

## ВОДОРОД ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ: ВЛИЯНИЕ ОКСИДОВ МЕДИ И ЖЕЛЕЗА НА КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ГИДРОЛИЗ И ГИДРОТЕРМОЛИЗ АММИНБОРАНА<sup>1</sup>

© 2020 г. А. М. Горлова<sup>a, b, \*</sup>, О. В. Комова<sup>a, \*\*</sup>, О. В. Нецкина<sup>a, b</sup>, О. А. Булавченко<sup>a, b</sup>,  
И. Л. Липатникова<sup>a</sup>, В. И. Симагина<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>b</sup>Новосибирский государственный университет  
ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: gorlova@catalysis.ru

\*\*e-mail: komova@catalysis.ru

Поступила в редакцию 30.08.2018 г.

После доработки 14.02.2019 г.

Принята к публикации 04.07.2019 г.

В работе рассмотрены системы хранения и генерации H<sub>2</sub> на основе амминборана (NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>). Представлены данные по кинетике выделения H<sub>2</sub> в ходе каталитического гидролиза и гидротермолиза NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> с участием CuO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Методом рентгенофазового анализа изучены продукты восстановления этих оксидов в реакционной среде. Показано, что каталитический гидротермолиз NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> в присутствии CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> может быть заявлен как высокопродуктивный способ получения водорода для топливных элементов при температуре внешнего нагрева 90°C.

*Ключевые слова:* амминборан, водород, гидротермолиз, гидролиз, катализатор

**DOI:** 10.31857/S0424857020020048

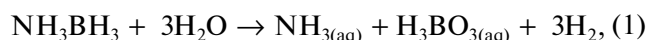
### ВВЕДЕНИЕ

Известно, что проблема отсутствия компактной и безопасной системы хранения водорода (СХВ) – одно из главных препятствий для массового использования топливных элементов. Одним из важнейших показателей, определяющих массогабаритные характеристики СХВ, является гравиметрическая емкость системы по водороду (ГЕС H<sub>2</sub>). Она определяется как отношение массы выделившегося водорода к общей массе всей системы. Увеличение этого показателя – одна из основных задач в сфере разработки СХВ.

На сегодняшний день амминборан (NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>, АБ) является одной из наиболее перспективных СХВ [1, 2]. Этот твердый стабильный на воздухе гидрид содержит 19.6 мас. % H<sub>2</sub>.

Существуют различные способы выделения H<sub>2</sub> из NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>, среди которых гидротермолиз (ГТ) отличается наибольшей эффективностью. В ходе этого процесса сначала протекает высокоэкзотермичный гидролиз части АБ (1), а затем остав-

шийся гидрид расходуется по маршруту термолиза (2) [3]:



В отсутствие катализатора при микродозировании воды (H<sub>2</sub>O/АБ = 2 в молях) и температуре нагрева реактора 90°C ГЕС H<sub>2</sub> составляет 6.2 мас. %, средняя скорость генерации H<sub>2</sub> с 1 г композиции (W) – 28 мл мин<sup>-1</sup> г<sup>-1</sup>. Нами было показано, что добавление к твердому АБ растворов CoCl<sub>2</sub> и NiCl<sub>2</sub> вместо воды позволяет достичь более высоких показателей (ГЕС H<sub>2</sub> = 7.6 мас. % H<sub>2</sub>, W = 39 мл мин<sup>-1</sup> г<sup>-1</sup>) при 85°C [4]. Такой эффект достигается за счет формирования активной нанодисперсной фазы катализатора из хлоридов непосредственно в реакционной среде благодаря восстановительной способности АБ.

В данной работе представлены результаты другого варианта каталитического ГТ АБ, в котором происходит дозирование воды на твердую композицию АБ с 10 мас. % оксида (CuO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), для сравнения также рассматриваются данные по каталитическому гидролизу АБ. Изучены состав

<sup>1</sup> Публикуется по материалам V Всероссийской конференции с международным участием “Топливные элементы и энергоустановки на их основе”, Суздаль, 2018.

**Таблица 1.** Характеристики соединений Cu и Fe, используемых в работе

Соединение	Источник	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Фазовый состав
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ТУ 6-09-1418-78	7	100% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (>100 нм)
CuO	CuCO <sub>3</sub> · Cu(OH) <sub>2</sub> (ГОСТ 8927-79) прокален при 300°C 4 ч	40	100% CuO (10 нм)
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Горение глицин-нитратного предшественника при мольных отношениях Gly/NO <sub>3</sub> = 0.63 и Gly/NH <sub>3</sub> = 1, аналогично [5]	4	80% CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> куб. (58 нм) 2% Cu 3% Cu <sub>2</sub> O 6% CuO 9% CuFeO <sub>2</sub>
CuCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	ГОСТ 4167-74	—	—
FeCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	ГОСТ 4147-74	—	—

образующейся активной фазы катализатора и влияние скоростей отдельных стадий ГТ АБ на температурный профиль реакционной зоны.

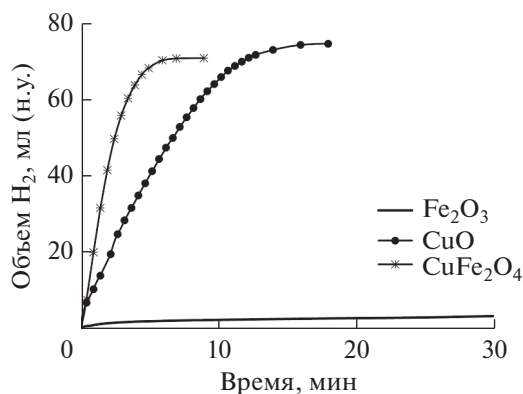
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Реактивы

NH<sub>3</sub>VH<sub>3</sub> (96%) был приготовлен и охарактеризован ранее [4]. Согласно рентгенофазовому анализу (РФА), средний размер области когерентного рассеивания (ОКР) составил 70 нм. Характеристики используемых соединений Cu и Fe представлены в табл. 1.

### Методика проведения экспериментов и оборудование

Методика проведения гидротермолиза АБ подробно описана в [3, 4]. В отличие от хлоридов металлов, которые вводили в АБ в виде раствора, оксиды в твердом виде смешивали с гидридом и загружали в стеклянный реактор (*V* = 32 мл), далее микропипеткой капали воду (53 мкл), реактор



**Рис. 1.** Влияние природы оксида на выделение H<sub>2</sub> в ходе гидролиза NH<sub>3</sub>VH<sub>3</sub>.

герметизировали и опускали в разогретую масляную баню. В ходе эксперимента измеряли температуру внутри реакционного слоя и количество выделяющегося H<sub>2</sub>, который через холодильник и ловушку, заполненную 5%-ным раствором CuSO<sub>4</sub>, поступал в газовую бюретку (*V* = 100 мл). Объем H<sub>2</sub> приводили к нормальным условиям, учитывая комнатную температуру и атмосферное давление. Во всех экспериментах температура бани составила 90°C, мольное соотношение H<sub>2</sub>O/АБ — 2, масса оксида — 10 мас. % от массы композиции АБ + оксид (масса АБ — 46 мг). Количество молей металлов, вводимых в АБ, в случае CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и раствора CuCl<sub>2</sub> + FeCl<sub>3</sub> было одинаковым.

Реакцию гидролиза АБ проводили при температуре 60°C в реакторе при перемешивании (750 об/мин). Сначала в реакторе нагревали 10 мл дистиллированной воды до 60°C, затем последовательно и быстро добавляли навеску АБ (38 мг), порошка катализатора (11.7 мг), реактор герметизировали и проводили измерения H<sub>2</sub> как указано выше.

РФА образцов оксидов металлов и продуктов гидротермолиза АБ проводился на дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия) с использованием монохроматизированного CuK<sub>α</sub>-излучения. Для количественного фазового анализа образца CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> использовали метод Ритвельда. Для идентификации фаз использовали картотеку PDF.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены кинетические кривые выделения H<sub>2</sub> для гидролиза АБ в присутствии различных оксидов. Напомним, что этот процесс составляет стадию (1) ГТ АБ. Видно, что активность увеличивается в ряду: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≪ CuO < CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, что согласуется со стандартными величинами восстановительного потенциала (*E*<sup>0</sup>) для Cu<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup>.

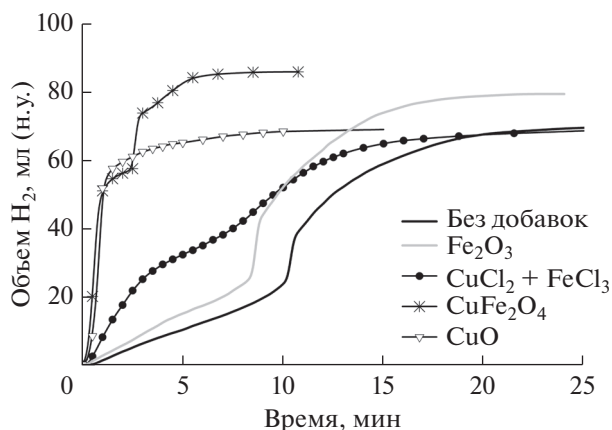


Рис. 2. Выделение  $H_2$  в ходе ГТ АБ в присутствии различных соединений.

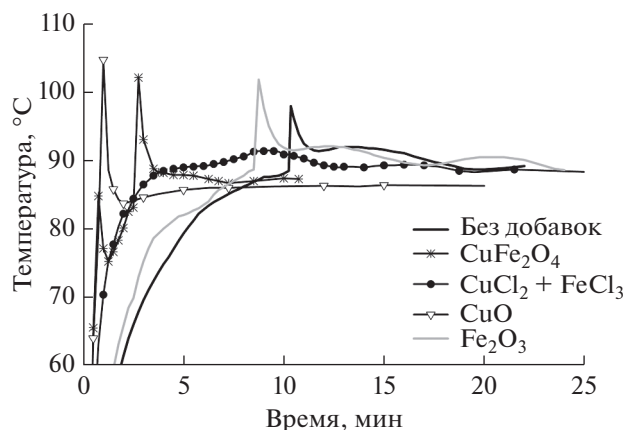


Рис. 3. Температура реакционной зоны в ходе ГТ АБ для экспериментов, представленных на рис. 2.

Принимая во внимание то, что в случае  $CuO$  в реакционной среде реализуется молярное соотношение  $AB/Cu = 8.4$ , а для  $CuFe_2O_4 - AB/Cu = 25.1$ ,  $AB/Fe = 12.4$ ,  $AB/(Cu + Fe) = 8.4$ , можно предположить, что железо в  $CuFe_2O_4$  восстанавливается и вносит вклад в активность. Известно, что медь, входящая в структуру соединения, восстанавливается в первую очередь, и образующийся на ее поверхности гидридный атом ( $Cu-H$ ) способствует восстановлению катионов металлов с более низкими значениями  $E^0$  [6]. Расчеты показывают, что в случае использования активного  $CuFe_2O_4$  в реакции гидролиза АБ достигаются следующие значения: выход ( $Y$ )  $H_2 - 95 \pm 1\%$ , ГЭС  $H_2 - 0.070 \pm 0.001$  мас. %,  $W - 0.79 \pm 0.04$  мл  $мин^{-1} г^{-1}$ .

Результаты по ГТ АБ в присутствии исследуемых оксидов (рис. 2) соотносятся с данными по гидролизу АБ (рис. 1). Видно, что значение  $W$  растет в ряду: без катализатора  $\approx Fe_2O_3 \ll CuO \approx CuFe_2O_4$ . Интересно, что проведение ГТ АБ в присутствии раствора  $CuCl_2 + FeCl_3$  (1 : 2 в молях) способствует лишь небольшому росту скорости первой стадии ГТ АБ (1) по сравнению с некаталитическим процессом (рис. 2). Таким образом, природа предшественника определяет скорость его восстановления в реакционной среде и свойства образующейся активной фазы.

Данные РФА твердых продуктов гидротермолиза АБ показали, что в реакционной среде активные оксиды ( $CuFe_2O_4$ ,  $CuO$ ) восстанавливаются с формированием нанодисперсных фаз:  $CuO$  до  $Cu^0$  (16 нм),  $CuFe_2O_4$  до  $Cu^0$  (40 нм) и  $Fe^0$  (4 нм). В последнем случае возможно образование и аморфной фазы  $Fe_xO$ . С другой стороны, неспособность к восстановлению  $Fe_2O_3$  объясняет его малое влияние на кинетику ГТ АБ.

Установлено [3], что особенностью протекания некаталитического ГТ АБ является наличие

одного интенсивного саморазогрева реакционной зоны при переходе стадии (1) в (2) в момент увеличения скорости реакции (рис. 3). Рост скорости стадии (1) в присутствии катализаторов [4] приводит к сильному разогреву реакционного слоя на этом этапе и эффективному протеканию последующей стадии (2). Два резких скачка температуры наблюдались и при проведении ГТ АБ в присутствии  $CuFe_2O_4$  (рис. 3). В присутствии  $CuO$  температурный профиль (рис. 3) и кинетика выделения  $H_2$  (рис. 2) отличаются: процесс идет в одну стадию, сопровождается одним интенсивным саморазогревом реакционного слоя и останавливается на более низком значении выхода  $H_2$ , чем в случае  $CuFe_2O_4$ . Это может быть связано с различными концентрацией и дисперсностью образующейся в реакционной среде фазы  $Cu^0$ , а также с формированием восстановленного  $Fe$  в продуктах ГТ АБ с  $CuFe_2O_4$ . Полагаем, что железо катализирует протекание стадии (2), что согласуется с результатами [7].

Таким образом,  $CuFe_2O_4$  является наиболее эффективным предшественником каталитически активной фазы и в процессе гидролиза, и в ГТ АБ. Несмотря на то, что в случае ГТ АБ достигается более низкое значение выхода ( $Y = 85 \pm 5\%$ ), из-за малого содержания воды показатели ГЭС  $H_2 = 7.3 \pm 0.4$  мас. % и  $W = 76 \pm 2$  мл  $H_2$   $мин^{-1} г^{-1}$  во многом превышают результаты, достигнутые при гидролизе АБ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены водородгенирующие системы для топливных элементов на основе  $NH_3BH_3$  и оксидов переходных металлов ( $CuO$ ,  $Fe_2O_3$  и  $CuFe_2O_4$ ). Показано, что проведение процесса каталитического ГТ АБ обеспечивает высокие показатели количества и скорости выделяющегося  $H_2$ , нор-

мированные на 1 г гидридсодержащей композиции. Установлено, что высокая активность  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  в процессе ГТ АБ связана с его восстановлением в реакционной среде с формированием каталитически активных наночастиц не только меди, но и железа.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Кайля Н.Л. за приготовление  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ .

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А17-117041710089-7).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zohuri, B., *Hybrid Energy Systems: Driving Reliable Renewable Sources of Energy Storage*, Springer Intern. Publ., 2018, p. 135.
2. Demirci, U.B., Ammonia borane, a material with exceptional properties for chemical hydrogen storage, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, 15, p. 9978.
3. Komova, O.V., Kayl, N.L., Odegova, G.V., Netskina, O.V., and Simagina, V.I., Destabilization of  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  by water during hydrothermolysis as a key factor in the high hydrogen evolution rates, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, vol. 41, 39, p. 17484.
4. Gorlova, A.M., Kayl, N.L., Komova, O.V., Netskina, O.V., Ozerova, A.M., Odegova, G.V., Bulavchenko, O.A., Ishchenko, A.V., and Simagina, V.I., Fast hydrogen generation from solid  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  under moderate heating and supplying a limited quantity of  $\text{CoCl}_2$  or  $\text{NiCl}_2$  solution, *Renew. Energy*, 2018, vol. 121, p. 722.
5. Komova, O.V., Simagina, V.I., Mukha, S.A., Netskina, O.V., Odegova, G.V., Bulavchenko, O.A., Ishchenko, A.V., and Pochtar, A.A., A modified glycine-nitrate combustion method for one-step synthesis of  $\text{LaFeO}_3$ , *Adv. Powder Technol.*, 2016, vol. 27, p. 496.
6. Jiang, H., Akita, T., and Xu, Q., A one-pot protocol for synthesis of non-noble metal-based core-shell nanoparticles under ambient conditions: toward highly active and cost-effective catalysts for hydrolytic dehydrogenation of  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ , *Chem. Commun.*, 2011, vol. 11001, p. 10999.
7. He, T., Wang, J., Wu, G., Kim, H., Proffen, T., Wu, A., Li, W., Liu, T., and Xiong, Z., Growth of crystalline polyaminoborane through catalytic dehydrogenation of ammonia borane on FeB nanoalloy, *Chem. – A Eur. J.*, 2010, vol. 16, p. 12814.