



PARTICIPACIÓN DE $\text{Li}_4(\text{NH}_2)\text{BH}_4$ EN LA DESHIDROGENACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 - \text{LiH}$

G. Amica^{(1,2)*}, F. Cova^(1,2), P. Arneodo Larochette^(1,2) y F.C. Gennari^(1,2)

(1) Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y Centro Atómico Bariloche (CNEA). Av. Bustillo 9500, R8402AGP, S. C. de Bariloche, Río Negro, Argentina.

(2) Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo, Argentina.

*Correo electrónico: guillerminaamica@gmail.com

RESUMEN

El almacenamiento de hidrógeno es una de las barreras tecnológicas más desafiantes para el avance de la economía del hidrógeno. Su utilización en aplicaciones móviles requiere que se garanticen condiciones seguras y eficientes de presión y temperatura, las cuales podrían lograrse almacenándolo en matrices sólidas. Ninguno de los hidruros conocidos satisface simultáneamente las propiedades requeridas debido a diversas limitaciones (termodinámica desfavorable, cinética lenta, incapacidad para rehidrurarse o baja capacidad) y actualmente los sistemas amiduro-hidruros son los más prometedores. En particular, el material compuesto $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ resulta ser interesante ya que presenta temperaturas de operación moderadas, ΔH adecuado ($\sim 44,1 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$), capacidad de almacenamiento de hidrógeno relativamente alta (5,5% en peso de H) y buena reversibilidad [1,2]. La presencia de conductores iónicos, tales como el $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$, han demostrado efectos positivos sobre las propiedades de almacenamiento del sistema Mg-Li-N-H, permitiendo reducir su barrera cinética. En este trabajo el composite $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ se dopó con $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$, realizando su síntesis mediante molienda mecánica a partir de la mezcla $2\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2\text{-0.2LiBH}_4$ [3,4]. Se estudió el efecto de sucesivos ciclos de deshidrogenación / rehidrogenación sobre el comportamiento cinético y termodinámico. La velocidad de deshidrogenación a 200°C del material dopado aumentó al doble respecto al no dopado, mientras que la hidrogenación resultó 20 veces más rápida. Se detectó una disminución del 9% en la energía de activación, evidenciando su función catalítica. Estudios termodinámicos revelaron una variación en las isothermas de presión-composición entre el primer ciclo de deshidrogenación y los posteriores. En el caso del composite dopado, se observó un plateau inclinado a una presión de equilibrio más alta en comparación con el plateau plano del material base. Investigaciones estructurales mostraron la influencia efectiva de $\text{Li}_4(\text{NH}_2)_3\text{BH}_4$ en diferentes reacciones: la deshidrogenación irreversible en presencia de MgH_2 y la liberación de hidrógeno reversible al reaccionar con $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{NH})_3$.

ABSTRACT

Hydrogen storage is one of the most challenging technological barriers for the hydrogen economy. Its use in mobile applications requires ensured safe and efficient conditions of pressure and temperature, which could be achieved by using solid matrices. As none of the known hydrides meet simultaneously the required properties for hydrogen storage applications due to several limitations (unfavourable thermodynamics, poor kinetics, inability to rehydrogenate or low capacity), intensive investigations have been carried out to search for new materials, such as

amide-hydride systems. In particular, the $Mg(NH_2)_2-2LiH$ composite is interesting since it has moderate operation temperatures, suitable ΔH ($\sim 44,1 \text{ kJ mol}^{-1} H_2$), relatively high hydrogen storage capacity (5.5 % wt H) and good reversibility [1,2]. Lithium fast-ion conductors like, $Li_4(NH_2)_3BH_4$, have shown positive effects on the storage properties of the Mg-Li-N-H system, reducing its kinetic barrier. In this work the composite $Mg(NH_2)_2-2LiH$ was doped with $Li_4(NH_2)_3BH_4$ by mechanical milling using $2LiNH_2-MgH_2-0.2LiBH_4$ as initial mixture [3,4]. The effect of repetitive dehydrogenation / rehydrogenation cycles on the kinetic and thermodynamic performance was evaluated. The dehydrogenation rate in the doped composite was twice as in the un-doped sample at $200 \text{ }^\circ\text{C}$, while hydrogenation was 20 times faster. Due to the presence of $Li_4(NH_2)_3BH_4$, the activation energy decreased in 9%, evidencing its catalytic role. Thermodynamic studies revealed a variation in the pressure composition isotherm curves between the first dehydrogenation cycle and the subsequent. The $Li_4(NH_2)_3BH_4$ doped composite showed a sloped plateau region at higher equilibrium pressure in regard to the flat plateau of the un-doped composite. Detailed structural investigations revealed the effective influence of $Li_4(NH_2)_3BH_4$ in different reactions: the irreversible dehydrogenation in the presence of MgH_2 and the reversible hydrogen release when reacts with $Li_2Mg_2(NH)_3$.

REFERENCIAS

1. Z. T. Xiong, G. T. Wu, P. Chen, "Ternary imides for hydrogen storage"; *Advanced Materials*, 16 (2004) p. 1522-1525.
2. W.F. Luo, "LiNH₂-MgH₂: a viable hydrogen storage system", *Journal of Alloys Compound*, 381 (2004) p.284-287.
3. J. Hu, Y. Liu, G. Wu, Z. Xiong, Y. S. Chua, P. Chen, "Improvement of Hydrogen Storage Properties of the Li-Mg-N-H System by Addition of LiBH₄", *Chemistry of Materials*, 20 (2008) p. 4398-4402.
4. H. Cao et al., "Effective thermodynamic alteration to Mg(NH₂)₂-LiH system: achieving near ambient-temperature hydrogen storage", *Journal of Materials Chemistry*, 2 (2014) p.15816-15822.

TÓPICO DEL CONGRESO O SIMPOSIO: T14

PRESENTACIÓN (ORAL O PÓSTER): O (Oral)