

СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОЛИЗА ДИГИДРАТА БОРОГИДРИДА НАТРИЯ

© И. В. Архангельский¹, О. В. Кравченко², М. В. Цветков^{2*}, Ю. А. Добровольский²,
А. В. Шиховцев², М. В. Соловьев², А. А. Зайцев²

¹ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

² Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка Московской обл.

* E-mail: tsvetkov@icp.ac.ru

Поступила в Редакцию 22 ноября 2018 г.

После доработки 6 марта 2019 г.

Принята к публикации 7 марта 2019 г.

Рассмотрен процесс термолиза образцов дигидрата борогидрида натрия, полученных из раствора и через пар. Исследование ядерного магнитного резонанса ацетонитрильного раствора показало, что в обоих случаях соблюдается стехиометрия. Рентгенофазовый анализ позволяет говорить о дефектности образца, полученного через пар. Установлено, что в обоих случаях процесс начинается после протекания реакции перитектического распада исходного соединения и образования жидкой фазы. Определена энтальпия перитектической реакции $\Delta H_{\text{react}} = 18.6 \pm 1.5$ кДж·моль⁻¹ для образца, выкристаллизованного из щелочного раствора. Для образца, полученного через пар, эта величина заметно меньше. Кинетика низкотемпературного термолиза (40–80°C) обоих образцов описывается уравнением Авраами–Ерофеева.

Ключевые слова: дигидрат борогидрида натрия; перитектическая реакция; термический анализ; неизотермическая кинетика

DOI: 10.1134/S0044461819060021

Процесс гидролиза комплексных борогидридов щелочных металлов (NaBH₄, LiBH₄ и т. д.) достаточно давно используется для получения водорода [1, 2]. Причинами их использования в качестве источников водорода являются высокая объемная плотность водорода и относительная легкость получения [3–5].

Среди гидридов борогидрид натрия (NaBH₄) занимает особое место благодаря высокому содер-

жанию водорода в элементном составе молекулы (10.8 мас%), приемлемой цене и стабильности его щелочных растворов. Процесс гидролиза борогидрида натрия является перспективным способом получения высокочистого водорода [6–9]. Сугубо формально процесс гидролиза можно представить уравнением



Использование катализаторов обеспечивает получение водорода в температурном интервале 40–85°C, ускоряет процесс генерации H₂, предотвращает образование побочных продуктов [10, 11].

Следует отметить, что в системе борогидрид натрия–вода существует в качестве индивидуального соединения дигидрат борогидрида натрия. Вероятно, это соединение может быть использовано в твердом

виде для получения водорода в процессе термолитиза [12]. Однако в литературе об этом процессе практически не упоминается.

В работах [13, 14] проведено квантово-химическое моделирование последовательного дегидрирования молекулы борогидрида натрия в воде, а также влияния агрегации дигидрата борогидрида натрия на энергетический барьер отрыва молекулы водорода. Показано, что отщепление молекулы водорода от комплекса $\text{NaBH}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ идет через объединение ионов H^- и H^+ из BH_4^- и H_2O и формирование промежуточных фрагментов BH_3 и OH^- , разделенных молекулами воды. Найдено, что объединение комплексов $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в кластеры и добавление одной молекулы воды приводит к снижению потенциальных барьеров на пути отрыва молекулярного водорода до величин 0.8–0.9 эВ.

Известно, что безводный NaBH_4 хорошо растворим в воде, а его щелочные растворы устойчивы к гидролизу [15]. Поэтому $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ может быть выкристаллизован из щелочных водных растворов. Кристаллический безводный борогидрид натрия достаточно гигроскопичен и образует дигидрат при взаимодействии с парами воды. Как показала наша практика, препараты, полученные из раствора и из пара, морфологически различны. Таким образом, главной целью настоящей работы является термоаналитическое исследование $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, полученного разными методами.

Экспериментальная часть

Синтез дигидрата борогидрида натрия. Исходный безводный борогидрид натрия (99%, Acros) растворяли в 0.1 М растворе NaOH (~50 г NaBH_4 в 50 мл 0.1 М NaOH), раствор перемешивали при температуре 35–36°C, затем фильтровали в токе азота. Прозрачный раствор в плотно закрытой колбе помещали в холодильник на 24 ч при температуре 0°C. Выпавшие кристаллы отделяли от маточного раствора фильтрованием, хорошо отжимали между листами фильтровальной бумаги и слегка подсушивали в вакууме. Кристаллы дигидрата, полученные из водной фазы [NBH(I)], использовали во всех представленных исследованиях.

Для получения дигидрата через паровую фазу [препарат NBH(II)] использовалась следующая процедура. В эксикатор помещали чашку Петри с 10 г безводного борогидрида натрия. Препарат равномерно распределяли по всей поверхности чашки. Здесь же помещался стаканчик с 9.55 мл воды, что незначительно превышает стехиометрическое содержание

воды для дигидрата. Эксикатор помещали в термостат при $T = 20^\circ\text{C}$ и выдерживали в течение 24 ч. За это время вся вода поглощалась борогидридом. Все препараты хранили в плотно закрывающихся пластмассовых сосудах в холодильнике.

Термоаналитические исследования осуществляли с использованием синхронного комплекса STA 449 Jupiter (Netzsch). В качестве держателей образца использовали алюминиевые тигли диаметром 6 мм и высотой 8 мм. Масса образца составляла 3–5 мг. Эксперименты проводили при различных скоростях нагревания — 2.5, 5, 7.5 и 10 град·мин⁻¹ в токе осушенного воздуха с расходом 70 мл·мин⁻¹ в интервале температур 30–550°C. Аналогично проводили эксперименты в токе аргона в интервале 30–200°C. Полученные экспериментальные данные, а также обратная и прямая кинетические задачи решались и обрабатывались с помощью пакетов программ фирмы Netzsch: Proteus Analysis, Thermokinetics.

Нагревание препаратов в алюминиевых тиглях могло привести к взаимодействию щелочного раствора с металлом, однако образующаяся при относительно низкой температуре жидкая фаза обладала высокой вязкостью и не смачивала металл, т. е. взаимодействия смеси с тиглем не наблюдалось.

Дифрактограммы исследованных образцов были получены на дифрактометре Siemens Kristalloflex с графитовым монохроматором и никелевым фильтром. Данные были собраны в диапазоне $2\theta = 5\text{--}60^\circ$. Идентификацию фаз проводили по данным работы [16].

Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ^1H (300 МГц), ^{11}B (96.3 МГц) были записаны по стандартным методикам в поле 7.04 Тл на спектрометре Bruker AVANCE 300 в интервале температур 25–70°C. Образцы помещали в стандартные ампулы диаметром 5 мм. Температуру образца с точностью $\pm 0.1^\circ$ устанавливали с помощью блока BVT-3200. Для устранения градиента температур по длине ампулы использовали направленный поток воздуха со скоростью 400–500 л·мин⁻¹. Химические сдвиги ЯМР ^{11}B были измерены относительно внешнего эталона — водного раствора $\text{B}(\text{OH})_3$, сдвиги ЯМР ^1H — относительно тетраметилсилана.

В качестве основного растворителя были использованы спектрально «сухой» CH_3CN и CD_3CN , не содержащий воды.

Обсуждение результатов

Кристаллизация образцов. Выпадение дигидрата NBH(I) из водного раствора приводит к образованию

крупных пластинчатых кристаллов [16], имеющих слоистую структуру, подобно моноклинной структуре $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Характерной особенностью структуры дигидрата является образование диводородной связи, т. е. взаимодействие атомов водорода борогидрида-аниона с водородом молекул воды, обеспечивающее связь плоских слоев структуры, образованных ионами натрия [16].

Образование образца NBH(II) протекает иначе. Процесс является гетерогенным и протекает сначала на границе раздела твердое тело–пар, затем твердое тело–жидкость, так как на поверхности безводного борогидрида проходит частичная конденсация воды. При этом кубическая гранецентрированная решетка борогидрида трансформируется в слоистую моноклинную. Такая перестройка приводит к возникновению структурных дефектов в кристаллах дигидрата [16]. Из данных рентгенофазового анализа (РФА) (табл. 1) видно, что положения большинства брэгговских рефлексов совпадают, т. е. образцы относятся к одному структурному типу. Однако интенсивности многих рефлексов заметно различаются. Если считать, что образец NBH(I) вполне соответствует структурному типу дигидрата борогидрида натрия,

то образец NBH(II) дефектен. Можно полагать, что дефектность этого образца связана с неполным образованием диводородных связей, что приводит к образованию турбостратной структуры, характерной для слоистых кристаллов.

В то же время состав обоих препаратов по содержанию воды практически одинаков. Исследовались насыщенные растворы NBH(I) и NBH(II) в ацетонитриле. Состав донной фазы не определялся. В спектрах протонно-магнитного резонанса (ПМР) растворов соединений NBH(I) и NBH(II) в ацетонитриле и CD_2HCN при комнатной температуре регистрировали сигналы тетраборогидрида BH_4^- при -0.12 м. д. в виде квартета с КССВ $J(^1\text{H}-^{11}\text{B}) = 81$ Гц, сигналы воды при 3.05 м. д. и остаточный сигнал от частично дейтерированного ацетонитрила CD_2HCN в виде квинтета при ~ 1.8 м. д. с КССВ $J(^1\text{H}-^2\text{H}) = 2.3$ Гц. Отношение интенсивностей протонных сигналов воды и тетраборогидрида было 1:1, что точно соответствовало исходному составу. Следовательно, в ацетонитрильном растворе оба препарата присутствуют как дигидраты. Таким образом, данные РФА дают основание полагать, что образцы NBH(I) и NBH(II) не идентичны.

Таблица 1

Рентгенофазовый анализ образцов дигидрата борогидрида натрия

$\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ из раствора				$\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ из пара			
2 θ , град	d , Å	I	I_{relat}	2 θ , град	d , Å	I	I_{relat}
14.55	6.088	8269	100	14.50	6.109	7253	100
17.00	5.216	592	7	17.00	5.216	983	14
26.80	3.326	689	8	26.80	3.326	639	9
29.20	3.058	2575	31	29.20	3.058	1079	15
30.95	2.889	481	6	30.95	2.889	602	8
32.25	2.776	846	10	32.25	2.776	1470	20
33.95	2.640	438	5	33.95	2.640	614	8
35.10	2.557	383	5	35.10	2.557	425	6
36.25	2.478	711	9	36.30	2.475	932	13
39.30	2.292	318	4	39.30	2.292	404	6
41.40	2.181	227	3	41.35	2.183	173	2
43.00	2.103	275	3	42.90	2.108	297	4
45.30	2.002	363	4	45.45	1.996	258	4
60.50	1.530	815	10				
77.95	1.226	360	4				

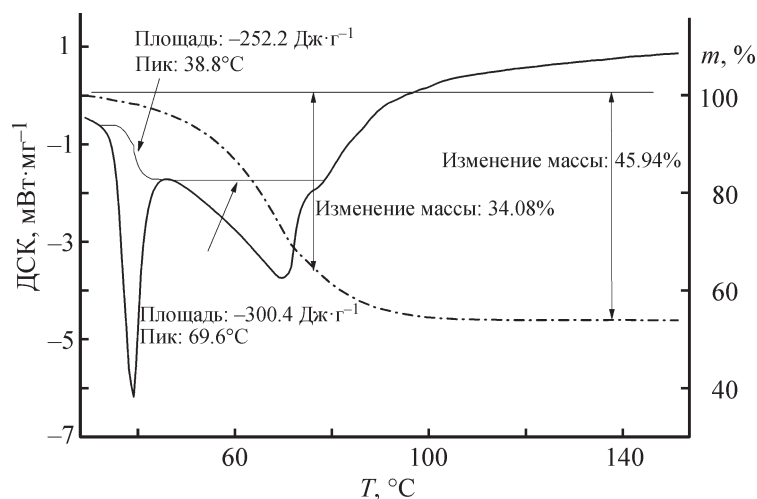
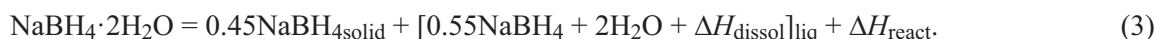


Рис. 1. Термоаналитические кривые термолитиза NBH(I) в сухой воздушной атмосфере.

Термолитиз. На рис. 1 представлены термоаналитические кривые процесса нагревания препарата NBH(I) в интервале температур 30–150°C в сухой воздушной атмосфере. При этих температурах происходит потеря массы (~46%), и на кривой дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) наблюдаются эндотермические эффекты. Следует отметить, что в атмосфере аргона процесс протекает аналогично. Если бы процесс протекал согласно уравнению (1), то должен был наблюдаться значительный экзотермический эффект [9]. Следовательно, в термоаналитическом эксперименте процесс существенно иной, чем это следует из уравнения (1).



С использованием данных работы [18] рассчитана величина энтальпии реакции перитектического распада, которая составила $\Delta H_{\text{реакт}} = 17 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. По данным ДСК энтальпия эндотермического эффекта в интервале температур 30–40°C составляет $252 \pm 20 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$, или $18.6 \pm 2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, т. е. расчетные и экспериментальные величины совпадают.

Дальнейшее нагревание препарата в интервале температур 40–150°C приводит к значительному эндотермическому эффекту и потере массы ~45%. Это свидетельствует о ступенчатом гидролизе и образовании промежуточных гидроксопроизводных по схеме $\text{NaBH}_4 \text{--} \text{NaBH}_3\text{OH} \text{--} \text{NaBH}_2\text{OH}_2 \text{--}$ и т. д. [19]. При этом процесс сопровождается частичной потерей воды. Полная дегидратация $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ составляет 49% потери массы, а полный гидролиз — 10.8% убыли массы по уравнению (1), т. е. чем меньше убыль массы в процессе термолитиза, тем больше генерируется

Политерма растворимости двойной системы $\text{NaBH}_4 \text{--} \text{H}_2\text{O}$ [17] показывает, что при температуре 36.4°C в равновесии с насыщенным раствором борогидрида натрия находится безводный NaBH_4 . Нонвариантная точка (36.4°C; 45.2 мас% NaBH_4) соответствует перитектической реакции



Следовательно, процесс термолитиза на начальном этапе эндотермичен и протекает в жидкой фазе. Первый эндотермический эффект отвечает перитектическому процессу и может быть представлен следующим уравнением:

водорода. Таким образом, для рассматриваемого образца более характерен процесс дегидратации.

При 70°C в спектрах ЯМР ^{11}B для образца NBH(I) наблюдали квинтет с относительными интенсивностями 1:4:6:4:1 при -60 м. д. и КССВ $J(^{11}\text{B} \text{--} ^1\text{H}) = 81 \text{ Гц}$, обусловленный наличием тетраборогидрид-аниона BH_4^- как основной частицы, содержащей атомы бора. Помимо сигналов от BH_4^- в спектрах ЯМР ^{11}B регистрировали группу мультиплетов в виде трех квартетов, что свидетельствует о возможности образования гидроксогидридоборатов в виде, например, аниона BH_3OH^- и (или) $(\text{BH}_3)_2\text{OH}^-$ с мостиковой OH -группой или их контактных ионных пар с катионом натрия (рис. 2). Формирование таких структур показано в [19, 20]. Синглет при -17 м. д. также появляется в этом температурном диапазоне. Его появление связано с образованием метаборат-аниона в соответствии с реакцией (1).

«Плечо» на кривой ДСК при 75°C отвечает переходу к твердофазному процессу термолитиза, что наблюдается визуально. Убыль массы 34% (рис. 1)



Таким образом, термолитиз образца NBH(I) проходит в значительной мере по механизму дегидратации. Термолитиз препарата NBH(II) (рис. 3) протекает иначе. Прежде всего энтальпия перитектического перехода заметно меньше, чем у NBH(I). Следует полагать, что в турбостратной структуре образца NBH(II) часть молекул воды не образует диводородных связей и

может быть обусловлена процессом, представленным следующим уравнением:

соответственно не участвует в реакции перитектического распада. Эти молекулы участвуют только в образовании раствора борогидрида. Потеря массы у этого образца в интервале 40–80°C составляет ~24%, что заметно меньше, чем у NBH(I). Значит, процесс при невысоких температурах (ниже 80°C) можно описать следующим уравнением:

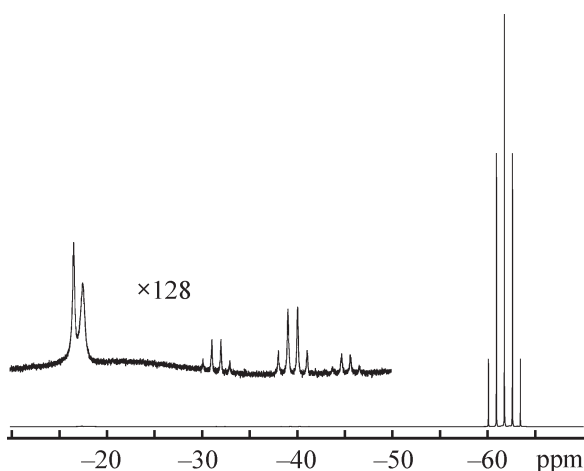
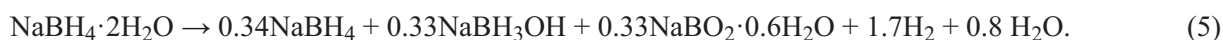


Рис. 2. ЯМР-спектр ^{11}B $\text{NaBH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в CH_3CN , $T = 343$ К.

Таким образом, термолитиз образца NBH(II) протекает в значительной мере по механизму образования водорода.

Следует полагать, что дальнейший термолитиз обоих образцов протекает аналогично твердофазному процессу, о чем свидетельствует сходное изменение массы в интервале температур до 160°C и близкие значения энтальпий процессов.

Нагревание образца NBH(I) до 550°C на воздухе приводит к экзотермическим эффектам и заметному приросту массы (~65%) в интервале температур 350–520°C (рис. 4, а). Надо полагать, что экзотермические эффекты в области 350–470°C характеризуют процесс окисления продуктов гидролиза. Увеличение массы в процессе окисления обусловлено образованием метабората натрия. В интервале температур 150–350°C нет заметного изменения массы, следовательно, в процессе термолитиза не происходит образования ги-

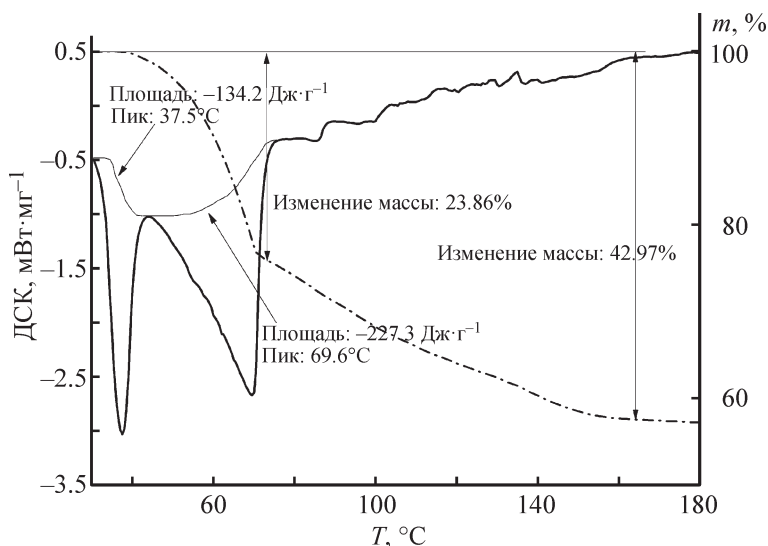


Рис. 3. Термоаналитические кривые NBH(II) в сухой воздушной атмосфере.

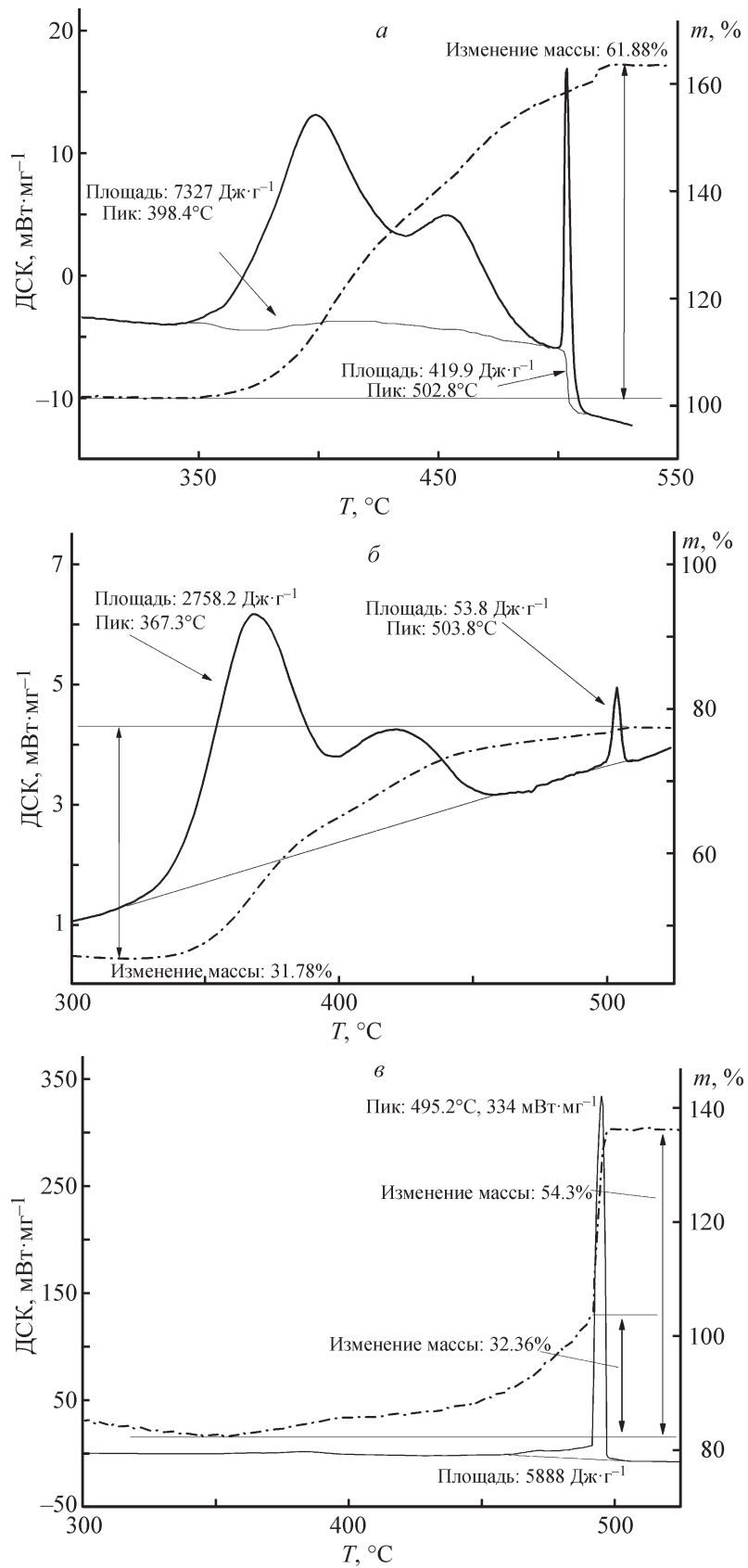


Рис. 4. Кривые ДСК и ТГ окисления продуктов термолитза в сухой воздушной атмосфере.
a — NBH(I), *б* — NBH(II), *в* — NaBH₄.

дратов метабората натрия, как в случае гидролиза в водном растворе [15]. Таким же образом протекает процесс окисления продуктов термолитиза образца NBH(II). На рис. 4, б представлены термоаналитические кривые окисления образца NBH(II) в интервале температур 350–550°C. Здесь, как и у образца NBH(I), также наблюдаются два экзотермических эффекта в интервале температур 350–470°C. Однако это только качественное сходство, которое свидетельствует о сходных продуктах гидролиза. Так, эффект при 500°C для образца NBH(II) существенно меньше, чем у образца NBH(I). Следует отметить, что интенсивный острый экзотермический эффект при 500°C вызван окислением безводного борогидрида натрия, который образуется в результате перитектического распада, что подтверждает рис. 4, в. Причиной же разницы в интенсивностях является дефектность структуры NBH(II), о чем сказано выше.

Таким образом, эндотермические эффекты в температурном интервале 30–100°C (рис. 1, 3) обусловлены несколькими процессами, протекающими в реагирующей системе: во-первых, реакцией перитектического распада, во-вторых, ступенчатым гидролизом борогидрид-аниона в жидкой фазе, в-третьих, дегидратацией твердых промежуточных продуктов реакции. В интервале температур 120–150°C процесс убыли массы практически заканчивается. Наличие трех экзотермических эффектов в области температур 350–550°C и данные ЯМР дают основание считать, что твердыми продуктами термолитиза являются гидроксопроизводные и безводный борогидрид натрия.

Кинетика термолитиза. С использованием результатов термогравиметрического эксперимента, полученных при различных скоростях нагревания, был проведен анализ кинетики процесса термолитиза. Уравнение (3) характеризует процесс термолитиза, протекающий в жидкой фазе в интервале температур 40–80°C. Мы полагали, что процесс в данном температурном интервале является одностадийным. Решение обратной кинетической задачи показало, что лучшее описание эксперимента в данных условиях дает уравнение Авраами–Ерофеева вида

$$f(\alpha) = n(1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{n-1/n},$$

где α — степень превращения образца, n — параметр порядка процесса зародышеобразования. Такое уравнение характеризует процессы термолитиза обоих образцов (рис. 5, а, б).

Известно, что уравнение Авраами–Ерофеева характеризует гетерогенный процесс случайного за-

родышеобразования в реакционном объеме [21]. Исследуемая реагирующая система является суспензией безводного борогидрида натрия в его растворе. Можно полагать, что образование зародышей гидроксогидридоборатов происходит на поверхности частиц. Кроме гидроксоформ в качестве продукта образуется еще и метаборат натрия. Если процесс является одностадийным, тогда образование этих продуктов протекает одновременно. Метаборат натрия хорошо растворяется в воде, образуя пересыщенные растворы. Следовательно, в данном случае образуются зародыши только гидроксоформ. В уравнении Авраами–Ерофеева параметр n пропорционален числу атомов продукта реакции, требующихся для образования активных зародышей. В табл. 2 представлены кинетические параметры процессов термолитиза. Из данных

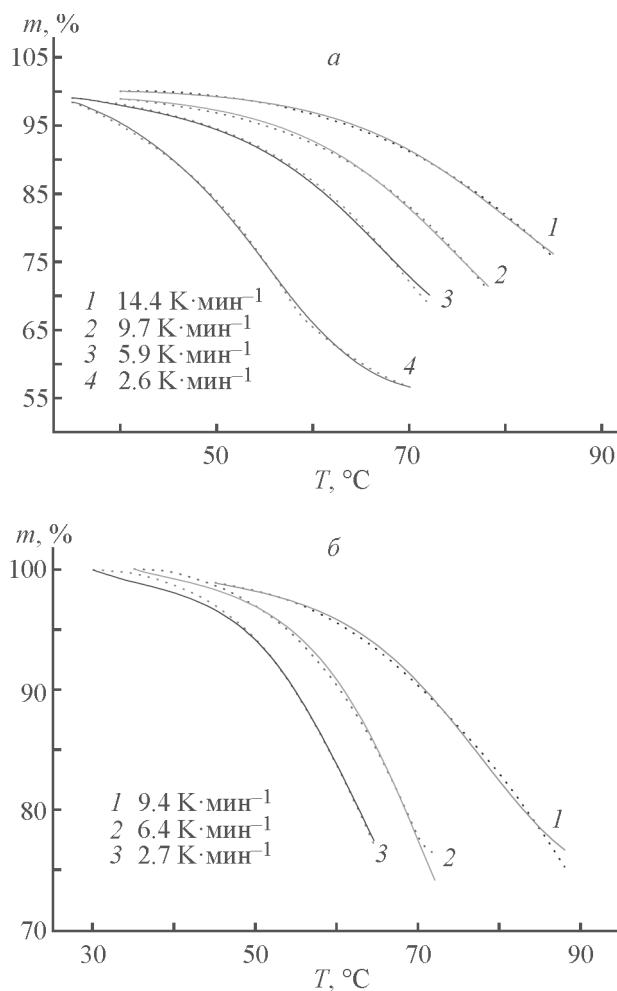


Рис. 5. Результаты моделирования кинетики процесса термолитиза дигидрата борогидрида натрия.

а — NBH(I), б — NBH(II) по одностадийной модели согласно уравнению Авраами–Ерофеева (табл. 2).

Коэффициент корреляции $R^2 = 0.999$, сплошная линия — расчет.

Таблица 2

Результаты расчета кинетических параметров по термогравиметрическим кривым согласно уравнению Авраами–Ерофеева

Образец	Энергия активации E_a , кДж·моль ⁻¹	Погрешность МНК* tS	Предэкспонентный коэффициент в уравнении Аррениуса $\lg A$	Погрешность МНК* tS	Показатель степени реакции, n	Погрешность МНК* tS
NaBH ₄ ·2H ₂ O из раствора	48.6	0.25	5.22	0.25	1.40	0.01
NaBH ₄ ·2H ₂ O из пара	102.5	13	13.4	2.0	0.83	0.08

* t — коэффициент Стьюдента, S — стандартное отклонение.

табл. 2 видно, что параметр n для образца NBH(II) существенно меньше, чем для NBH(I). Это свидетельствует о том, что NBH(II) в меньшей степени подвержен гидролизу. Эти результаты согласуются с термoаналитическими данными по окислению продуктов гидролиза в интервале температур 300–550°C (рис. 4).

Таким образом, образование жидкой фазы в результате перитектического распада морфологически различных соединений приводит к сходному кинетическому механизму низкотемпературного (40–80°C) термoлиза по уравнению Авраами–Ерофеева. При этом кинетические параметры различны (табл. 2), что обусловлено различием в соотношении оксо- и гидроксоформ борогидрида в продуктах из-за различной начальной концентрации раствора. Об этом свидетельствует большое различие энтальпий низкотемпературного эффекта (рис. 1, 3).

Выводы

Энтальпия эндотермического эффекта для образца дигидрата борогидрида натрия, полученного кристаллизацией из водного раствора, в интервале температур 30–45°C составляет 18.6 ± 1.5 кДж·моль⁻¹. Этот эффект вызван перитектической реакцией, которая приводит к образованию суспензии безводного борогидрида натрия в насыщенном растворе. Аналогичный эффект для образца, полученного обработкой безводного борогидрида натрия парами воды, составляет 10 ± 1.5 кДж·моль⁻¹. Столь существенная разница в значении энтальпии реакции перитектического распада для этих образцов связана с образованием в образце NBH(II), полученном через паровую фазу, турбостратной дефектной структуры, характерной для слоистых кристаллов.

При 70°C в спектрах ЯМР ¹¹B для образца NBH(I), полученного кристаллизацией из водно-

го раствора, наблюдали квинтет с относительными интенсивностями 1:4:6:4:1 при –60 м. д. и КССВ $J(^{11}\text{B}-^1\text{H}) = 81$ Гц, обусловленный тетраборогидрид-анионом BH_4^- как основной формой. Помимо сигналов от BH_4^- в спектрах ЯМР ¹¹B регистрировали группу мультиплетов в виде трех квартетов, что свидетельствует о возможности образования гидроксогидридоборатов в виде, например, аниона BH_3OH^- или $(\text{BH}_3)_2\text{OH}^-$ с мостиковой OH-группой.

Нагрев NaBH₄·2H₂O [образцы NBH(I) и NBH(II)] на воздухе до температуры 550°C приводит к интенсивным экзотермическим эффектам при 300–490°C и острому интенсивному экзотермическому эффекту при температуре 500°C. Появление этих эффектов связано с окислением гидроксогидридоборатов как продуктов частичного гидролиза. Высокотемпературный эффект обусловлен окислением безводного борогидрида натрия.

Кинетические расчеты показали, что образование жидкой фазы в результате перитектического распада морфологически различных соединений приводит к сходному кинетическому механизму низкотемпературного (40–80°C) термoлиза по уравнению Авраами–Ерофеева. При этом кинетические параметры различны (табл. 2), что обусловлено различием в соотношении оксо- и гидроксоформ борогидрида из-за разной начальной концентрации раствора.

Можно полагать, что проведение термoлиза образца NBH(II), полученного через паровую фазу, в интервале 60–80°C в атмосфере водяного пара позволит получить максимальное количество водорода, избегая перегрева реагирующей системы.

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания № 0089-2019-0007, гос. регистрация № 01201361853.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Кравченко Олег Владимирович, к.х.н., с.н.с.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4391-5051>

Архангельский Игорь Валентинович, к.х.н., с.н.с.,
доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3311-420X>

Цветков Максим Вадимович, к.х.н., с.н.с., ORCID:
<https://orcid.org/0000-0002-0797-0419>

Добровольский Юрий Анатольевич, д.х.н., про-
фессор, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2163-6863>

Шиховцев Алексей Владимирович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3307-6768>

Соловьев Михаил Владимирович, к.х.н., с.н.с.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6832-0498>

Зайцев Алексей Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3446-4167>

Список литературы

- [1] Schlesinger H. I., Brown H. C., Finholt A. E., Gilbreath J. R., Hoekstra H. R., Hyde E. K. // *J. Am. Chem. Soc.* 1953. V. 75. N 1. P. 215–219.
- [2] Solov'ev M. V., Chashchikhin O. V., Dorovatovskii P. V., Khrustalev V. N., Zyubin A. S., Zyubina T. S., Kravchenko O. V., Zaytsev A. A., Dobrovolsky Yu. A. // *J. Power Sources*. 2018. V. 377. P. 93–102.
- [3] Kojima Y., Kawai Y., Kimbara M., Nakanishi H., Matsumoto S. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2004. V. 29. N 12. P. 1213–1217.
- [4] Xu D., Wang H., Guo Q., Ji S. // *Fuel. Process. Technol.* 2011. V. 92. N 8. P. 1606–1610.
- [5] Demirci U. B. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2015. V. 40. N 6. P. 2673–2691.
- [6] Orimo S. I., Nakamori Y., Eliseo J. R., Züttel A., Jensen C. M. // *Chem. Rev.* 2007. V. 107. N 10. P. 4111–4132.
- [7] Amendola S. C., Sharp-Goldman S. L., Janjua M. S., Spencer N. C., Kelly M. T., Petillo P. J., Binder M. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2000. V. 25. N 10. P. 969–975.
- [8] Marrero-Alfonso E. Y., Beaird A. M., Davis T. A., Matthews M. A. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009. V. 48. N 8. P. 3703–3712.
- [9] Beaird A. M., Davis T. A., Matthews M. A. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010. V. 49. N 20. P. 9596–9599.
- [10] Simagina V. I., Komova O. V., Ozerova A. M., Netskina O. V., Odegova G. V., Kellerman D. G., Bulavchenko O. A., Ishchenko A. V. // *Appl. Catal. A: General*. 2011. V. 394. N 1–2. P. 86–92.
- [11] Netskina O. V., Ozerova A. M., Komova O. V., Odegova G. V., Simagina V. I. // *Catal. Today*. 2015. V. 245. P. 86–92.
- [12] Arkhangel'skii I. V., Tarasov V. P., Kravchenko O. V., Kirakosyan G., Tsvetkov M. V., Solov'ev M. V., Dobrovolskii Yu. A., Shihovzev A. V. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018. V. 132. N 1. P. 155–163.
- [13] Зюбин А. С., Зюбина Т. С., Кравченко О. В., Соловьев М. В., Добровольский Ю. А. // *ЖНХ*. 2016. Т. 61. № 6. С. 767–775 [Zyubin A. S., Zyubina T. S., Kravchenko O. V., Solov'ev M. V., Dobrovolskii Yu. A. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016. V. 61. N 6. P. 731–739].
- [14] Зюбин А. С., Зюбина Т. С., Кравченко О. В., Соловьев М. В., Цветков М. В., Добровольский Ю. А. // *ЖНХ*. 2017. Т. 62. № 3. С. 305–313 [Zyubin A. S., Zyubina T. S., Kravchenko O. V., Solov'ev M. V., Tsvetkov M. V., Dobrovolskii Yu. A. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. N 3. P. 309–317].
- [15] Мальцева Н. Н., Хаин В. С. // *Борогидрид натрия*. М.: Наука, 1985. 207 с.
- [16] Filinchuk Y., Hagemann H. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008. V. 2008. N 20. P. 3127–3133.
- [17] Хаин В. С., Волков А. А. // *ЖПХ*. 1980. Т. 53. № 11. С. 2404–2407.
- [18] Marrero-Alfonso E. Y., Gray G. R., Davis T. A., Matthews M. A. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2007. V. 32. N 18. P. 4723–4730.
- [19] Хаин В. С., Мальцева Н. Н., Волков А. А. // *Борогидриды металлов*. Т. 1. Борогидриды щелочных металлов и тетраалкиламмония. Ухта: УТГУ, 2001. 223 с.
- [20] Arkhangel'skii I. V., Dunaev A. V., Makarenko I. V., Tikhonov N. A., Belyaev S. S., Tarasov A. V. *Non-Isothermal Kinetic Methods. Workbook and Laboratory Manual*. Berlin: Edition Open Access, 2013. 76 p.
- [21] Барре П. *Кинетика гетерогенных процессов* / Пер. с фр. под ред. В. В. Болдырева. М.: Мир, 1976. 574 с. [Barrett P. *Cinetique Heterogene*. Paris: Gauthier-Villars, 1973].