

УДК 542.941.7

КИНЕТИКА ГИДРОЛИЗА БОРОГИДРИДА НАТРИЯ В СРАВНЕНИИ С АММИНБОРАНОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОБАЛЬТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2024 г. Н. Я. Дьянкова^а, Н. В. Лапин^а, В. В. Гринько^{а, *}, В. С. Бежок^а, А. Ф. Вяткин^а

^аИнститут проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН,
Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

*e-mail: grinko@iptm.ru

Поступила в редакцию 22.01.2024 г.

После доработки 20.03.2024 г.

Принята к публикации 20.03.2024 г.

Исследована кинетика каталитического гидролиза борогидрида натрия с кобальтовыми катализаторами $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$, Co/ZnO , $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{цеолит}$, $\text{Co}/\text{цеолит}$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, Co_3O_4 , $\text{Co}-\text{В}$ и проведено сравнение кинетических характеристик процесса с такими же характеристиками при каталитическом гидролизе амминборана. Концентрации борогидрида натрия и NaOH в водном растворе во всех случаях составляли 0.064 и 0.06 М соответственно. Определены в каждом случае кажущаяся энергия активации и скорость выделения водорода в процессе гидролиза борогидрида натрия в области температур 35–80°C. Обработку кинетических данных проводили с использованием моделей реакции нулевого, первого порядка и Ленгмюра–Хиншельвуда. Величины кажущейся энергии активации в процессе гидролиза борогидрида натрия находятся в интервале от 37.0 для Co_3O_4 до 72.6 кДж/моль для $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$. Эти величины превышают аналогичные значения при гидролизе амминборана, которые находятся в интервале 26.0–47.4 кДж/моль. Наблюдается более высокая скорость выделения водорода при гидролизе борогидрида натрия в сравнении с амминбораном при использовании этих катализаторов, за исключением катализаторов $\text{Co}-\text{В}$ и Co/ZnO . Максимальная скорость выделения водорода наблюдается при использовании катализаторов $\text{Co}(\text{OH})_2$ и $\text{Co}-\text{В}$ и составляет 3510 и 3140 мл H_2 (г-кат)⁻¹ мин⁻¹ соответственно.

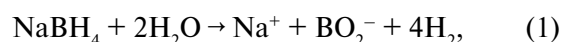
Ключевые слова: гидролиз, борогидрид натрия, амминборан, кобальтовые катализаторы, оксид цинка, цеолит, кажущаяся энергия активации реакции, порядок реакции, модель Ленгмюра–Хиншельвуда, скорость выделения водорода.

DOI: 10.31857/S1028096024080134, **EDN:** EKYXEB

ВВЕДЕНИЕ

Среди источников, не основанных на ископаемом топливе, водород рассматривают как топливо будущего благодаря экологически чистой и возобновляемой в природе энергии [1]. Для широкого использования энергии, вырабатываемой водородом, ключевым моментом является решение проблем с его хранением и транспортировкой [1, 2]. Среди многих химических материалов, обеспечивающих устойчивые системы хранения водорода, выделяются гидриды металлов и бора, перспективны борогидрид натрия (NaBH_4) и амминборан (NH_3BH_3).

Гидролиз борогидридов перспективен для получения газообразного водорода и имеет ряд преимуществ: образуется водород высокой чистоты и экологически безопасный продукт реакции; используемые водные растворы не воспламеняются; водород можно генерировать даже при низких температурах, а добавление катализатора позволяет ускорить его выработку [1–3]. Уравнения реакции гидролиза борогидридов следующие:



Прогресс в получении водорода путем гидролиза борогидрида натрия в значительной степени зависит от разработки эффективных катализаторов. Катализаторы на основе благородных металлов, таких как Pt, Pd, Ru и Rh, проявляют превосходную каталитическую активность в отношении гидролиза NaBH_4 с высокими скоростями образования водорода [4, 5]. Катализаторы на основе переходных металлов создают отличную альтернативу благородным металлам при гидролизе NaBH_4 и NH_3BH_3 [6–8]. Катализаторы на основе кобальта проявляют лучшую каталитическую активность и широко используются для получения водорода путем гидролиза борогидридов [9–35].

Однако гидролиз NaBH_4 для получения водорода — сложный процесс, на который влияют такие факторы, как производительность катализатора, концентрации борогидрида натрия и стабилизатора, температура реакции, сложная кинетика и потребность в избыточной воде. Все это ограничивает возможности борогидрида натрия хранить водород. Несмотря на многочисленные работы [16, 19, 26, 30, 34], кинетика реакции гидролиза NaBH_4 до конца не изучена. Лучшее понимание кинетики реакции гидролиза и разработка надежной кинетической модели имеют большое значение при изучении системы получения водорода на основе борогидрида натрия.

Как правило, в многочисленных работах и обзорах [6–33] рассматривают катализаторы отдельно для гидролиза NaBH_4 и NH_3BH_3 , и только в ряде работ [9, 18, 21, 22, 34–36] сравнивают поведение и кинетические характеристики реакции гидролиза борогидрида натрия и амминборана с использованием одних и тех же катализаторов.

Показано [9], что между NaBH_4 и NH_3BH_3 есть много общего в их характеристиках и применении. Тем не менее борогидрид натрия и амминборан в качестве материалов для хранения водорода не конкурируют. Борогидрид натрия предназначен больше для портативных технологий, в то время как амминборан — для применения в автомобилях.

Были изучены [2, 6, 18] каталитические свойства Co_3O_4 при гидролизе NaBH_4 и NH_3BH_3 . Оксид кобальта восстанавливается до ферромагнитной каталитически активной фазы Co_2V под действием реакционной среды гидролиза NaBH_4 . Восстановление Co_3O_4 в NH_3BH_3 протекает медленнее, чем в NaBH_4 . Добавление к раствору NH_3BH_3 даже небольшого количества NaBH_4 значительно увеличивает скорость реакции.

В исследовании [34] кинетические модели Ленгмюра–Хиншелвуда и Михаэлиса–Мен-

тена применяют для описания кинетического поведения катализатора Co–V при гидролизе NaBH_4 и NH_3BH_3 . Обнаружено, что при одинаковых условиях реакции взаимодействие NaBH_4 с катализатором Co–V более эффективно, чем взаимодействие NH_3BH_3 с Co–V. Значения кажущейся энергии активации (E_a) гидролиза NaBH_4 и NH_3BH_3 на катализаторах Co–V составляют 45.38 и 57.37 кДж/моль соответственно.

Для гидролиза NH_3BH_3 и NaBH_4 применены [21] катализаторы на основе квантовых точек графена — наночастицы переходного металла, обладающие высокой диспергируемостью и активностью. Скорости выделения водорода для Rh, Ru, Pt могут достигать 656, 384 и 281 моль H_2 моль кат^{-1} мин^{-1} соответственно. Энергия активации 50.06 и 43.94 кДж/моль для NH_3BH_3 и NaBH_4 соответственно.

По сравнению с чистыми NaBH_4 или NH_3BH_3 гидролизные свойства их композитов значительно улучшаются [22, 35]. Добавка амминборана (AB) улучшает диспергируемость частиц борогидрида натрия (SB), делает композит более пористым, препятствует прилипанию образующегося метабората к поверхности борогидрида натрия и снижает pH композита во время гидролиза. При гидролитическом кинетическом моделировании композитов энергия активации комплексов составляет от 37.2 до 45.6 кДж/моль, что сопоставимо с каталитической системой с некоторыми драгоценными металлами и сплавами [35]. Результаты [35] кинетического моделирования системы $x\text{SB} - \text{AB}/y\text{AlCl}_3$ показывают, что энергия активации составляет 12.59–15.12 кДж/моль ($x = 4, 6, 8$; $y = 20$). При использовании [36] катализаторов Ni–V и Zr–Ni–V, синтезированных *in situ* в результате гидролиза смесей борогидрида натрия и амминборана, рассчитана их энергия активации 45.23 и 79.76 кДж/моль соответственно.

В [37] изучена кинетика реакции выделения водорода при гидролизе водных растворов амминборана с использованием кобальтовых катализаторов: металлического кобальта и оксида кобальта Co_3O_4 на подложках цеолита и оксида цинка, а также $\text{Co}(\text{OH})_2$ и смешанных катализаторов с активной частью боридов кобальта переменного состава (Co–B). Целью настоящей работы было изучение поведения этих катализаторов при гидролизе водных растворов борогидрида натрия и сравнение полученных данных о кинетике, энергии активации реакции, скорости выделения водорода с аналогичными данными об амминборане.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Как и в случае амминборана, точное изучение кинетики гидролиза борогидрида натрия требует проведения экспериментов при постоянной температуре. Реакция гидролиза NaBH_4 протекает с выделением большого количества теплоты, поэтому во время экспериментов важно поддерживать постоянную температуру раствора за счет снижения скорости тепловыделения и усиления внешнего охлаждения. Для минимизации скорости тепловыделения использовали два метода: низкие концентрации NaBH_4 —0.245 мас. % (0.064 М), NaOH — 0.06 М и относительно небольшое количество катализатора (40–200 мг) для ограничения скорости реакции в измеряемом диапазоне.

Схема установки и приготовление оксидных катализаторов без носителя, в частности Co_3O_4 , описаны в [37]. В случае использования катализатора на носителе (ZnO и цеолит), как и при изучении каталитического гидролиза амминборана [37], его пропитывали нитратом кобальта в течение суток, затем прокачивали при температуре 400–550°C в течение 7 ч. Металлическую форму катализатора получали путем восстановления оксида кобальта в токе водорода при температуре 500°C в течение 3–4 ч.

У этих носителей различный размер частиц: если в случае ZnO он составляет до 100 нм, то в случае фракции цеолита — 0.315–0.515 мм. Количество активной части катализаторов определяли химическим методом, оно составляло от общей массы катализатора: Co на цеолите — 7.5%, Co на ZnO — 6.8%, Co_3O_4 на цеолите — 10%, Co_3O_4 на ZnO — 9%. Размер частиц порошка Co_3O_4 составлял: до 2.5 (19%), 2.5–7.5 (23%), 7.5–12 (29%), 12–25 мкм (29%).

При каталитическом гидролизе борогидрида натрия катализирующим свойством обладают промежуточные соединения, образующиеся во время гидролиза, в частности бориды переменного состава [2, 6, 18]. Синтез бориды кобальта — высокотемпературный процесс, он подробно описан в [6, 12, 18, 22]. В отличие от высокотемпературного процесса, как и в [37], была предпринята попытка смоделировать процесс образования боридов кобальта переменного состава непосредственно во время гидролиза борогидрида натрия, протекающего при низких температурах. В качестве источника кобальта использовали $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Синтез проводили при 80°C в кварцевом реакторе емкостью 250 мл.

В результате синтеза образуется смесь оксидов и боридов кобальта, которую промывали дистиллированной водой до отсутствия реакции на ионы

хлора и аммиак, отделяли осадок от раствора и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Полученную смесь оксидов и боридов кобальта переменного состава (Co-B) использовали в качестве катализатора в изучаемой реакции. Химический анализ полученного осадка показал содержание кобальта 85.7, бора 2.4, кислорода 11.3, азота 0.3 мас. %. В качестве катализатора гидроокиси кобальта брали промышленный реактивный $\text{Co}(\text{OH})_2$ марки ОСЧ 8-2 (черного цвета).

Анализ экспериментальных данных проводили с использованием кинетических моделей химических реакций нулевого (3), первого порядка (4) и модели Ленгмюра—Хиншельвуда (5):

$$C = C_0 - kt, \quad (3)$$

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kt, \quad (4)$$

$$\left(\frac{1}{K_{\text{адс}}}\right) \ln\left(\frac{C_0}{C}\right) + (C_0 - C) = kt, \quad (5)$$

где C — концентрация исходного вещества (борогидрид натрия) в момент времени t , C_0 — начальная концентрация исходного вещества, k — константа скорости реакции, $K_{\text{адс}}$ — константа адсорбционной изотермы Ленгмюра.

Последнюю модель можно рассматривать как комбинацию кинетических моделей нулевого и первого порядков с коэффициентом адсорбции $K_{\text{адс}}$, определяющим относительную значимость каждого члена (5), он варьируется в зависимости от температуры согласно:

$$K_{\text{адс}} = A \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{адс}}}{RT}\right), \quad (6)$$

где A — предэкспоненциальный множитель, $\Delta H_{\text{адс}}$ — теплота адсорбции, R — универсальная газовая постоянная и T — абсолютная температура. Поскольку адсорбция по своей природе — экзотермический процесс, теплота адсорбции всегда отрицательна, и $K_{\text{адс}}$ уменьшается с ростом температуры. Как результат, при достаточно высоких температурах доминирует вклад первого члена левой части уравнения (5), и реакция становится реакцией первого порядка, при более низких температурах — нулевого порядка.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Измерены зависимости выделения водорода от времени при каталитическом гидролизе борогидрида натрия для металлического кобальта и оксида кобальта Co_3O_4 в качестве катализаторов

на подложках цеолита и оксида цинка, а также $\text{Co}(\text{OH})_2$ и смешанных катализаторов с активной частью боридов кобальта переменного состава $\text{Co}-\text{B}$. На рис. 1 приведены типичные кинетические кривые для некоторых катализаторов. Для оценки порядка реакции гидролиза полученные кинетические кривые выделения водорода для всех этих катализаторов были аппроксимированы линейной, степенной функциями и полиномом второй степени. Величины достоверности аппроксимации (R^2) для этих функций приведены в табл. 1.

Ход кинетических зависимостей, как правило [4, 7, 16, 19, 26, 30, 34], не соответствуют точно уравнениям нулевого и первого порядков. Наблюдается дробный порядок. Это доказывает и оценка порядка реакции методом Вант-Гоффа. В какой-то мере это подтверждает показатель степени в уравнении степенной функции (коэффициент) при аппроксимации кинетических кривых катализаторов (табл. 1). При более высоких температурах (80°C) коэффициент находится в пределах 1.3–0.96, при более низких — в интервале 0.6–0.7. Надо отметить, что в этом плане отличаются катализаторы $\text{Co}(\text{OH})_2$ и Co_3O_4 . В случае первого во всем диапазоне температур коэффициент близок к единице (0.96–0.99). В случае второго, кроме температуры 35°C , коэффициент 0.96–1.04. Поэтому можно предположить для этих катализаторов первый порядок реакции гидролиза борогидрида натрия.

Из табл. 1 видно, что лучшие результаты получены при аппроксимации полиномом. Кроме катализатора Co/ZnO . Для него в равной степени подходят линейная зависимость и полином. В какой-то мере для катализаторов на основе цеолита

тоже приемлема линейная зависимость кинетических кривых. По этому критерию для них можно предположить нулевой порядок реакции.

В предположении модели нулевого и первого порядков реакции по формулам (3), (4) были рассчитаны константы скорости реакции гидролиза борогидрида натрия для температур $35\text{--}80^\circ\text{C}$. К сожалению, из-за малой скорости выделения водорода для катализаторов на основе цеолита измерения проведены только для двух температур. Поэтому расчеты для них недостоверны, и приводятся оценочные значения. Для катализатора Co/ZnO на рис. 2 представлены кинетические зависимости реакции нулевого порядка.

По температурной зависимости констант скорости реакции по уравнению Аррениуса были вычислены значения кажущейся энергии активации (E_a) реакции гидролиза (табл. 2) в предположении нулевого и первого порядков реакции:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}, \quad (7)$$

где k — константа скорости реакции, A — предэкспоненциальный множитель, E_a — кажущаяся энергия активации, R — универсальная газовая постоянная, T — температура процесса. Из табл. 2 видно, что вычисленные значения энергии активации и величины достоверности аппроксимации (R^2) достаточно близки в случае Co_3O_4 и $\text{Co}(\text{OH})_2$, и выбор между нулевым и первым порядком реакции для них сделать затруднительно. Значительно расходятся данные для катализаторов на основе цеолита, но они носят оценочный характер.

Поэтому обработку экспериментальных данных проводили с использованием модели

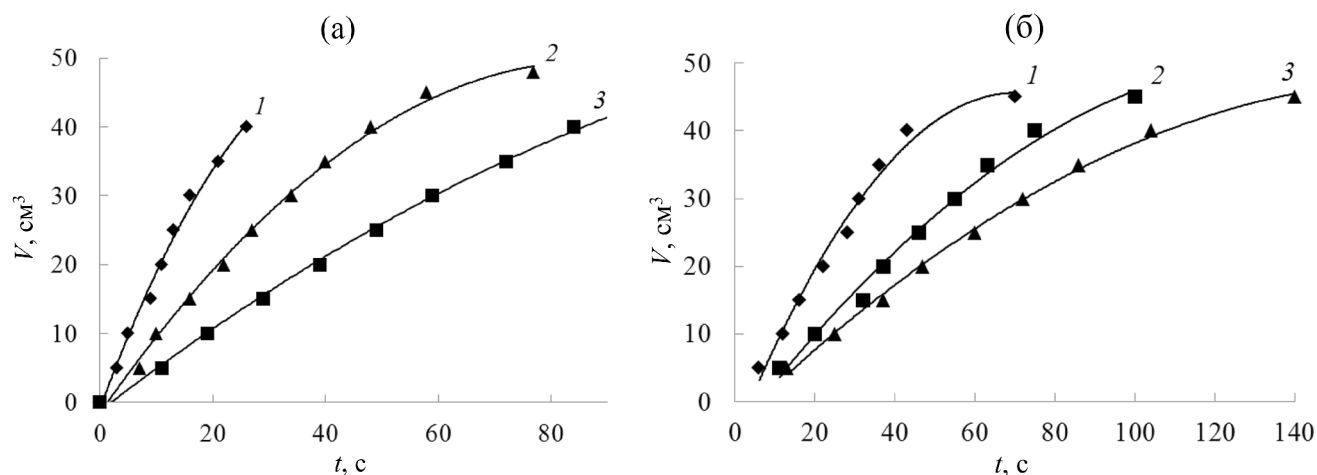


Рис. 1. Кинетика выделения водорода при гидролизе NaBH_4 с катализатором: а — $\text{Co}(\text{OH})_2$ при 65°C (1), 50°C (2), 35°C (3); б — Co_3O_4 при 80°C (1), 65°C (2), 50°C (3).

Таблица 1. Достоверность аппроксимации кинетических кривых линейной, степенной функциями и полиномом

Катализатор	$t, ^\circ\text{C}$	R^2		R^2	
		Прямая	Полином	Степенная функция	
Co/цеолит	80	0.9850	0.9936	$y = 0.0833x^{1.3128}$	0.9880
	65	0.9849	0.9990	$y = 0.0469x^{0.8761}$	0.9975
Co ₃ O ₄ /цеолит	80	0.9891	0.9972	$y = 0.2619x^{0.781}$	0.9928
	65	0.9949	0.9990	$y = 0.1148x^{0.7543}$	0.9989
Co/ZnO	80	0.9991	0.9992	$y = 0.1391x^{1.0846}$	0.9992
	65	0.9933	0.9995	$y = 0.3497x^{0.7928}$	0.9991
	50	0.9936	0.9994	$y = 0.276x^{0.7048}$	0.9993
Co ₃ O ₄ /ZnO	80	0.9728	0.9995	$y = 0.3554x^{0.8117}$	0.9906
	65	0.9851	0.9989	$y = 0.3607x^{0.6743}$	0.9999
	50	0.9376	0.9971	$y = 0.3485x^{0.6011}$	0.9944
Co–B	80	0.9380	0.9984	$y = 1.7201x^{1.115}$	0.9636
	65	0.9953	0.9988	$y = 1.1895x^{0.9073}$	0.9984
	50	0.9606	0.9987	$y = 1.1808x^{0.7271}$	0.9954
	35	0.9896	0.9984	$y = 0.1461x^{0.897}$	0.9968
Co(OH) ₂	80	0.9870	0.9981	$y = 1.9563x^{0.9834}$	0.9845
	65	0.9333	0.9966	$y = 1.7791x^{0.9649}$	0.9977
	50	0.9883	0.9981	$y = 0.8881x^{0.993}$	0.9795
	35	0.9971	0.9995	$y = 0.501x^{0.9971}$	0.9953
Co ₃ O ₄	80	0.8901	0.9876	$y = 0.9776x^{0.9646}$	0.9696
	65	0.9654	0.9907	$y = 0.4345x^{1.0425}$	0.9877
	50	0.9605	0.9975	$y = 0.4599x^{0.9613}$	0.9879
	35	0.9222	0.9994	$y = 0.6729x^{0.7341}$	0.9692

Таблица 2. Энергия активации E_a (кДж/моль) для кобальтовых катализаторов

Катализатор	Co ₃ O ₄	Co(OH) ₂	Co–B	Co ₃ O ₄ /ZnO	Co/ZnO	Co ₃ O ₄ /цеолит	Co/цеолит
Нулевой порядок	22.2	25.8	67.5	61.9	57.9	83.9**)	103.9**)
Первый порядок	24.0	20.2	74.5	81.3	68.4	108.3**)	118.5**)
Модель Лэнгмюра–Хиншельвуда	37.0	49.7	65.5	72.6	56.4	53.6	52.8

***) Оценочное значение.

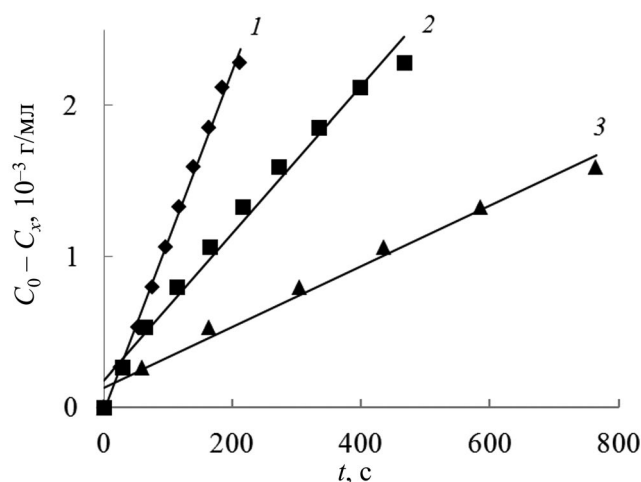


Рис. 2. Кинетические зависимости реакции нулевого порядка при гидролизе борогидрида натрия с катализатором Co/ZnO при температуре: 80 (1); 65 (2); 50°C (3).

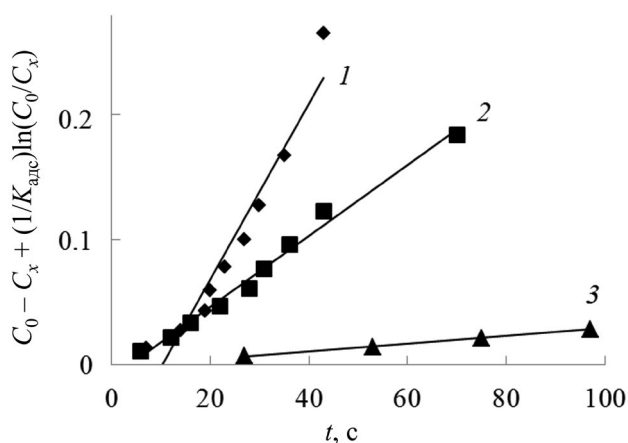


Рис. 3. Обработка данных гидролиза NaBH_4 с использованием модели Лэнгмюра–Хиншельвуда при температуре 80°C для катализаторов: Co–В (1); Co_3O_4 (2); Co/ZnO (3).

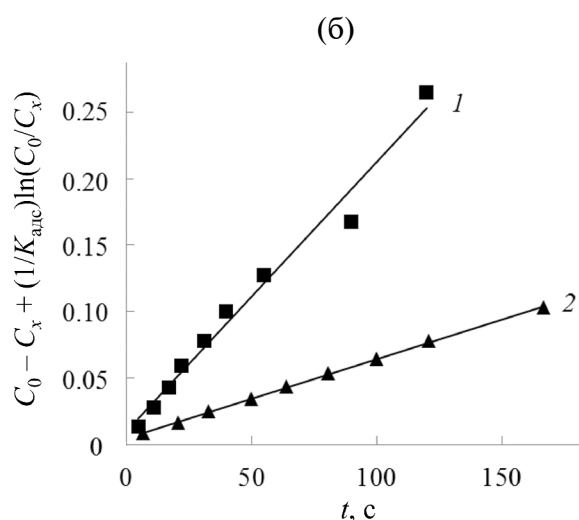
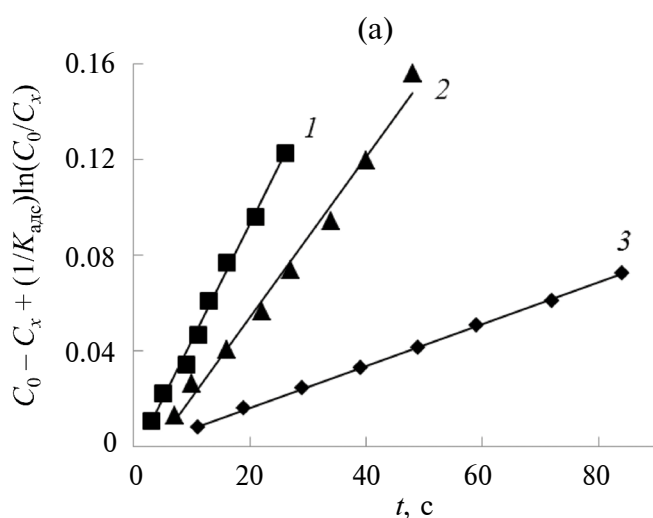


Рис. 4. Обработка данных гидролиза NaBH_4 с использованием модели Лэнгмюра–Хиншельвуда с катализатором: а — Co(OH)_2 при 65 (1), 50 (2), 35°C (3); б — Co–В при 65 (1), 50°C (2).

Лэнгмюра–Хиншельвуда (5), в том числе и для катализаторов Co/ZnO, Co(OH)_2 . Для обработки этим методом необходимо знание адсорбционной константы $K_{адс}$. Ее находили подбором в уравнении (5) с целью получения линейной зависимости левой части уравнения от времени. Основным критерием правильности подбора было нахождение максимального значения достоверности аппроксимации (R^2), т.е. ее минимальное отклонение от единицы. На рис. 3, 4 приведены результаты обработки экспериментальных данных гидролиза борогидрида натрия методом Лэнгмюра–Хиншельвуда для катализаторов Co–В, Co/ZnO, Co_3O_4 и Co(OH)_2 .

Во всех случаях имеет место требуемая линейная зависимость (5), особенно для катализатора Co(OH)_2 . Аналогичная картина наблюдается и для остальных катализаторов. Достоверность аппроксимации (R^2) во всех случаях находится в интервале 0.988–0.994. Надо отметить, что значения энергии активации, рассчитанные по модели Лэнгмюра–Хиншельвуда для катализаторов на подложке ZnO и Co–В (табл. 2), находятся в диапазоне между значениями, рассчитанными по моделям реакций нулевого и первого порядков. В случае Co/ZnO и Co–В они близки к значениям, рассчитанным в предположении реакции нулевого порядка, но заметно отличаются в слу-

Таблица 3. Кинетические характеристики реакции гидролиза борогидрида натрия и амминборана для кобальтовых катализаторов при 80°C

Катализатор	Скорость выделения, мл H_2 (г-кат) $^{-1}$ мин $^{-1}$	E_a , кДж/моль	Литература
Co_2B	—	77.9	[7]
CoB/углеродные пленки	8100	31	[11]
CoB наночастицы	4928	42.3	[7]
CoB/цеолит	2738	42.45	[7]
CoB/ TiO_2	—	51.0	[7]
Co—B	—	57.37*) 45.38	[34] [34]
Квантовые точки	—	50.06*) 43.94	[21] [21]
CoB—Тритон	—	44.21	[10]
Co—B	875	64.87	[4]
Co—B	3750*) 3140	44.8*) 65.5	[37] Настоящая работа
Co@HAP	5000	15.53 ± 2	[4]
Co@CNSs	7447	40.79	[4]
Co@GO	5955	55.22	[4]
Co@цеолит	880	34 ± 2	[4]
Co/ZnO	3125*) 660	— 56.4	[37] Настоящая работа
Co/цеолит	520*) 1630	— 52.8	[37] Настоящая работа
Co_3O_4 наночастицы	1776	49.52	[4]
Co_3O_4	1497	47.97	[4]
Co_3O_4 /ZnO	780*) 2620	26.0*) 72.6	[37] Настоящая работа
Co_3O_4 /цеолит	155*) 240	— 53.6	[37] Настоящая работа
Co_3O_4	333*) 2170	47.5*) 37.0	[37] Настоящая работа
$Co(OH)_2$	937*) 3510	43.4*) 49.7	[37] Настоящая работа

*) Данные для амминборана.

чае катализаторов Co_3O_4 и $\text{Co}(\text{OH})_2$, и особенно в случае катализаторов на цеолите.

В табл. 3 приведены значения энергии активации реакции гидролиза борогидридов для изученных катализаторов в сравнении с некоторыми литературными данными. Для катализатора Co–В в зависимости от концентрации и соотношения ($\text{NaBH}_4/\text{NaOH}$) наблюдается широкий диапазон значений 30–77.9 кДж/моль [4, 7, 10, 11, 18, 21, 34]. Полученное значение 65.5 кДж/моль попадает в верхнюю часть этого диапазона. Следует отметить, что в отличие от [21, 34] полученная в работе для этого катализатора энергия активации гидролиза борогидрида натрия выше, чем амминборана. Для катализаторов кобальта на подложках полученное значение 56.4 кДж/моль также близко к диапазону 15–55 кДж/моль. Для катализаторов с оксидом кобальта на подложке энергия активации выше, а без подложки — ниже данных [4]. Как сказано выше, для катализаторов на подложке цеолита приведены оценочные значения. Вычисленные значения энергии активации реакций гидролиза борогидрида натрия и амминборана [37] при использовании изученных катализаторов для сравнения приведены на рис. 5. Видно, что практически во всех случаях, кроме катализатора Co_3O_4 , энергия активации гидролиза борогидрида натрия выше, чем амминборана.

На основе кинетических кривых определены скорости выделения водорода при реакции гидролиза для всех изученных катализаторов. Поскольку в каждом случае наблюдался промежуток времени активации катализатора, этот участок не учитывали при расчете скорости выделения водорода. Кинетические зависимости можно аппроксимировать полиномом (табл. 1), по произ-

водной функций вычислены скорости выделения водорода в начальный момент. Эти данные близки к рассчитанному изменению объема выделившегося водорода за определенный промежуток времени. В случае кобальтовых катализаторов на подложках значения приведены для активного катализатора (7–10 мас. % от общей массы 0.04 г катализатора) (табл. 3).

Из табл. 3 видно, что при использовании этих катализаторов водород выделяется с более высокой скоростью в процессе гидролиза борогидрида натрия в сравнении с амминбораном. Единственная особенность — скорость выделения водорода при гидролизе борогидрида натрия с катализатором $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ больше, чем с Co/ZnO , в отличие от амминборана (2620/780 и 660/3125 мл H_2 (г-кат) $^{-1}$ мин $^{-1}$). Для объяснения различий между борогидридом натрия и амминбораном необходимы дополнительные исследования поведения катализаторов в процессе гидролиза этих соединений, например, образования боридов, а также изучение влияния рН среды на скорость генерации водорода и различное протекание гидролиза. На рис. 6 приведены для сравнения скорости выделения водорода в реакциях гидролиза борогидрида натрия и амминборана при использовании тех же катализаторов при 80°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что исследованные кобальтовые катализаторы довольно эффективны при гидролизе борогидрида натрия, так же как и амминборана. Скорость выделения водорода при гидролизе борогидрида натрия выше, чем при гидролизе амминборана, за исключением катализаторов боридов кобальта переменного состава Co–В и

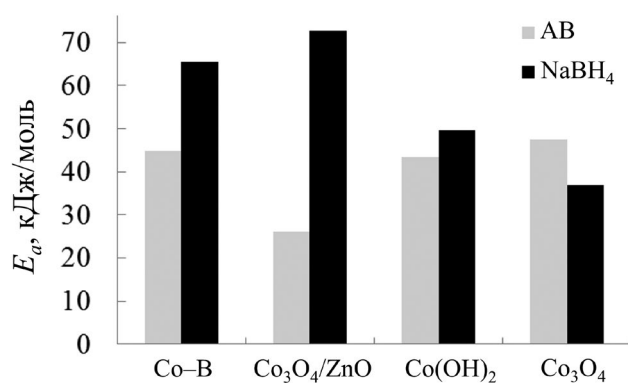


Рис. 5. Сравнение энергии активации реакции гидролиза борогидрида натрия и амминборана при использовании одинаковых катализаторов.

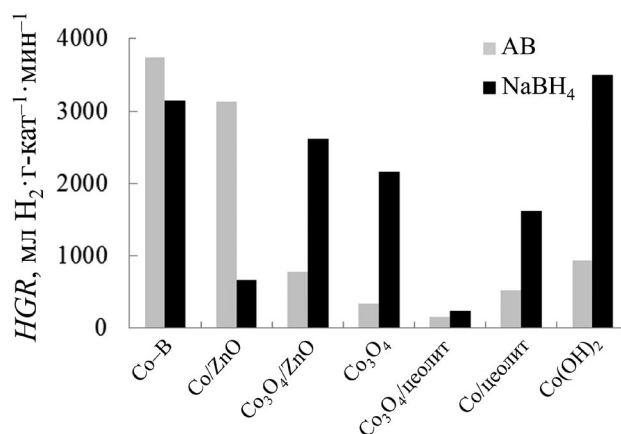


Рис. 6. Сравнение скорости выделения водорода в реакции гидролиза борогидрида натрия и амминборана при использовании одинаковых катализаторов.

Co/ZnO. Если в первом случае величины сравнимы (3140 и 3750 мл H_2 (г-кат) $^{-1}$ мин $^{-1}$), то во втором случае заметно уменьшаются (3125 и 660 мл H_2 (г-кат) $^{-1}$ мин $^{-1}$). Наибольшая скорость выделения водорода при гидролизе борогидрида натрия наблюдается при использовании катализаторов Co(OH) $_2$ и бороидов кобальта переменного состава Co–B (3510 и 3140 мл H_2 (г-кат) $^{-1}$ мин $^{-1}$). Отмечается изменение кинетики реакции гидролиза. При низких температурах кинетика реакции близка к нулевому порядку, а при высоких температурах — к первому. Модель Ленгмюра–Хиншельвуда разумно описывает кинетику гидролиза борогидрида натрия во всем исследованном температурном интервале 35–80°C.

Как и в случае амминборана, при гидролизе борогидрида натрия эффективность катализатора можно повысить, осажая его на мелкие частицы носителя (ZnO и цеолит). Исследованные катализаторы могут быть рекомендованы для использования в реакциях гидролиза борогидрида натрия и амминборана как источников водорода для питания портативных устройств небольшой мощности.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по госзаданию № 075-01304-23-00.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Singh R. // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. № 62. P. 26549. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.10.022>
2. Netskina O.V., Tayban E.S., Prosvirin I.P., Komova O.V., Simagina V.I. // Renew. Energy. 2020. V. 151. P. 278. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.11.031>
3. Dragan M. // Catalysts. 2022. V. 12. № 4. P. 356. <https://doi.org/10.3390/catal12040356>
4. Abdelhamid H.N. // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 1. P. 726. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.186>
5. Liu M., Zhou L., Luo X., Wan C., Xu L. // Catalysts. 2020. V. 10. № 7. P. 788. <https://doi.org/10.3390/catal10070788>
6. Netskina O.V., Kochubey D.I., Prosvirin I.P., Malykhin S.E., Komova O.V., Kanazhevskiy V.V., Chukalkin Yu.G., Bobrovskii V.I., Kellerman D.G., Ishchenko A.V., Simagina V.I. // Mol. Catal. 2017. V. 441. P. 100. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.08.008>
7. Lewandowski M., Bartoszewicz M., Jaroszevska K., Djéga-Mariadassou G. // J. Ind. Eng. Chem. 2022. V. 116. P. 75. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.09.031>
8. Patel N., Miotello A. // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. V. 40. № 3. P. 1429. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.11.052>
9. Demirci U.B. // Int. J. Hydrogen Energy. 2023. V. 48. № 76. P. 29682. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.04.176>
10. Kaya C., Özdemir J.H., Elçiçek H., Özdemir O.K., Kökkülünk G., Ünlügençoğlu K. // Int. J. Hydrogen Energy. 2024. V. 51. P. 489. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.07.054>
11. Wang X., Liao J., Li H., Wang H., Wang R., Pollet B.G., Ji S. // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. № 37. P. 17543. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.07.147>
12. Netskina O.V., Kellerman D.G., Ishchenko A.V., Komova O.V., Simagina V.I. // Colloids Surfaces. A. 2018. V. 537. P. 485. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.10.052>
13. Shu H., Lu L., Zhu S., Liu M., Zhu Y., Ni J., Ruan Z., Liu Y. // Catal. Commun. 2019. V. 118. P. 30. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2018.09.012>
14. Filiz B.C., Figen A.K. // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. № 20. P. 9883. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.111>
15. Alpaydin C.Y., Gulbay S.K., Colpan C.O. // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. № 5. P. 3414. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.181>
16. Wu H., Cheng Y., Fan Y., Lu X., Li L., Liu B., Li B., Lu S. // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. № 55. P. 30325. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.131>
17. Li F., Li J., Chen L., Dong Y., Xie P., Li Q. // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. № 56. P. 32145. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.137>
18. Simagina V.I., Ozerova A.M., Komova O.V., Netskina O.V. // Catalysts. 2021. V. 11. № 2. P. 268. <https://doi.org/10.3390/catal11020268>
19. Khan Z., AL-Thabaiti Sh. Ah. // J. Saudi Chem. Soc. 2021. V. 25. № 6. P. 101258. <https://doi.org/10.3390/catal11020268>
20. Huang W., Xu F., Liu X. // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 50. P. 25376. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.083>
21. Shen J.L., Chen W.F., Lv G., Yang Z.H., Yan J.Y., Liu X., Dai Z.X. // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 1. P. 796. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.153>
22. Netskina O.V., Tayban E.S., Rogov V.A., Ozerova A.M., Mukha S.A., Simagina V.I., Komova O.V. // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 7. P. 5459. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.078>
23. Narasimharao K., Abu-Zied B.M., Alfaiji S.Y. // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 9. P. 6404. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.112>

24. Abdelhamid H.N. // J. Solid State Chem. 2021. V. 297. P. 122034.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122034>
25. Paksoy A., Kurtoglu S.F., Dizaji A. Kh., Altıntas Z., Khoshshima S., Uzun A., Balci O. // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 11. P. 7974.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.12.017>
26. Шабуня С.И., Минкина В.Г., Калинин В.И., Санкир Н.Д., Алтаф С.Т. // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 3. С. 305.
<https://doi.org/10.31857/S0453881121030084>
27. Li R., Zhang F.M., Zhang J.P., Dong H. // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. № 8. P. 5260.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.143>
28. Pour M.T.M., Paydar M.H. // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. № 86. P. 36372.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.217>
29. Ugale A.D., Ghodke N.P., Kang G-S., Nam K-B., Bhoraskar S.V., Mathe V.L., Yoo J.B. // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. № 1. P. 16.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.262>
30. Mirshafiee F., Rezaei M. // Int. J. Hydrogen Energy. 2023. V. 48. № 83. P. 32356.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.04.337>
31. Zou A., Lin L., Zhou L., Kang Z., Cao L., Han Q. // J. Fuel Chem. Technol. 2023. V. 51. № 7. P. 909.
[https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(23\)60347-0](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(23)60347-0)
32. Altinsoy M., Ceyhan A.A. // Int. J. Hydrogen Energy. 2023. V. 48. № 72. P. 28018.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.04.047>
33. Xia Y., Pei Y., Wang Y., Li F., Li Q. // Fuel. 2023. V. 331. № 1. P. 125733.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125733>
34. Filiz B.C., Fi A.K. // Kinetics Catal. 2019. V. 60. № 1. P. 37.
<https://doi.org/10.1134/S0023158419010075>
35. Xu Y., Wu C., Chen Y., Huang Z., Luo L., Wu H. // J. Power Sources. 2014. V. 261. P. 7.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.038>
36. Lim D., Ozkan G., Ozkan G. // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. № 5. P. 3396.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.039>
37. Dyankova N. Ya., Lapin N.V., Grinko V.V., Vyatkin A.F. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2023. V. 17. № 5. P. 1001.
<https://doi.org/10.1134/S102745102305004X>

Kinetics of Sodium Borohydride Hydrolysis in Comparison with Ammonia Borane Using Cobalt Catalysts

N. Ya. Dyankova¹, N. V. Lapin¹, V. V. Grinko^{1,*}, V. S. Bezhok¹, A. F. Vyatkin¹

¹Institute for Problems of Technology of Microelectronics and High-Purity Materials, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow Region, 142432 Russia

*e-mail: grinko@iptm.ru

The kinetics of the sodium borohydride catalytic hydrolysis with cobalt catalysts $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$, Co/ZnO , $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{zeolite}$, $\text{Co}/\text{zeolite}$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, Co_3O_4 , Co-B was studied and the kinetic characteristics of the process were compared with the same characteristics during the catalytic hydrolysis of ammonia borane. The concentrations of sodium borohydride and NaOH in aqueous solution in all cases were 0.064 and 0.06 M, respectively. The apparent activation energy and the rate of hydrogen evolution during the sodium borohydride hydrolysis in the temperature range 35–80°C were determined in each case. Kinetic data were processed using zero-order, first-order, and Langmuir–Hinshelwood reaction models. The apparent activation energies during the sodium borohydride hydrolysis ranged from 37.0 for Co_3O_4 to 72.6 kJ/mol for $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$. These values exceeded similar values for the ammonia borane hydrolysis, which were in the range 26.0–47.4 kJ/mol. A higher rate of hydrogen evolution was observed during the sodium borohydride hydrolysis compared to ammonia borane when using these catalysts, except for Co-B and Co/ZnO catalysts. The maximum rates of hydrogen evolution 3510 and 3140 mL H_2 (g cat)⁻¹ min⁻¹ were observed when using $\text{Co}(\text{OH})_2$ and Co-B catalysts, respectively.

Keywords: hydrolysis, sodium borohydride, ammonia borane, cobalt catalysts, zinc oxide, zeolite, apparent activation energy of reaction, reaction order, Langmuir–Hinshelwood, hydrogen evolution rate.