamiento de hidrógeno.

CONCLUSIONES

El agregado de pequeñas cantidades de LiBH_4 al Mg dopado con Ni y Fe durante la molienda mecánica origina cambios de las características morfológicas y microestructurales de los materiales molidos los cuales mejoran su comportamiento cinético de absorción de hidrógeno. Entre los materiales estudiados, el compuesto $\text{Mg}_{50}\text{Ni-LiBH}_4$ alcanza la más alta capacidad de almacenamiento (~ 7,0 wt% H) a 300 °C en tan sólo 300 segundos. Mediante caracterizaciones adicionales se ha comprobado que la hidruración del $\text{Mg}_{50}\text{Ni-LiBH}_4$ en condiciones moderadas de

temperatura y presión resulta en la formación de una fase inerte irreversible MgNi_3B_2 . Este compuesto evidencia la interacción irreversible entre el Mg-B y podría tener influencia en el comportamiento cinético observado. La detección de dicha fase inerte abre la posibilidad de obtener borohidruros ternarios en condiciones moderadas de presión y temperatura los cual podría favorecer la reversibilidad del LiBH_4 .

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CONICET, ANPCyT y al Instituto Balseiro (UNCuyo) por la financiación parcial para llevar a cabo el trabajo.

REFERENCIAS

- [1] A. Seayad, D. M. Antonelli, *Adv. Mater.* 16 (2004) 7065–7077.
- [2] M. Fichtner, *Adv. Eng. Mater.* 7 (2005) 443–455.
- [3] S. Satyapal, J. Petrovic, C. Read, G. Thomas, G. Ordaz, *Catalysis Today* 120 (2007) 246–256.
- [4] G. Liang, J. Huot, S. Boily, A.V. Neste, R. Schulz, *J. Alloys Compd.* 292 (1999) 247–252.
- [5] H. Reule, M. Hirscher, A. Weißhardt, H. Kronmüller, *J. Alloys Compd.* 305 (2000) 246–252.
- [6] W. Oelerich, T. Klassen, R. Bormann, *J. Alloys Compd.* 315 (2001) 237–241.
- [7] G. Barkhordarian, T. Klassen, R. Bormann, *Scr. Mater.* 49 (2003) 213–217.
- [8] N. Hanada, T. Ichikawa, H. Fujii, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 7188–7194.
- [9] G. Barkhordarian, T. Klassen, R. Bormann, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 11020–11024.
- [10] W. Luo, *J. Alloys Compd.* 381 (2004) 284–287.
- [11] Orimo S., Y. Nakamori, et al. *J. Alloys Compd.* 427 (2005) 404–406.
- [12] J.J. Vajo, S.L. Skeith, F. Mertens, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 3719–3722.
- [13] S.R. Johnson, P.A. Anderson, P.P. Edwards et al., *Chem. Commun.*, 22 (2005) 2823–2825.
- [14] X.B. Yu, D.M. Grant, G.S. Walker, *Chem. Commun.* 37 (2006) 3906–3908.
- [15] 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, *Acta Materialia* 55 (2007) 3951–3958.
- [16] J. F. Mao, Z. Wu, T. J. Chen, B.C. Weng, N.X. Xu, T.S. Huang, Z.P. Guo, H.K. Liu, D.M. Grant, G.S. Walker and B. Yu, *J. Phys Chem. C* 111 (2007) 12495–12498.
- [17] A. Züttel, P. Wenger, S. Rentsch, P. Sudan, Ph. Mauron, Ch. Emmenegger, *J. of Power Sources* 118 (2003) 1–7.
- [18] G. Meyer, D. S. Rodríguez, F. Castro and G. Fernández, *Hydrogen Energy Progress, Proceedings of the 11th World Energy Conference, Stuttgart, (1996) Vol. 3: 1293–1297.*
- [19] J. A. Puszkiel, P. Arneodo Larochette, F.C. Gennari, *J. Power Sources* (2008), doi:10.1016/j.jpowsour.2008.09.101.
- [20] A.S. Pedersen, J. Kjoller, B. Larsen, B. Vigeholm, *Int. J. Hydrogen Energy* 8(3) (1983) 205 – 211.
- [21] J. F. Stampfer, C.E. Holley, J.F. Suttle., *J Am Chem. Soc.* 82 – 70 (1960) 3504–3508.
- [22] P. Zolliker, K. Yvon, C.H. Baerlocher, *J. Less Common Met.* 115 (1986) 65–78.
- [23] D. Noréus, L. Kihlberg, *J. Less Common Met.* 123 (1986) 233–239.
- [24] A. Zaluska, L. Zaluski, J.O. Strom-Olsen, *J. Alloys Compd.* 288 (1999) 217–225.
- [25] K. J. Gross, A. Züttel, L. Schlapbach, *J. Alloys Compd.* 274 (1998) 234–225.
- [26] K. J. Gross, A. Züttel, L. Schlapbach, *J. Alloys Compd.* 274 (1998) 239–247.
- [27] P. Manfrinetti, M. Pani, S. K. Dhar, R. Kulkarni, *J. Alloys Compd.* 428 (2007) 94–98.
- [28] G. Barkhordarian, T. Klassen, M. Dornheim, R. Bormann, *J. Alloys Compd.* 440 (200) L18 – L21.