

ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO EN Li_3N

L. Fernández Albanesi^(1,2), F. C. Gennari⁽¹⁻³⁾ y P. Arneodo Larochette⁽¹⁻³⁾

⁽¹⁾Centro Atómico Bariloche (CNEA), R8402AGP, S. C. de Bariloche, ARGENTINA

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

⁽³⁾Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, CONICET, ARGENTINA

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

RESUMEN

El nitruro de litio (Li_3N) es un potencial material para almacenamiento de hidrógeno debido a su alta capacidad teórica de absorción de H_2 en forma de LiNH_2 (10,4 % en peso). En este trabajo se estudia la formación de LiNH_2 a partir de diferentes muestras de Li_3N : comercial, después de un tratamiento térmico y Li_3N obtenido luego del proceso de molienda mecánica. A estas muestras se las somete a ciclos de absorción-desorción de H_2 en el rango de temperatura de 200-300°C y de 0,7-3MPa de presión con el fin de determinar la capacidad y la reversibilidad del proceso. Con el propósito de analizar el efecto del agregado de LiH sobre la reversibilidad de almacenamiento de hidrógeno, se prepararon mezclas Li_3N -LiH en relación molar 1:1.5 respectivamente.

Luego de las experiencias realizadas se puede concluir lo siguiente:

- se logra la formación de LiNH_2 a partir de Li_3N e H_2 en las diferentes muestras de Li_3N preparadas
- la mayor capacidad de almacenamiento es alcanzada por la muestra de Li_3N sin tratamiento alguno
- la reversibilidad del proceso de absorción-desorción de hidrógeno luego del segundo ciclo se mantiene constante sólo para las muestras con LiH agregado
- durante el proceso de molienda, en condiciones de temperatura ambiente y atmósfera de argón (0,1 MPa) la fase estable α - Li_3N transforma a la metaestable β - Li_3N

Tópico 5: Materiales Compuestos

Palabras clave: almacenamiento, hidrógeno, amida, imida

1. INTRODUCCIÓN

La absorción-desorción de hidrógeno en matrices sólidas permite disponer y transportar el mismo en forma compacta y segura. Materiales hidrurados en fase sólida son conceptualmente atractivos dado que su densidad volumétrica puede ser mayor a la del hidrógeno comprimido o en estado líquido, y a que no serían necesarios tanques criogénicos o especialmente preparados para soportar altas presiones. Los trabajos de investigación se han focalizado en el estudio de diversos compuestos capaces de almacenar hidrógeno, por ejemplo: hidruros formados por elementos livianos, metálicos y complejos; nanotubos y fibras; materiales orgánicos-metálicos microporosos entre otros.

En 1910 Dafert y Miklayz [1] reportaron que la reacción entre Li_3N (nitruro de litio) e H_2 formaba Li_3NH_4 (una mezcla de 2LiH y LiNH_2), la cual teóricamente puede almacenar 10.4% en peso de H_2 . Además encontraron que el Li_3NH_4 podía ser descompuesto parcialmente liberando H_2 . El interés en la hidrogenación de Li_3N fue renovado [2] después de los resultados publicados por Chen et al. [3] en 2002. A partir de ese momento diversos grupos de investigación [2-9] en todo el mundo realizaron diferentes estudios de mecanismos de absorción-desorción de mezclas de LiNH_2 (amida de litio) e LiH (hidruro de Litio). Chen et al. demostraron que la reacción entre Li_3N y H_2 ocurre en dos etapas y que 6.5% en peso de H_2 fue reversiblemente absorbido-desorbido a 255°C de acuerdo a la reacción (2)



Teniendo en cuenta la adecuada capacidad de almacenamiento de LiNH_2 y que la reacción (2) puede ser reversible en condiciones de temperatura y presión moderadas, seleccionamos el sistema Li-N-H para su estudio en aplicaciones de almacenamiento.

Con el objetivo de obtener una matriz sólida almacenadora de hidrógeno, en este trabajo se estudió la reacción de formación de LiNH_2 a partir de muestras de Li_3N tratado de diferentes maneras y de muestras a las que se les agregó LiH con el fin de estudiar su efecto sobre la reversibilidad del proceso. Las técnicas utilizadas para caracterizar las matrices sólidas base y procesadas en esta etapa del trabajo serán XRD y FTIR. Se presentará un análisis del efecto del material de partida sobre la cinética de absorción-desorción de hidrógeno, la capacidad de almacenamiento y la reversibilidad.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los materiales de partida empleados son polvos de Li_3N (80 mesh; pureza > 99.9%, Aldrich) y de LiH (pureza > 95.0%, Fluka). La pureza de los gases utilizados (H_2 y Ar) es 99,999%.

Debido a la alta reactividad del Li_3N con aire (se forma Li_2O e LiOH) todas las muestras fueron manipuladas dentro de caja de guantes en atmósfera de argón. La caja de guantes MBraun consta de un sistema de purificación y circulación de gas automático, con sensores de oxígeno y humedad integrados que mantiene las concentraciones de oxígeno y humedad por debajo de 1 ppm.

Tres tipos de Li_3N fueron usados en las experiencias: Li_3N sin tratar (comercial), Li_3N tratado térmicamente y Li_3N procesado por molienda mecánica. Además, se prepararon mezclas de composición $\text{Li}_3\text{N}:1.5\text{LiH}$ mediante molienda mecánica en un molino planetario Fritsch-Pulverisette P6 utilizando cámaras adecuadas para trabajar en atmósfera controlada (hidrógeno o argón) y a presiones de hasta 1MPa. Las condiciones en las que se realizaron fueron atmósfera de Ar a 0,1MPa; 400 rpm y relación masa bolas-masa compuesto 40:1.

Las mediciones de absorción-desorción de hidrógeno se llevaron a cabo en un equipo volumétrico tipo Sieverts para mediciones P-T-x y cinéticas isotérmicas e isobáricas (desarrollado en nuestro laboratorio); en todos los casos la masa de las muestras fue de aproximadamente 150mg. El Li_3N tratado térmicamente se preparó en este equipo, sometiendo a la muestra a una temperatura de 400°C y vacío durante 4 horas.

La caracterización estructural de las muestras se realizó por medio de difracción de rayos X de polvos en un equipo Philips PW 1710/01 Instruments con radiación $\text{CuK}\alpha$ (monocromador de grafito). Para la manipulación, traslado y medición de los polvos se utilizó una celda diseñada en nuestro grupo de trabajo que permite mantenerlos en atmósfera controlada. La estabilidad térmica de las muestras se analizó empleando calorimetría diferencial de barrido (TA 2910, TA Instruments), con rampas de 5 °C/min y caudal de argón de 122 ml/min. Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en un FTIR Perkin Elmer modelo Spectrum 400. Se prepararon pastillas en caja de guantes y las mismas se midieron dentro de celdas diseñadas para mantenerlas aisladas del contacto con el aire.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para analizar la interacción de hidrógeno con Li_3N (nitruro de Litio), se prepararon tres muestras con características microestructurales y/o estructurales diferentes: Li_3N comercial sin tratar, molido y tratado térmicamente. El Li_3N disponible comercialmente presenta una coexistencia de fases α y β (Figura 1 (a)). Estructuralmente el Li_3N cristaliza en un sistema hexagonal α - Li_3N en condiciones de temperatura y presión ambiente (grupo espacial P6/mmm). A una presión aproximada de 0,6GPa y temperatura ambiente se observa la transformación del α - Li_3N en β - Li_3N (grupo espacial $\text{P6}_3/\text{mmc}$), esta fase a presión atmosférica es metaestable y se encuentra mezclada con la α - Li_3N [11]. Con el incremento de la presión hasta 36-45 GPa la fase β - Li_3N se transforma en γ - Li_3N (Fm3m) [12].

Durante la preparación del material de partida por molienda mecánica se observó que la fase α - Li_3N transforma a β - Li_3N , en condiciones de temperatura ambiente y atmósfera de argón (0,1 MPa). Se realizaron moliendas por

diferentes tiempos: 1, 5, 10 y 20 horas y los difractogramas obtenidos se presentan en la Figura 1 (b)-(e). La transformación de fase es evidente desde la muestra procesada por molienda 1 hora (Figura 1 (b)), y a partir de las 5 horas de molienda la relación de intensidad entre los picos de las fases α y β se mantiene prácticamente constante. Tiempos adicionales de molienda hasta 20h muestran que esta relación no se modifica y que todavía queda un remanente de la fase α -Li₃N (Figura 1(e)).

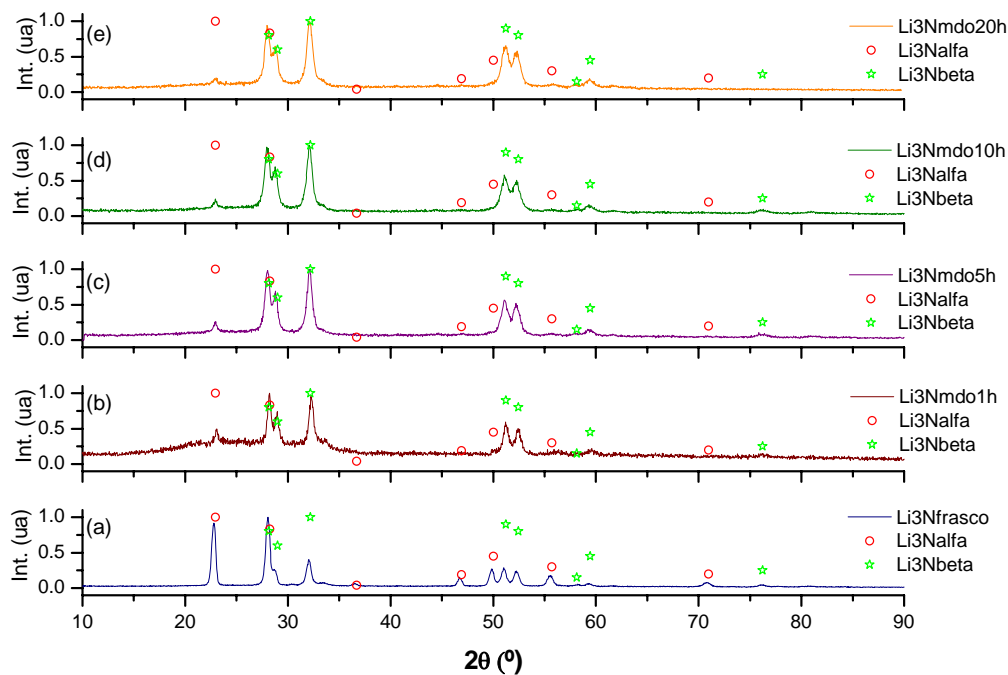


Figura 1: Difracción de rayos X de Li₃N: (a) comercial; (b) mdo.1h; (c) mdo. 5h; (d) mdo. 10h; (e) mdo. 20h

Los estudios de calorimetría diferencial de barrido de las muestras de Li₃N comercial y molido a diferentes tiempos se presentan en la Figura 2. Se puede observar la presencia de un evento exotérmico, que se asocia a la transición de la fase β -Li₃N metaestable a la fase α -Li₃N estable. La temperatura de esta transición se incrementa a medida que la muestra fue molida por mayores tiempos. Para comprender la naturaleza de este proceso, es necesario realizar estudios adicionales que exceden el objetivo del presente trabajo.

El tratamiento térmico de la muestra de Li₃N se realizó en el equipo volumétrico a 400°C y en vacío durante 4 horas. Es de esperar que ocurra la transición de fase β -Li₃N metaestable a la fase α -Li₃N estable de acuerdo a los estudios calorimétricos (ver Figura 2 (a)). Además de esta modificación estructural, han ocurrido cambios importantes en la microestructura. Observaciones realizadas por medio de microscopía electrónica de barrido (no presentadas aquí) muestran que el material tratado térmicamente ha experimentado crecimiento de grano y sinterizado respecto del material de partida, debido al efecto de la temperatura. Este pretratamiento del Li₃N ha sido sugerido en la literatura como crucial para evitar la formación de “puntos calientes” durante el proceso de absorción de hidrógeno (reacción exotérmica) [7-8], y su efecto sobre la cinética de absorción será analizado a continuación.

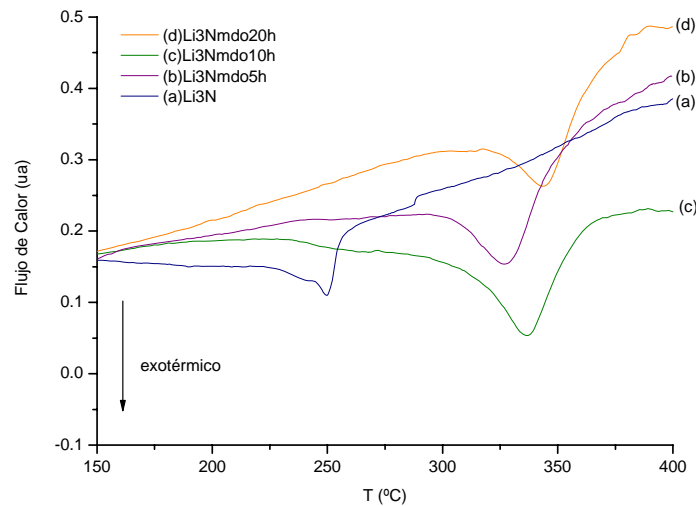


Figura 2: DSC de Li_3N : (a) comercial; (b) mdo. 5h; (c) mdo. 10h; (d) mdo. 20h

Con el propósito de obtener la amida de litio LiNH_2 y determinar el efecto de las características microestructurales y estructurales del Li_3N , se estudió la absorción de hidrógeno empleando las tres muestras presentadas previamente. Las cinéticas de hidruración fueron realizadas en el equipo volumétrico a la temperatura de 200°C y a la presión de 3MPa de H_2 . En la Figura 3 se presentan estas curvas. Se puede observar que el Li_3N comercial, sin tratamiento alguno, absorbió 9.5% p/p de H_2 (7.4% en las 3 primeras horas y luego lentamente un adicional de 2.1% p/p en las restantes 11 horas). En el caso del Li_3N tratado térmicamente la muestra absorbió 8.2% p/p (5.9% y 2.3% p/p) y el valor de absorción de H_2 en el Li_3N molido 20 horas fue del 7.0% p/p (5.3% y 1.7% p/p).

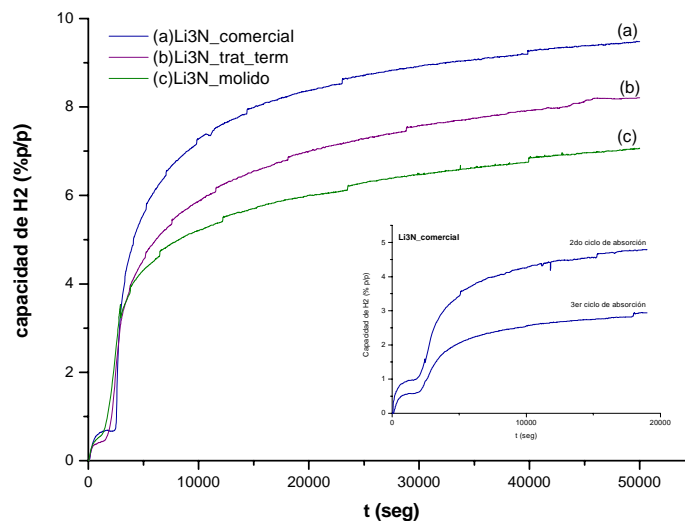


Figura 3: Absorción de H_2 a 200°C y 3MPa por Li_3N : (a) comercial; (b) tratado térmicamente; (c) molido 20h

En la Figura 4 se presentan las curvas de absorción de Li_3N y Li_3N molido 5 horas, a 200°C y 0.7MPa de H_2 . Si bien la velocidad de absorción del Li_3N molido es mayor durante los primeros minutos, la capacidad total de almacenamiento es superior en el caso del Li_3N sin tratamiento previo. El mismo comportamiento se observó en

las absorciones de la Figura 3 a 200°C y 3.0MPa pero dado que éstas se realizaron no isotérmicamente, hasta llegar a la temperatura de 200°C, se observa mejor este comportamiento en las curvas de la Figura 4 cuyas absorciones se realizaron isotérmicamente.

Es conocido que la molienda mecánica modifica las características microestructurales de un material (reduce el tamaño de aglomerado, introduce de defectos, disminuye el tamaño de cristalita, etc.), favoreciendo de este modo la interacción con hidrógeno [13]. El resultado obtenido para Li₃N molido puede asociarse a la modificación estructural de las fases presentes en el material de partida: la formación de fase β-Li₃N metaestable puede ser la responsable de dificultar la incorporación de hidrógeno y contrarrestar el efecto beneficioso de la molienda. Un efecto negativo asociado a la presencia de esta fase fue mencionado anteriormente en la literatura [14]. Actualmente, estamos analizando si existe una correlación entre la estructura cristalográfica y la imposibilidad de ingreso del hidrógeno.

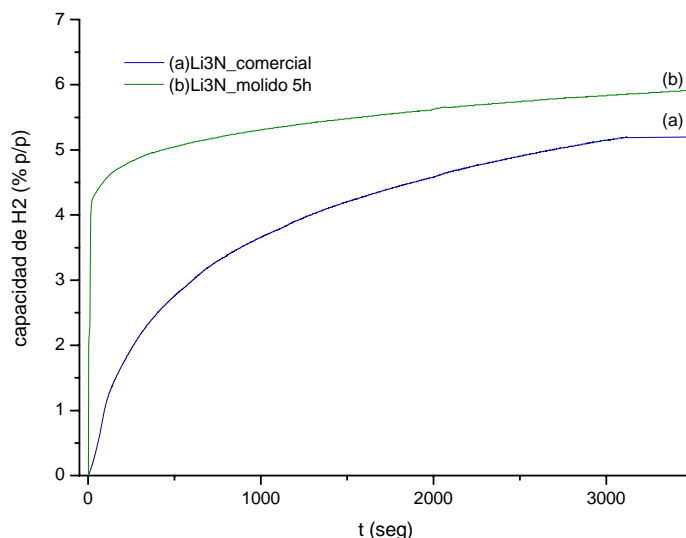
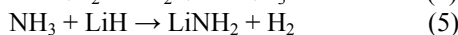
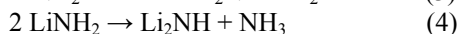


Figura 4: Absorción de H₂ a 200°C y 0.7MPa por Li₃N: (a) comercial; (b) molido 5h

Después de la absorción de H₂ se procedió a la deshidruración de las muestras en vacío a 250°C durante 4 horas en cada ciclo. En el segundo ciclo la absorción a 200°C y 3MPa de H₂ en la muestra de Li₃N comercial sin tratamiento fue del 4.7% p/p y del 2.9% p/p en el tercero (Figura 3).

Como ya fue mencionado en la Introducción la hidruración de Li₃N ocurre en dos etapas teniendo como productos de reacción LiNH₂ e LiH. La deshidruración del Li₃N hidrurado no es un proceso fácil y a temperaturas menores a 300°C la amida de Li (LiNH₂) puede descomponerse en Li₂NH (imida de Li) pero no volver a Li₃N [5]. Entonces la rehidruración de Li₃N hidrurado comprende la hidrogenación de Li₂NH a LiNH₂ e LiH. Por esto los ciclos siguientes a la primera hidruración tendrán aproximadamente el 50% de la capacidad de almacenamiento de la primera. Esta diferencia entre el primer ciclo y los siguientes se puede observar en las curvas de la Figura 3. También de éstas se desprende que el aumento en el número de ciclos absorción-desorción resulta en una pérdida de capacidad de almacenamiento y de velocidad de absorción.

La desorción de H₂ después del primer ciclo puede expresarse con la ecuación (3) en la ocurren las transformaciones (4) y (5) [6-15-16]:



La primera evidencia de que la reacción (3) podía ser mediada por la fase gaseosa fue reportada en el trabajo de Ichikawa et al. [15] quienes observaron que la reacción de desorción entre LiNH_2 y LiH conducía a la formación de NH_3 cuando los reactivos se encontraban en la relación molar 1:1 y que la cantidad de NH_3 formado disminuía cuando LiNH_2 y LiH se hallaban en relación 1:2. Poco tiempo después observaciones similares fueron reportadas por Hu and Ruckenstein [5] quienes notaron reacciones rápidas entre LiH y NH_3 gaseoso en las que el hidruro efectivamente captura al amoníaco. Si bien las cantidades relativas de LiH formado y de NH_3 generado son las estequiométricas, los materiales deben presentar buen contactamiento y estar homogéneamente mezclados para evitar la pérdida, junto al H_2 desorbido, de nitrógeno en forma de NH_3 gaseoso y en consecuencia a esto pérdida de capacidad de almacenamiento en los sucesivos ciclos.

Para favorecer la interacción entre LiH y el NH_3 se realizaron mezclas de Li_3N con LiH en exceso (relación molar 1:1.5). En un caso se utilizó Li_3N comercial y en el otro Li_3N previamente molido 20h. Las mezclas fueron molidas durante 1 hora en las mismas condiciones que todas las demás moliendas.

En la Figura 5 se presentan las curvas de absorción de H_2 para la mezcla $\text{Li}_3\text{N}:1.5\text{LiH}$. Estas absorciones se realizaron en dos etapas a 200°C , en la primera la presión de H_2 fue mantenida a 0.7MPa durante aproximadamente 2.5 horas y luego se incrementó a 3.0MPa. También en este caso la capacidad de almacenamiento de la muestra preparada con Li_3N previamente molido es menor a la de la preparada con Li_3N comercial. En la figura 5 se puede ver que la mezcla de Li_3N comercial con LiH en relación molar 1:1.5 absorbió 7.2% p/p de H_2 considerándose la masa total de la muestra ($\text{Li}_3\text{N} + \text{LiH}$); y la mezcla formada con Li_3N molido más LiH absorbió 5.2% p/p. Lo notable de estas muestras es que luego del segundo ciclo de hidrogenación la capacidad de almacenamiento se mantiene prácticamente constante llegando a un valor promedio para la muestra preparada con Li_3N sin tratamiento previo a 2.7% p/p y a 2.6% p/p para la formada con Li_3N molido.

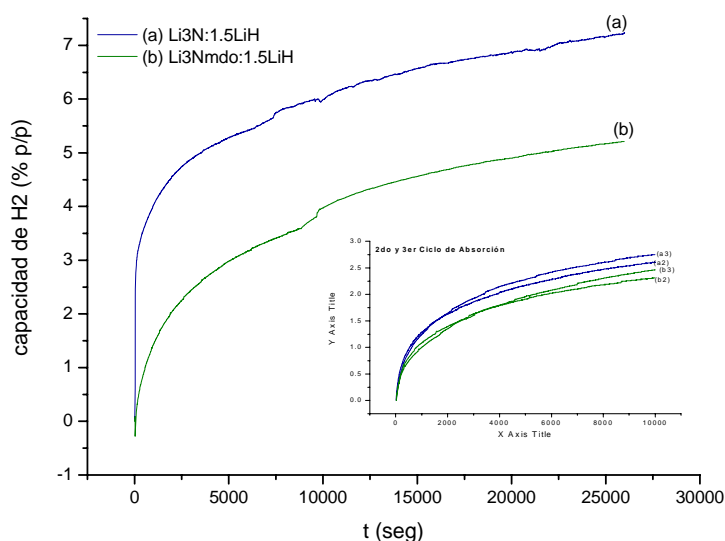


Figura 5: Absorción de H_2 a 200°C y 0.7 - 3MPa: (a) $\text{Li}_3\text{N}:1.5\text{LiH}$; (b) $\text{Li}_3\text{Nmdo}:1.5\text{LiH}$

La composición de las muestras sólidas hidruadas se determinó por medio de espectroscopía IR (Figura 6) y difracción de rayos X (Figura 7). El espectro presenta dos picos en 3316 y 3260cm^{-1} correspondientes a los estiramientos simétricos y antisimétricos de los enlaces N-H en las moléculas de LiNH_2 y otros dos picos en 1562 y 1542cm^{-1} correspondientes al modo de deformación δ del ión amida en LiNH_2 [17]. El pico en aproximadamente 3150cm^{-1} es asignado al estiramiento N-H en Li_2NH por Chen et al. [4] después de haber realizado experiencias con el isótopo deuterio para confirmar esta atribución. En la difracción de rayos X de polvos (Figura 7) de la muestra hidruada también se pueden identificar presentes LiNH_2 , Li_2NH , LiH y Li_3N

que permaneció sin reaccionar. Por lo tanto, la hidruración de Li_3N no fue completa y se observa una mezcla de Li_2NH y LiNH_2 , en acuerdo con las capacidades de almacenamiento determinadas a partir de la Figura 5.

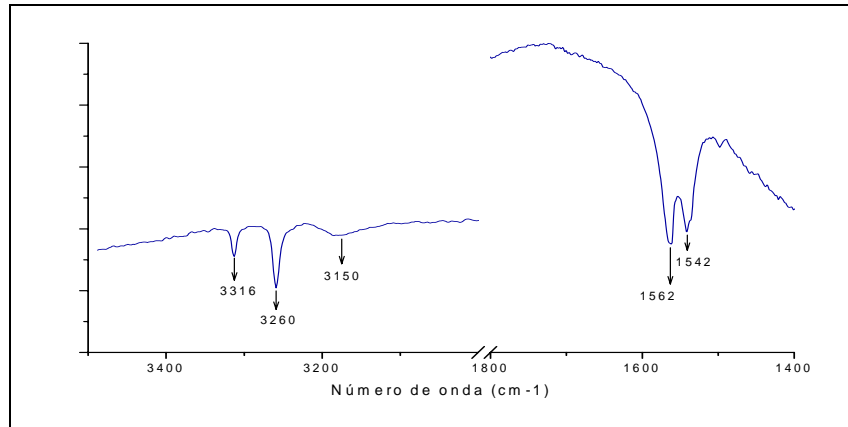


Figura 6: FTIR de Li_3N hidrurado.

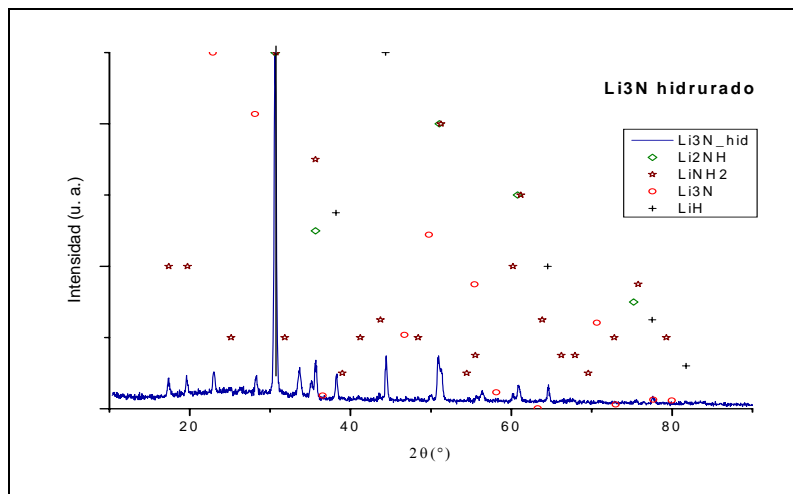


Figura 7: Difracción de RX de Li_3N hidrurado.

4. CONCLUSIONES

Se logró la formación de amida a partir de la reacción entre Li_3N e hidrógeno en condiciones de baja presión (7 atm) y temperatura 210°C. El mayor rendimiento (capacidad de almacenamiento de hidrógeno) se obtuvo con el material de partida comercial sin ningún tratamiento. Tanto la muestra molida como la tratada térmicamente a 400°C por 4 h presentan menor capacidad de almacenamiento.

En el caso de la muestra molida, el procesamiento mecánico induce la transformación de fase estable $\alpha\text{-Li}_3\text{N}$ a la metaestable $\beta\text{-Li}_3\text{N}$. Además se espera que la molienda introduzca modificaciones microestructurales en el material que favorezcan la reacción con hidrógeno. En el caso de la muestra tratada térmicamente, se observaron cambios en la microestructura como crecimiento de grano y sinterizado. Estos resultados son interesantes por dos razones: La evidencia sugiere que en el caso de la muestra molida, la presencia de la fase $\beta\text{-Li}_3\text{N}$ sería la responsable del deterioro de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno. En el caso de la muestra tratada térmicamente, resultados previos sugieren a este proceso como beneficioso por evitar puntos de alta temperatura. Por lo tanto, ninguna de estas modificaciones introducidas en el material comercial favorecen las propiedades de sorción de hidrógeno.

El agregado de LiH mostró claramente un efecto beneficioso sobre la capacidad de almacenamiento de hidrógeno y la reversibilidad de la reacción. Se observó que la capacidad de almacenamiento se mantiene constante luego del segundo ciclo. Esto se debe a que es favorecida la reacción entre NH_3 y LiH como consecuencia de la mayor disponibilidad de LiH, lo que muestra la naturaleza sólido-sólido de la interacción LiNH_2 y LiH. La muestra comercial sigue siendo mejor que la muestra molida. Sin embargo, la reversibilidad de absorción-desorción se mantiene desde el segundo ciclo para los dos casos.

Actualmente se están realizando estudios para comprender el rol de la fase $\beta\text{-Li}_3\text{N}$ en la reacción entre hidrógeno y Li_3N para poder descartar otros factores asociados al procesamiento mecánico que pudieran afectar dicha reacción.

5. REFERENCIAS

- [1] F. W. Dafert, R. Miklaur, "Über einige neue verbindungen von stickstoff und wasserstoff mit lithium"; *Monatsh. Chem*, Vol. 31 (1910), p. 981-996
- [2] "Solid-state hydrogen storage" *Materials and Chemistry*. Edited by Gavin Walker, Chap. 16.
- [3] P. Chen, Z. Xiong, J. Luo, L. Lin, K. Tan, "Interaction of hydrogen with metal nitrides and imides"; *Nature*, Vol. 420 (2002), p. 302-304
- [4] P. Chen, Z. Xiong, J. Luo, L. Lin, K. Tan, "Interaction between lithium amide and lithium hydride"; *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 107 (2003), p. 10967-10970
- [5] Y. H. Hu, E. Ruckenstein, "High reversible hydrogen capacity of $\text{LiNH}_2/\text{Li}_3\text{N}$ mixtures"; *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 44 (2005), p. 1510-1513
- [6] Y. H. Hu, E. Ruckenstein, "Ultrafast reaction between LiH and NH_3 during H_2 storage in Li_3N "; *The Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 107 (2003), p. 9737-9739
- [7] Y. H. Hu, N. Y. Yu, E. Ruckenstein, "Effect of the heat pretreatment of Li_3N on its H_2 storage performance"; *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol 43 (2004), p. 4174-4177
- [8] Y. H. Hu, N. Y. Yu, E. Ruckenstein, "Highly Effective $\text{Li}_2\text{O}/\text{Li}_3\text{N}$ with Ultrafast Kinetics for H_2 Storage"; *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 43 (2004), p. 2464-2467
- [9] S. Ikeda, N. Kuriyama, T. Kiyobayashi, "Simultaneous determination of ammonia emission and hydrogen capacity variation during the cyclic testing for $\text{LiNH}_2\text{-LiH}$ storage system"; *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 33 (2008), p. 6201-6204
- [10] G. P. Meisner, F. E. Pinkerton, M. S. Meyer, M. P. Balogh, M. D. Kundrat, "Study of the lithium-nitrogen-hydrogen system"; *Journal of Alloys and Compounds* Vol. 404-406 (2005), p. 24-26
- [11] Y. Yan, J. Y. Zhang, T. Cui, Y. Li, Y. M. Ma, J. Gong, Z. G. Zong, G. T. Zou, "First-principles study of high pressure phase transformations in Li_3N "; *The European Physical Journal B*, Vol. 61 (2008), p. 397-403
- [12] A. Lazicki, B. Maddox, W. J. Evans, C. S. Yoo, A. K. McMahan, W. E. Pickett, R. T. Scalettar, M. Y. Hu, P. Chow, "New cubic phase of Li_3N : Stability of the N_3^- ion to 200 GPa"; *Physical Review Letters*, Vol. 95 (2005), p. 165503-165507
- [13] F. Gennari, F. Castro, G. Urretavizcaya, "Hydrogen desorption behavior from magnesium hydrides synthesized by reactive mechanical alloying"; *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 321 (2001), p. 46-53
- [14] A. Huq, J. W. Richardson, E. R. Maxey, D. Chandra, W-M Chien, "structural studies of Li_3N using neutron powder diffraction"; *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 436 (2007), p. 256-260
- [15] T. Ichikawa, S. Isobe, N. Hanada, H. Fujii, "Lithium nitride for reversible hydrogen storage"; *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 365 (2004), p. 271-276
- [16] T. Ichikawa, N. Hanada, S. Isobe, H. Leng, H. Fujii, "Mechanism of novel reaction from LiNH_2 and LiH to Li_2NH and H_2 as a promising hydrogen storage system"; *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 108 (2004), p. 7887-7892
- [17] J. P. O. Bohger, R. R. Essmann, H. Jabobs, "Infrared and Raman Studies on the internal modes of lithium amide"; *Journal of Molecular Structure*, Vol. (1995), p. 325-328