

УДК 544.47: 544.478.023.57:546.824-31:546.97:546.112

doi: 10.53816/23061456_2025_7–8_136

ПОИСК ПУТЕЙ СОЗДАНИЯ ГЕНЕРАТОРОВ ВОДОРОДА ДЛЯ ВОДОРОД-ВОЗДУШНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

FINDING WAYS TO CREATE HYDROGEN GENERATORS FOR HYDROGEN-AIR FUEL CELLS

Д-р техн. наук Е.А. Нижниковский

D.Sc. E.A. Nizhnikovskiy

*Межведомственный научный совет по комплексным проблемам физики,
химии и биологии при президиуме РАН*

В качестве источника автономного электропитания вооружения, военной и специальной техники (ВВСТ) специалистами все чаще рассматриваются водород-воздушные топливные элементы (ТЭ). При использовании ТЭ возникает вопрос обеспечения надежного источника водорода. В настоящей работе проводились исследования путей создания эффективных генераторов водорода (ГВ) на основе гидридных соединений для обеспечения работы водород-воздушных ТЭ. Разработаны и изготовлены экспериментальные образцы ГВ с проточным реактором и реактором периодического действия, которые по своим характеристикам не уступают аналогичным разработкам, описанным в литературе. Разработана оптимальная конструкция и технология изготовления ГВ. Разработаны и изготовлены экспериментальные образцы ГВ двух типов, способные обеспечить работу ТЭ мощностью 20 Вт в течение 3 часов при расходе 18 г боргидрида натрия.

Ключевые слова: водород, генератор водорода, боргидрид, гидролиз.

Experts are increasingly considering hydrogen-air fuel cells (FS) as a source of autonomous power supply for military and special equipment. When using FS, the issue arises of providing a reliable source of hydrogen. In this work, research has been conducted on ways to create efficient hydrogen generators (HG) based on hydride compounds to ensure the operation of hydrogen-air FS. Experimental samples of HG with a flow reactor and a batch reactor have been developed and manufactured, which are not inferior in their characteristics to similar developments described in the literature. The optimal design and manufacturing technology of HG has been developed. Experimental samples of two types of thermal power plants have been developed and manufactured, capable of FS with a power of 20 Watts for 3 hours while consuming 18 g of sodium borohydride.

Keywords: hydrogen, hydrogen generator, borohydride, hydrolysis.

Введение

Большое внимание уделяется исследователями созданию источников автономного электропитания вооружения, военной и специ-

альной техники (ВВСТ) с использованием топливных элементов. Поскольку топливом для водород-воздушных топливных элементов служит чистый водород, именно его генерация в полевых условиях является решающим фактором для

работы ТЭ и автономных блоков питания на их основе. Следует подчеркнуть, что боргидриды щелочных металлов, и в частности, боргидрид натрия, теоретически содержат 10,8 весовых % водорода, который может выделяться при гидролизе боргидрида водой в соответствии с реакциями:



Высокую каталитическую активность в реакции гидролиза NaBH_4 с получением чистого водорода демонстрируют некоторые благородные металлы, а также катализаторы на основе боридов кобальта и никеля [1–16].

В настоящей работе показана возможность и найдены условия генерирования водорода, обеспечивающие его образование со скоростью 230 мл·мин⁻¹. Это обеспечивает работу ТЭ мощностью 20 Вт в течение 3 часов. Расчеты показывают, что для получения такой скорости генерации водорода необходимо, чтобы активность катализатора составляла 11650 мл_{H₂} мин⁻¹·г⁻¹. Такими характеристиками обладают аморфный катализатор на основе Со-В, а также аморфный Со-В, нанесенный на подложку из высокодисперсного диоксида титана (размер частиц $\text{TiO}_2 = 21$ нм).

Были разработаны решения по оптимизации технологии прессования «таблеток» состава катализатор-боргидрид натрия (количество катализатора на единицу массы боргидрида натрия, количество связующего вещества, температура и давление прессования). Проведены исследования скорости генерации водорода на выбранном катализаторе, спрессованном в «таблетки» с боргидридом натрия.

Разработана оптимальная конструкция и технология изготовления генераторов водорода (ГВ).

Разработаны и изготовлены экспериментальные образцы ГВ двух типов — с проточным реактором и реактором периодического действия, способные обеспечить работу ТЭ мощностью 20 Вт в течение 3 ч при расходе 18 г боргидрида натрия.

Проведены испытания экспериментальных образцов ГВ по разработанным методикам.

1. Разработка технологии приготовления порошков катализатора.

В результате проведенных исследований была разработана технология получения платиносодержащих катализаторов гидролиза боргидрида натрия на основе катодного материала LiCoO_2 (производство Новосибирского завода химических концентратов) и коммерческих катодных материалов NMC H5 ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$) и NCA 850 ($\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$).

Для приготовления катализаторов получения водорода из водных или водно-щелочных растворов боргидрида натрия в качестве гетерогенного носителя используют как непосредственно LiCoO_2 , так и модифицированные другими элементами носители общей формулы LiCoO_2X .

Для этого в стеклянную емкость помещают определенное количество носителя (LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ или $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$) и добавляют раствор H_2PtCl_6 с таким расчетом, чтобы нанести платину в количестве 1,5 % от веса носителя. Излишек жидкости упаривают при температуре 80 °С и постоянном перемешивании. После этого осадок сушат в атмосфере аргона при 110–150 °С в течение 4 часов. Таким способом на основе коммерческих катодных материалов литиевых источников тока были приготовлены три образца содержащих 1,5 % платины катализаторов:

1) PtLiCoO_2 , содержащий 1,5 % Pt; выход катализатора 2 г;

2) $\text{PtLiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, содержащий 1,5 % Pt и полученный при температуре 144–147 °С; выход катализатора 2,02 г;

3) $\text{PtLiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$, содержащий 1,5 % Pt и полученный при температуре 133–150 °С; выход катализатора 2,07 г.

Предварительные испытания показали эффективность использования указанных катализаторов для генерации водорода.

2. Сравнительное исследование скорости гидролиза боргидрида натрия в присутствии катализаторов на разных носителях.

При переносе электрона от иона BH_4^- на катализатор ион BH_4^- отдает электрон, а при этом ион H^- в анионе BH_4^- окисляется. С другой стороны, этот электрон восстанавливает протон H^+ из воды с образованием газообразного водорода. Реакцию гидролиза боргидрида

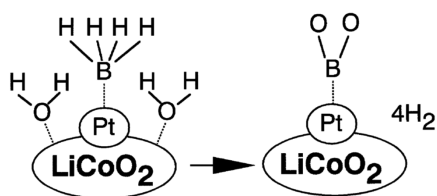


Рис. 1. Схематическое изображение реакции NaBH_4 с водой на катализаторе $\text{Pt} - \text{LiCoO}_2$

натрия на катализаторе $\text{Pt} - \text{LiCoO}_2$ можно представить схемой, изображенной на рис. 1.

Таким образом, эти процессы можно формально описать уравнением (3):



NaBH_4 медленно реагирует с водой, выделяя водород. NaBH_4 достаточно стабилен при поддержании высокого pH раствора [5].

Согласно данным электронной микроскопии, размер частиц катализатора после взаимодействия с боргидридом натрия уменьшается и, соответственно, снижается активность катализатора при последующих циклах. Такое падение активности, вероятно, связано с частичным взаимодействием боргидрида с LiCoO_2 и образованием стеклоподобных литий-бороксидных слоев [17].

Изучены кинетические зависимости скорости гидролиза боргидрида натрия, полученные в последовательных циклах гидролиза в присутствии платиносодержащих катализаторов на исследованных носителях.

Сравнительный анализ полученных данных по скорости гидролиза боргидрида натрия на платиносодержащих катализаторах на разных носителях показывает, что наибольшая скорость гидролиза достигается на платиновом катализаторе, полученном на носителе LiCoO_2 .

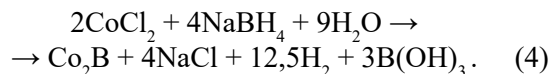
3. Разработка технологии приготовления катализатора Со-В.

Разработаны методики для приготовления катализатора Со-В, а также катализатора Со-В, равномерно нанесенного на высокодисперсную подложку из диоксида титана.

3.1. Технология приготовления катализатора Со-В.

Для приготовления каталитического предшественника Со-В (борида кобальта) в качестве исходных реагентов были взяты боргидрид натрия NaBH_4 и хлорид кобальта CoCl_2 . Гидрок-

сид натрия служил в качестве буферной добавки. Процесс приготовления состоял в следующем. 50 мл раствора CoCl_2 ($0,40 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) были помещены в колбу объемом 200 мл. Затем в ту же колбу добавляли 50 мл 5 % NaBH_4 в 10 % растворе NaOH со скоростью подачи $10 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$.



Осадок, обработанный в атмосфере азота (аргона) и высушенный при температуре 90°C , демонстрирует наибольшую активность в реакции гидролиза боргидрида натрия ($5136 \text{ мл} \times \text{мин}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$), что может обеспечить работу ТЭ мощностью 830 Вт.

3.2. Технология приготовления Со-В на высокодисперсном TiO_2 .

Катализаторы СоВ получали методом пропитки. В качестве подложки был использован высокодисперсный диоксид титана, а в качестве исходного материала — ацетат кобальта. Содержание металлического Со в катализаторе составляло 5 мас. %. После пропитки ацетатом кобальта образцы восстанавливали раствором NaBH_4 при комнатной температуре. Для получения 2 г катализатора, содержащего 5 % Со, необходимо растворить 422 мг $\text{Co}(\text{II})$ ацетаттетрагидрата в 20 мл воды. Раствором ацетата кобальта пропитывают подложку из диоксида титана и затем сушат в сушильном шкафу при 100°C в течение 4 часов. Затем порошок диспергируют в воде и добавляют к нему по каплям раствор боргидрида (5 мл, 1 М) в смеси вода : метанол = 1 : 1 в потоке аргона или азота. Молярное соотношение Со : В в исходном материале было зафиксировано на уровне 1 : 3. Избыточное количество NaBH_4 использовали для полного восстановления катионов кобальта до металла.

4. Разработка оптимальной конструкции и технологии изготовления ГВ.

Было предложено два варианта конструкции генератора водорода.

1) Генератор водорода (ГВ) с проточным реактором гидролиза боргидрида натрия с использованием порошкового катализатора Со-В аморфной модификации.

Данная модификация ГВ состоит из блока реакторной зоны в виде цилиндра из никелевой сетки, приваренной точечной сваркой к цилиндрическому остоу из нержавеющей стали с



Рис. 2. Реакторный блок ГВ с проточным реактором

окном для загрузки порошкового катализатора (рис. 2).

В состав проточной конструкции также входят емкость для исходного 6 % раствора боргидрида натрия в 1 % щелочном растворе (стабилизатор раствора боргидрида натрия) и насос для подачи раствора боргидрида натрия в зону гидролиза (реакторную зону).

Для обеспечения работы ТЭ мощностью 20 Вт в течение 3 часов, в реактор, и непосредственно на катализатор, подается 6 % раствор боргидрида натрия (300 мл, содержащие 18 г NaBH_4) со скоростью $1,66 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$. Соответствующая конструкция в сборке показана на рис. 3.

После окончания трех часов работы ГВ предусмотрена его промывка для удаления жидких продуктов гидролиза, для чего нижняя зона реактора ГВ снабжена сливной пробкой. Катализатор после отделения и промывки дистиллированной водой с последующим высушиванием может быть использован повторно;

2) Конструкция ГВ с реактором периодического действия. Реактор этой модификации ГВ также выполнен из нержавеющей стали и содержит зону загрузки исходного таблетированного боргидрида натрия с катализатором и связующим, технический манометр для фиксации дав-



Рис. 3. ГВ проточного типа в сборке включает: реакторный блок с обогреваемым корпусом (слева на рисунке), емкость для щелочного раствора боргидрида натрия, перистальтический насос для подачи раствора NaBH_4 в реакторную зону гидролиза

ления в реакторе и кран тонкой регулировки для подачи водорода в ТЭ.

Внутренний объем реактора периодического действия составляет 1,9 л. Технологически реактор рассчитан на давление 40 атм. Для обеспечения трехчасовой работы ТЭ мощностью 20 Вт, в реактор одновременно загружают 3 «таблетки», каждая из которых содержит 6 г NaBH_4 , 1,2 г катализатора Co-B , 1,2 г H_3BO_3 и 0,6 г порошка тефлона. Предварительно в реактор гидролиза заливается 100 мл воды, и после сборки ГВ 3 «таблетки» опрокидываются в воду, при этом все краны ГВ в это время закрыты. При контакте «таблеток» с водой начинается реакция гидролиза. После окончания процесса гидролиза 18 г NaBH_4 ($6 \text{ г} \times 3$) теоретически должно выделиться 42,6 л H_2 .

Учитывая, что свободный объем реактора составляет 1,9 л, давление в ГВ должно составить 22,4 атм. Генератор водорода с реактором периодического действия в сборке представлен на рис. 4.



Рис. 4. Генератор водорода периодического действия в сборке. Объем рабочей полости реактора гидролиза 1,9 л. Температура в реакторной зоне 40 °С. Давление 11,2 атм.

В нижней зоне реактора ГВ предусмотрена сливная пробка для удаления продуктов гидролиза. После промывки реакторной зоны водой ГВ готов к последующим циклам работы. Катализатор Со-В, содержащийся в таблетированном боргидриде натрия, после многократной промывки водой и сушки может быть повторно использован для приготовления таблетированного топлива.

5. Разработка и изготовление экспериментальных образцов ГВ

Были изготовлены экспериментальные образцы ГВ, способных обеспечить работу ТЭ мощностью 20 Вт в течение 3 часов при расходе 18 г боргидрида натрия. Рабочие реакторные зоны как проточного ГВ, так и ГВ периодического действия изготовлены на базе готовых (покупных) изделий, доработанных и оснащенных в соответствии с условиями, требуемыми для проточного или периодического варианта их работы.

Проведенные испытания экспериментальных образцов ГВ показали оправданность использования вышеописанных технических решений.

Заключение

Показана возможность и определены условия генерирования водорода, обеспечивающие его образование со скоростью 230 мл·мин⁻¹. Генерация водорода с такой скоростью обеспечивает работу ТЭ мощностью 20 Вт в течение 3 часов. Расчеты показывают, что для получения такой скорости генерации водорода активность катализатора должна достигать величины не менее 11650 мл_{H₂}·мин⁻¹·г⁻¹. Такими катализаторами могут быть, например, синтезированный катализатор на основе аморфизированного Со-В, а также Со-В, нанесенный на подложку из высокодисперсного диоксида титана (размер частиц 21 нм), а также другие синтезированные нами катализаторы. Полученные результаты могут быть основой для разработки промышленных образцов ГВ проточного и периодического действия.

Разработана оптимальная конструкция и технология изготовления ГВ.

Разработаны и изготовлены экспериментальные образцы ГВ двух типов (с проточным реактором и реактором периодического действия), способных обеспечить работу ТЭ мощностью 20 Вт в течение 3-х часов при расходе 18 г боргидрида натрия.

Проведены испытания экспериментальных образцов ГВ. Результаты испытаний подтверждают работоспособность экспериментальных образцов в соответствии с планируемыми условиями.

Список источников (References)

1. Amendola S.C., Sharp-Goldman S.L., Janjua M.S., Kelly M.T., Petillo P.J., Binder M. An ultra-safe hydrogen generator: aqueous, alkaline borohydride solutions and Ru catalyst. *J. Power Sources* 2000; 85:186.
2. Richardson B.S., Birdwell J.F., Pin F.G., Jansen J., Lind R.F. Sodium borohydride based hybrid power system. *J. Power Sources* 2005; 145: 21–9.
3. Schlesinger H.I., Brown H.C., Finholt A.E., Gilbreath I.R., Hoekstra H.R., Hyde E.K. Sodium borohydride, its hydrolysis and its use as a reducing agent and in the generation of hydrogen. *J. Am. Chem. Soc.* 1953; 75: 215–9.
4. Kaufman C.M., Sen B. Hydrogen generation by hydrolysis of sodium tetrahydroborate: effects of

acids and transition metals and their salts. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1985; 13: 307.

5. Kojima Y., Suzuki K.I., Fukumoto K., Sasaki M., Yamamoto T., Kawai Y., et al. Hydrogen generation using sodium borohydride solution and metal catalyst coated on metal oxide. *Int. J. Hydrogen Energy* 2002; 27: 1029–34.

6. Hua D., Hanxi Y., Xinping A., Chuansin C. Hydrogen production from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution using nickel boride catalyst. *Int. J. Hydrogen Energy* 2003; 28: 1095–100.

7. Chin-Chang Yang, Miao-Sheng Chen, Yu-Wen Chen. Hydrogen generation by hydrolysis of sodium borohydride on CoB/SiO₂ catalyst. *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 1418–1423.

8. Paul Brack, Sandie E. Dann & K. G. Upul Wijayantha. Heterogeneous and homogenous catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of aqueous sodium borohydride (NaBH₄) solutions // *Energy Science and Engineering* 2015; 3(3): 174–188.

9. Chuan Wu, Feng Wua, Ying Baia, Baolian Yi, Huamin Zhan. Cobalt boride catalysts for hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution // *Materials Letters* 59 (2005), 1748–1750.

10. Gupta S., Patel N., Fernandes R., Kadrekar R., AlpaDashora, Yadav A.K., Bhattacharyya D., Jha S.N., Miotello A., Kothari D.C. Co–Ni–B nanocatalyst for efficient hydrogen evolution reaction in wide pH ranges // *Applied Catalysis B: Environmental* 192 (2016), 126–133.

11. Sooseok Choi, Lorico D.S., Lapitan Jr., Yingying Cheng, Takayuki Watanabe, Synthesis of

cobalt boride nanoparticles using RF thermal plasma // *Advanced Powder Technology* 25 (2014) 365–371.

12. Suraj Gupta, Nainesh Patel, Antonio Miotello, Kothari D.C.. Cobalt-Boride: An efficient and robust electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction // *J. Power Sources* 279 (2015), 620–625.

13. Cheng-Hong Liu, Bing-Hung Chena, Chan-Li Hsueh, Jie-Ren Ku, Ming-Shan Jeng, Fanghei Tsau. Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride using Ni–Ru nanocomposite as catalysts // *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009), 2153–2163.

14. Umit Bilge Demirci, Akdim Ouadia, Jérôme Andrieux, Julien Hannauer, Rita Chamoun, Philippe Miele. Sodium borohydride hydrolysis as hydrogen generator: issues, state of the art and applicability upstream from a fuel cell // *Fuel Cells, Wiley-VCH Verlag*, 2010, 10 (3). Pp. 335.

15. Simagina V.I., Ozerova A.M., Komova O.V., Odegova G.V., Kellerman D.G., Fursenko R.V., Odintsov E.S., Netskina O.V. Cobalt boride catalysts for small-scale energy application // *Catalysis Today* 242 (2015), 221–229.

16. Netskina O.V., Fursenko R.V., Komova O.V., Odintsov E.S., Simagina V.I. NaBH₄ generator integrated with energy conversion device based on hydrogen combustion // *J. Power Sources* 273 (2015), 278–281.

17. Komova O.V. et al. LiCoO₂-Supported Catalysts for Hydrogen Generation from Sodium Borohydride Solution. *Chemistry for Sustainable Development* 15 (2007), 181–187.