

На правах рукописи



Кайль Николай Леонидович

***Синтез и исследование
водородгенерирующих систем
на основе амминборана***

02.00.15 «Кинетика и катализ»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель: доктор химических наук
Симагина Валентина Ильинична

Официальные оппоненты: Школьников Евгений Иосифович,
доктор технических наук, старший
научный сотрудник, ФГБУН
Объединенный институт высоких
температур РАН, главный научный
сотрудник;

Громов Александр Александрович,
доктор технических наук, профессор,
Национальный исследовательский
технологический университет МИСиС,
главный научный сотрудник, профессор
кафедры цветных металлов и золота

Ведущая организация: ФГБУН Институт проблем химико-
энергетических технологий СО РАН

Защита диссертации состоится 17 октября 2018 г. в 14 часов
на заседании диссертационного совета Д 003.012.02 в Федеральном
государственном бюджетном учреждении науки Институте катализа
им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук
по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения
Российской академии наук, адрес сайта <http://catalysis.ru>.

Автореферат разослан

20 июля 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.х.н., доцент

А.А. Ведягин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. На сегодняшний день все острее встает вопрос поиска альтернативных источников энергии. Решить данную проблему, в том числе, поможет водородная энергетика, поскольку H_2 является лидером по количеству приходящейся на единицу массы энергии [1]. Кроме того, при проведении процесса его окисления единственным продуктом является вода, что позволяет решить многие экологические проблемы. Повсеместное использование водорода как топлива ограничивается отсутствием эффективных технологий хранения, транспорта и генерации H_2 . Традиционно предлагается использовать баллоны высокого давления, что небезопасно ввиду высокой взрыво- и пожароопасности сжатого H_2 и не удовлетворяет массогабаритным критериям [2]. Согласно международным требованиям, гравиметрическая емкость H_2 в системе хранения (ГЕС H_2 – масса выделенного H_2 относительно всей массы композиции) к 2020 году должна быть не менее 4,5 мас. %, а в ближайшем будущем – выше 6,5 мас. %. Перспективными соединениями, способными удовлетворять данному требованию, являются неорганические гидриды [2]. Среди них по массовому и объемному содержанию лидирующую позицию занимает амминборан (NH_3BH_3 , АБ, 19,5 мас. % H_2). В России это соединение впервые было синтезировано и изучено в ГНЦ РФ «ГНИ-ИХТЭОС». Этот гидрид выгодно отличается от других комплексных гидридов стабильностью и безопасностью работы с ним на воздухе, поэтому сохранение этих свойств является важной задачей при создании систем хранения и генерации H_2 на его основе. В то же время для практического использования АБ необходимо снижение температуры выделения H_2 с достижением высоких емкостных и кинетических показателей по водороду.

Подходы к активации выделения H_2 из АБ постоянно совершенствуются, предлагаются новые способы реализации низкотемпературных маршрутов выделения H_2 . Так, активно исследуется процесс каталитического гидролиза АБ, который имеет ряд недостатков: низкую величину ГЕС H_2 , наличие при-

меси NH_3 в продуктах реакции, энергозатратную регенерацию продуктов. С другой стороны, этот способ получения H_2 привлекает высокой скоростью генерации H_2 и возможностью его получения при температурах окружающей среды. Совсем недавно появились первые публикации, посвященные фотокалитическому процессу гидролиза амминборана. Они перспективны с позиции контролируемого запуска выделения H_2 под действием света. Термолиз АБ в составе композиций в твердом виде, суспензиях и растворах также является перспективным направлением, где основное внимание сконцентрировано на разработке эффективных катализаторов и увеличении содержания АБ в водородгенерирующей композиции для достижения высоких показателей ГЭС H_2 при снижении температуры процесса. Это позволит повысить чистоту образующегося H_2 и улучшить эксплуатационные характеристики генератора H_2 . Особый интерес заслуживает процесс гидротермолиза АБ, как самый результативный способ выделения H_2 по показателям скорости образования H_2 и ГЭС H_2 , проводимый при температуре ниже 90°C . Это направление исследований новое, перспективное и малоизученное. Отметим, что в данный момент отсутствует систематический подход в исследовании катализаторов для различных процессов выделения H_2 из АБ.

Основная **цель работы** - разработка низкотемпературных способов выделения H_2 из гидридных материалов на основе NH_3BH_3 для создания эффективных систем хранения и генерации H_2 .

Задачи исследования:

1. Синтез NH_3BH_3 и водородгенерирующих материалов на его основе;
2. Исследование процессов гидролиза, термолиза и гидротермолиза NH_3BH_3 и анализ факторов, влияющих на эти процессы;
3. Синтез фотокатализаторов (TiO_2 , $\text{K}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ и Ag/TiO_2) и их исследование в процессе фотокалитического гидролиза NH_3BH_3 . Расчет фотонной эффективности процессов;
4. Анализ и оптимизация условий процесса гидротермолиза NH_3BH_3 ;

5. Разработка катализаторов и способов их введения в NH_3BH_3 , обеспечивающих стабильность водородгенерирующих систем при хранении и способных выделять водород с высокой скоростью при нагревании.

Научная новизна.

В данной работе изучена кинетика выделения H_2 в ходе термоллиза амминборана и твердофазных композиций на его основе. Методом ИК НПВО спектроскопии обнаружено, что контакт гидрида с гетерогенной поверхностью кислородсодержащих неорганических носителей (SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 (анатаз), MgO , HfO_2) приводит к дестабилизации структуры гидрида, что способствует снижению температуры его разложения до 80°C . Установлено влияние теплопроводящих свойств реакционного слоя на кинетику выделения H_2 из АБ.

Для проведения процесса фотокаталитического гидролиза АБ в работе синтезированы и исследованы фотокатализаторы на основе TiO_2 (анатаз) и полититаната водорода-калия. Показано, что контакт фазы анатаза с полититанатными наноструктурами в составе фотокатализатора обеспечивает более высокую его активность под УФ излучением. Для повышения фотокаталитической активности в видимой области спектра было проведено модифицирование поверхности носителей наночастицами коллоидного серебра. Произведен расчет фотонной эффективности процесса для исследуемых систем, что позволило сопоставить активность фотокатализаторов. Предложен состав Ag/TiO_2 катализатора, активного только под действием излучения, что впервые позволило контролировать выделение H_2 из АБ действием излучения ультрафиолетового (УФ) и видимого диапазонов длин волн.

Методом ИК НПВО спектроскопии изучены маршруты превращения NH_3BH_3 в ходе процесса гидротермоллиза. Установлено, что высокий выход и скорость генерации H_2 достигаются за счет сопряжения экзотермической реакции гидролиза NH_3BH_3 с его термоллизом. Определены основные факторы, влияющие на кинетику процесса гидротермоллиза АБ. Предложен новый спо-

соб проведения процесса АБ в присутствии катализаторов. Продемонстрировано, что наиболее эффективный подход заключается в добавлении к АБ оксидов переходных металлов как предшественников катализаторов. Показано, что высокая скорость дегидрирования АБ в присутствии железо-медь смешанного оксида связана с формированием в реакционной среде каталитически активных наночастиц Cu^0 и Fe^0 .

Практическая значимость.

В результате проводимого исследования описаны основные закономерности и изучена кинетика выделения H_2 из АБ как в ходе его гидролиза, термолита и гидротермолита, так и каталитического процесса гидротермолита и фотокаталитического гидролиза АБ. Полученные знания позволяют прогнозировать реакционные свойства АБ в составе различных композиций. Показано, что модифицирование поверхности TiO_2 коллоидным серебром открывает перспективу контролируемого запуска выделения H_2 под действием излучения в ультрафиолетовом и видимом диапазонах длин волн. Достигнуты высокие величины фотонной эффективности процесса фотокаталитического гидролиза АБ (УФ - 24-51 %, видимый свет - 21 %). Впервые разработаны катализаторы гидротермолита АБ и предложен способ их введения в гидрид, обеспечивающий безопасность систем хранения и генерации H_2 за счет сохранения стабильности гидрида. Показано, что наиболее эффективный подход заключается в добавлении к АБ феррита меди. Достижимые величины ГЭС H_2 (7,7 мас. %) и скорости генерации H_2 (127 мл/мин·г_{комп}) соответствуют мировым требованиям, что делает их привлекательными для практического применения.

На защиту выносятся:

1. Результаты исследования закономерностей термолита амминборана, в том числе в составе твердофазных композиций;
2. Корреляция между кинетикой выделения водорода и физико-химическими свойствами неорганических носителей;

3. Контролируемый способ фотокаталитического гидролиза амминборана в присутствии TiO_2 , $\text{K}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ и Ag/TiO_2 катализаторов;
4. Разработка и исследование влияния катализаторов и условий проведения процесса на скорость генерации и выход H_2 в ходе гидротермолиза АБ;
5. Состав каталитически активной фазы, формирующейся в реакционной среде из оксидов переходных металлов в ходе гидротермолиза амминборана.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на международных и отечественных конференциях, среди которых «Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level» 2018, Москва; «7th International IUPAC Conference on Green Chemistry» 2017, Москва; «13th European Congress on Catalysis» 2017, Флоренция; «Роскатализ» 2014, Самара, 2017, Нижний Новгород; «IV Scientific Conference BORESKOV READINGS» 2017, Новосибирск; «Chemreactor» 2016, Лондон; XV международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России, 2016, Санкт-Петербург; «Перспективы создания и применения конденсированных высокоэнергетических материалов» 2014, 2016, Бийск; «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» 2014, 2016, Омск; «Второй Байкальский материаловедческий форум» 2015, Улан-Уде; «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами» 2014, Саров; «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» 2014, Черногловка; «The 6th Asia-Pacific Congress on Catalysis» 2013, Тайбэй; «Материалы и технологии XXI века» 2013, Бийск; «Студент и научно-технический прогресс» 2013, Новосибирск; «Катализ: от науки к промышленности» 2012, Томск.

Публикации по теме диссертации. Основные результаты работы опубликованы в 5 статьях в рецензируемых отечественных и зарубежных журналах и 19 тезисах докладов всероссийских и международных конференций.

Личный вклад автора. Автор принимал участие в постановке задач и определении способов их решения, проводил анализ научной литературы,

самостоятельно разрабатывал методики проведения измерений, проводил исследование кинетики выделения H_2 из АБ в ходе гидролиза, термолиза и гидротермолиза гидрида, в том числе с использованием модификаторов/катализаторов и под действием излучения, представлял результаты работы на научных конференциях и совместно с соавторами и научным руководителем готовил статьи для публикации. Исследование катализаторов физико-химическими методами и анализ полученных результатов проводились совместно со специалистами Института катализа СО РАН.

Структура и объем работы. Работа изложена на 149 страницах, состоит из 3 глав и содержит 59 рисунков, 26 таблиц и 246 библиографических ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели и задачи работы, продемонстрирована научная новизна исследования, его значимость.

Первая глава представляет собой литературный обзор, посвященный исследованию свойств амминборана (NH_3BH_3 , АБ). Анализ описанных в литературе материалов демонстрирует высокий интерес к водородгенерирующим системам на основе АБ. Это связано со свойствами гидрида, благодаря которым АБ может удовлетворить международным требованиям для водородгенерирующих систем. Описаны физико-химические свойства гидрида и показано, что высокая стабильность АБ достигается благодаря межмолекулярным диводородным связям ($B-H^{\delta-} \dots ^{\delta+}H-N$). Представлены материалы по процессам каталитического и фотокаталитического гидролиза АБ, проанализированы их преимущества и недостатки. Описаны данные по термолизу исходного АБ и в составе различных композиций в твердом виде, суспензиях и растворах. Показана перспективность получения H_2 из АБ путем его гидротермолиза, поскольку при этом достигаются максимальные показатели ско-

рости выделения H_2 и гравиметрической емкости систем по H_2 при температурах внешнего нагрева реактора не более $90^\circ C$.

Во второй главе изложена методическая часть работы.

Представлена методика синтеза амминборана, где оптимизирована стадия диспергирования-перемешивания реагентов, что позволило достичь выхода АБ – 95% и чистоты – 96%. Описаны техники проведения кинетических измерений волюмометрическим методом при термолизе ($80-90^\circ C$) исходного амминборана и его твердофазных композиций с неорганическими носителями (образцы TiO_2 , SiO_2 , $\gamma-Al_2O_3$, MgO , CaF_2), а также с NH_4Cl , продуктами гидролиза АБ (H_3BO_3 , $NH_4B_5O_8$) и модификаторами с различной теплопроводностью (полиэтилен, Al, Cu); при гидролизе исходного АБ; при гидролизе АБ с использованием катализаторов (Cu, CuO, Fe_2O_3 , феррит меди) при 60 и $90^\circ C$; для фотокаталитического гидролиза АБ при $40^\circ C$ с использованием TiO_2 , $K_2H_{2-x}Ti_6O_{13}$, Ag/TiO_2 . Дополнительно представлена методика определения чистоты и доли непрореагировавшего АБ.

Титансодержащие фотокатализаторы синтезировали методом гидротермальной обработки предшественников (TiO_2 , $TiOSO_4$) в 10M KOH при температуре 120 или $160^\circ C$ с последующим прокаливанием при $300^\circ C$. Катализаторы Ag/TiO_2-H , Ag/TiO_2-120 , $Ag/TiOSO_4-160$, Ag/SiO_2 готовили методом пропитки по влагоемкости носителей раствором коллоидного серебра, стабилизированного поливинилпирролидоном (1,5 мас.% Ag).

В качестве катализаторов гидролиза и гидротермолиза АБ исследовали промышленные образцы Cu, Fe_2O_3 . CuO получали при прокаливании $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ при $300^\circ C$. Феррит меди синтезировали по методу горения глицин нитратного предшественника [3].

Описаны физико-химические методы исследования: химический анализ, определение удельной поверхности, инфракрасная спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения (ИК НПВО), спектроскопия диффузно-

го отражения (СДО), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), термический анализ (ТГ, ДТА), рентгенофазовый анализ (РФА).

В третьей главе приведены результаты и их обсуждение для трех процессов выделения H_2 из АБ: термолиза, фотокаталитического гидролиза, а также гидролиза и гидротермолиза АБ, в том числе с использованием катализаторов и модификаторов.

Установлено, что термолиз АБ – это сложный ступенчатый процесс (1-3), для которого характерно наличие длительного индукционного периода при температурах дегидрирования 90-110°C.



Показано, что процесс с высокой точностью описывается уравнением Аврамы-Ерофеева в изотермическом режиме и уравнением Киссинджера при нагревании образца с постоянной скоростью.

Найдено, что теплопроводящие свойства реакционного слоя определяют скорость дегидрирования АБ в составе композиций. Введение теплоизолятора (полиэтилен) приводит к увеличению скорости генерации H_2 из АБ и его выхода. С другой стороны, теплопроводники (Cu, Al) замедляют процесс – увеличивают длительность индукционного периода. Полагаем, что это связано со стадией образования и роста зародышей при топохимическом процессе, где существенную роль играет перенос по реакционной зоне выделяющегося тепла химической реакции.

Методом ИК НПВО спектроскопии обнаружено, что происходит дестабилизация структуры АБ при контакте с гетерогенной поверхностью кислородсодержащих неорганических носителей (SiO_2 , $\gamma-Al_2O_3$, TiO_2 , MgO , NY) (Рис. 16), о чем свидетельствует смещение основных полос поглощения (п.п.) гидрида в высокочастотную область. Это, по-видимому, способствует ускорению стадии изомеризации АБ в диаммиакат диборана (ДАДБ,

[$\text{BH}_2(\text{NH}_3)_2\text{BH}_4$], который инициирует процесс термоллиза АБ, что приводит к снижению температуры процесса до 80°C (Рис. 1а). Наблюдается формирование полиаминоборана (ПАБ, $[\text{NH}_2\text{BH}_2]_x$, продукт термоллиза NH_3BH_3 по I стадии). Образование ПАБ при 80°C подтверждено методом ИК НПВО спектроскопии при термоллизе композиций АБ с TiO_2 . В то же время, введение CaF_2 и даже дополнительная механическая обработка этой композиции (15 мин. в механической ступке, МС) не привели к увеличению реакционной способности АБ (Рис. 1), несмотря на увеличение дисперсности гидроида, о чем свидетельствует рост интенсивности п.п. АБ в ИК НПВО спектре (Рис. 1б).

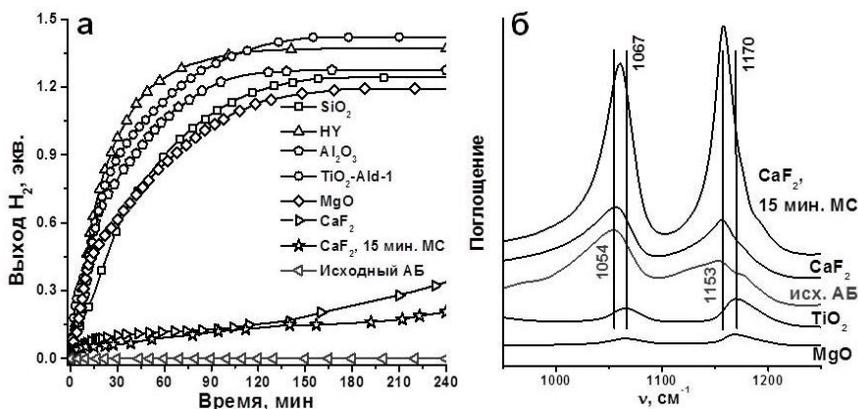


Рис. 1 а) Термоллиз АБ в составе смесевых композиций с высушенными носителями (80°C , 20 мас. %, 46 мг АБ), б) ИК НПВО спектры для данных композиций в области деформационных колебаний В-Н связей.

На примере TiO_2 показано, что определяющим фактором при термоллизе АБ в составе композиций, полученных физическим смешением, является площадь контакта АБ с носителем, что подтверждают данные о влиянии содержания TiO_2 и размера его частиц на скорость выделения H_2 из АБ.

Установлено, что смешение АБ с неорганическими носителями, содержащими адсорбированную воду, позволяет повысить скорость генерации и выход H_2 при 80°C по сравнению с предварительно высушенными образцами (Табл. 2). Обнаружено, что введение слоя адсорбированной воды на поверхность неорганических носителей позволяет экранировать АБ от высокоак-

тивных поверхностных групп, разрушающих гидрид на стадии приготовления композиции, повышая, таким образом, стабильность водородгенерирующих систем. Показано, что среди высокоактивных составов (Табл. 2) водородгенерирующая композиция на основе TiO_2 характеризуется меньшим значением степени разложения гидрида на стадии ее приготовления и хранения.

Таблица 2 Дегидрирование композиций АБ-носитель- $\text{H}_2\text{O}_{\text{адс}}$ (20 мас. % АБ) при 80°C . Размер гранул носителя 0,04-0,08 мм.

Носитель	Подготовка носителя*	Потеря при приготовлении, экв.	Выход H_2	Время реакции, мин
НУ цеолит (CBV-780) 780 м ² /Г	300°C Н = 5,3%	0,42	1,37	137
		0,32	2,12	180
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ИК-02-200) 220 м ² /Г	300°C Н = 5,4%	0,23	1,27	146
		0,13	2,02	131
TiO_2 (Sigma-Aldrich) 243 м ² /Г	300°C Н = 4,6% Н = 15,0%	0,39	1,42	155
		0,25	1,34	186
		0,05	1,91	134
SiO_2 (ИКТ-04-6) 250 м ² /Г	300°C Н = 4,7% Н = 30,9%	0,41	1,24	173
		0,32	1,32	227
		1,22	1,23	45
MgO 100 м ² /Г	300°C Н = 5,3% Н = 9,0%	0,41	1,19	175
		-	1,34	178
		0,42	1,68	231
Сибунит 350 м ² /Г	300°C Н = 7,3%	0,83	0,88	154
		0,47	1,46	13

* Н – содержание адсорбированной воды (мас. %), определяли гравиметрически.

Поскольку TiO_2 (анатаз) является известным фотокатализатором, на следующем этапе был исследован фотокаталитический гидролиз АБ (4) в присутствии TiO_2 и фотокатализаторов на его основе. Было показано, что температура гидротермальной обработки неорганического титансодержащего предшественника (120, 160°C) и его природа (TiO_2 , TiOSO_4) являются важными параметрами, влияющими на скорость выделения H_2 при фотокаталитическом гидролизе АБ под УФ излучением. Синтезированные фотокатализаторы охарактеризованы различными физическими методами (ПЭМ ВР,

РФА, СДО, ИК НПВО и др.). Установлено (Табл. 1), что максимальной активностью обладает фотокатализатор, приготовленный на основе TiO_2 (Nombifine, $S_{\text{уд}}=347 \text{ м}^2/\text{г}$), для которого характерно неполное превращение TiO_2 в гексатитанат водорода-калия. Полагаем, что тесный контакт нанодисперсной фазы анатаза и наностержней гексатитаната водорода-калия ($\text{K}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$), имеющих различные положения энергетических уровней, приводит к лучшему разделению носителей заряда. При этом увеличение времени жизни экситонных пар позволяет повысить активность фотокатализатора. Отметим, что под видимым светом ($\lambda = 450 \text{ нм}$) и в темноте в присутствии исследуемых фотокатализаторов выделения H_2 из АБ не наблюдается.

Таблица 1 Скорость выделения H_2 и фотонная эффективность (ξ) для исследуемых фотокатализаторов в процессе фотокаталитического гидролиза АБ при $\lambda = 365 \text{ нм}$, 40°C .

Катализатор *	Скорость выделения H_2 на свету, ммоль/час	Скорость выделения H_2 в темноте, ммоль/час	ξ , %
Без кат-ра	0	0	0
$\text{TiO}_2\text{-H}$	6,8	0	19,1
$\text{TiO}_2\text{-120}$	10	0	28,0
$\text{TiO}_2\text{-160}$	1,4	0	3,9
$\text{TiOSO}_4\text{-160}$	2,5	0	7,0
$\text{Ag (0,02\%)/TiO}_2\text{-H}$	12,3	0	34,6
$\text{Ag (0,04\%)/TiO}_2\text{-H}$	17,3	0	48,5
$\text{Ag (0,06\%)/TiO}_2\text{-H}$	18	0	50,6
$\text{Ag (0,1\%)/TiO}_2\text{-H}$	15,2	5,2	42,6
$\text{Ag (1,0\%)/TiO}_2\text{-H}$	32,7	35	0
$\text{Ag (0,04\%)/TiO}_2\text{-120}$	11,1	0	34,4
$\text{Ag (0,04\%)/TiOSO}_4\text{-160}$	8,6	0	31,2
Ag (0,04\%)/SiO_2	8	0	24,2
$\text{Ag (0,06\%)/TiO}_2\text{-H } (\lambda = 450 \text{ нм})$	12,3	0	21,9

* - $\text{TiO}_2\text{-120}$, $\text{TiO}_2\text{-160}$, $\text{TiOSO}_4\text{-160}$ – фотокатализаторы, полученные гидро-термальной обработкой предшественника при соответствующей температуре.

В дальнейшем поверхность титансодержащих носителей была модифицирована нанодисперсным Ag (Табл. 1). Среди исследуемых носителей ($\text{TiO}_2\text{-H}$, $\text{TiO}_2\text{-120}$, $\text{TiOSO}_4\text{-160}$, SiO_2) максимальной активностью обладал

TiO₂-H, для которого было оптимизировано содержание Ag в составе катализатора. Установлено, что введение достаточно малого количества Ag обеспечивает выделение H₂ в видимой области спектра. Показано, что при содержании Ag в катализаторе ≤ 0,06 мас. % процесс гидролиза АБ в отсутствие излучения не протекает, что позволяет контролировать выделение H₂. Впервые проведен расчет фотонной эффективности (ξ) для исследуемых систем. Максимальные величины ξ, полученные для катализатора Ag(0,06%)/TiO₂-H, составляет 50,6 % под УФ излучением и 21,9 % в видимой области спектра.

Недостатком процесса гидролиза АБ является низкая величина ГЕС H₂. Для достижения высоких показателей необходимо сократить количество контактирующей с гидридом воды. В отсутствие катализаторов, при низкой концентрации АБ в растворе (2М, АБ:H₂O = 1:27,8) происходит медленное выделение H₂, даже при высокой температуре (Рис. 2а).

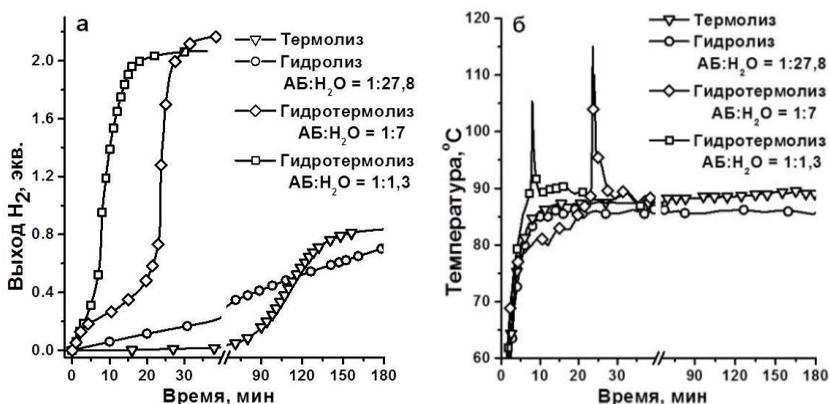
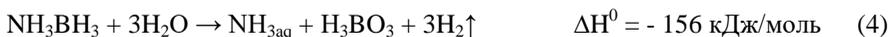


Рис. 2 Сопоставление процессов выделения H₂ из АБ при 90°C.

С другой стороны, было показано, что при нагревании концентрированных растворов АБ (8М, АБ:H₂O = 1:7) или гранул АБ, смоченных незначительным количеством воды (АБ:H₂O ≤ 4), наблюдается развитие нового процесса – гидротермолиза АБ, характеризующегося высокими величинами скорости генерации H₂, его выхода и сильным саморазогревом реакционного слоя (Рис. 2б). При этом важно отметить, что достигаемый выход H₂ не соответствует стехиометрии гидролиза АБ (4).



Гидротермолиз АБ представляет собой сложный, многостадийный процесс. Методом ИК НПВО спектроскопии было найдено, что под действием пленки воды происходит дестабилизация структуры АБ (Рис. 3). Нагрев смоченных водой гранул АБ при 90°C на первом этапе ведет к частичному гидролизу АБ, что подтверждается появлением в ИК спектре продукта п.п. В-О связей. При этом также наблюдается увеличение дисперсности АБ. Затем стадия гидролиза АБ переходит в его термолиз. Это подтверждается появлением в спектре п.п. ПАБ. Далее происходит увеличение доли ПАБ в продуктах реакции. На заключительном этапе завершается термолиз АБ, осуществляется гидролиз ПАБ и наблюдается аморфизация продуктов.

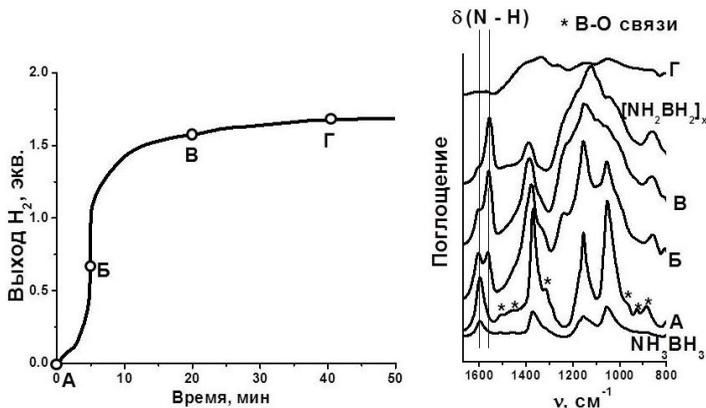


Рис. 3 ИК НПВО спектры продуктов гидротермолиза АБ (АБ:Н₂О = 1:1,3 (мольн.), 90°C), отобранных из реакционной среды при различных временах проведения процесса.

Дополнительно проведено исследование термолиза АБ с добавлением NH₄Cl и продуктов гидролиза АБ - H₃BO₃, NH₄B₅O₈. Было показано, что все эти соединения оказывают положительное влияние на кинетику выделения H₂. Максимальной активностью обладает борная кислота: введение всего 5 мас.% позволяет значительно сократить длительность индукционного периода и повысить выход H₂. Таким образом, образующиеся на стадии гидролиза АБ продукты способствуют активации последующей стадии термолиза АБ.

Теплопроводность реакционного слоя, в котором осуществляется процесс гидротермолиза АБ, также является важным параметром, влияющим на кинетику выделения H_2 . Так, разбавление АБ порошком ПЭ, характеризующимся низким значением коэффициента теплопроводности, способствует сокращению времени стадии гидролиза и росту скорости выделения H_2 на стадии термолиза АБ. Измерение температурного профиля в реакционном слое по мере протекания процесса позволяет предположить, что этот результат достигается за счет более интенсивного его разогрева.

Несмотря на то что в литературе присутствуют данные о каталитических маршрутах протекания процессов гидролиза и термолиза АБ, результатов по каталитическому гидротермолизу АБ представлено не было. В связи с этим была поставлена и решена задача по разработке катализаторов и оптимального способа их введения в систему гидротермолиза, обеспечивающего стабильность композиций на стадии приготовления и хранения. В первом цикле работ использовали медный порошок (ПМС-1), который проявлял невысокую каталитическую активность в гидролизе АБ, что обеспечивало стабильность гидрида в составе композиции. Однако для данной системы достижение высоких показателей скорости генерации и выхода H_2 возможно только при значительном разбавлении АБ медью, что приводит к снижению ГЭС H_2 .

С другой стороны, АБ является восстановителем, поэтому на следующем этапе в гидротермолизе АБ были исследованы композиции с оксидами переходных металлов (CuO и Fe_2O_3 , феррит меди). Образование активной фазы катализаторов в этом случае осуществлялось непосредственно в реакционной среде при нагревании реактора. При этом нанодисперсное состояние формирующегося катализатора обеспечивало бóльшую величину площади контакта гидрид-катализатор в реакционном слое при меньшем разбавлении АБ предшественником катализатора (Табл. 3). Было показано, что активность исследуемых оксидов в процессе каталитического гидротермолиза АБ определяется их способностью к восстановлению с образованием активной фазы.

Высокая скорость выделения H_2 на стадии гидролиза АБ обеспечивает более высокий выход H_2 и эффективный разогрев реакционного слоя на данном этапе развития процесса (Рис. 4). Среди исследуемых оксидов феррит меди (ФМ) проявил самую высокую активность при температуре внешнего нагрева реактора $90^\circ C$. Введение всего 10 мас. % ФМ в АБ позволило выделить 2,7 экв. H_2 , что соответствует высокому показателю ГЭС H_2 – 7,7 мас. %. Этот процесс также характеризуется высокой скоростью выделения H_2 на 1 г композиции – 127 мл/мин·г. Методами ПЭМ и РФА показано, что высокая активность феррита меди в процессе гидротермолиза АБ (Рис. 4) связана с его восстановлением в реакционной среде с формированием не только каталитически активных наночастиц Cu^0 (40 нм), но и Fe^0 (4 нм).

Таблица 3 Данные РФА по превращению исследуемых оксидов в реакционной среде гидротермолиза АБ.

Образец	До реакции	После реакции
АБ + Fe_2O_3	Fe_2O_3 (>100 нм)	Fe_2O_3 (90 нм)
АБ + CuO	CuO (10 нм)	Cu^0 (16 нм)
АБ + ФМ	80 % куб. шпинель (58 нм) 2% Cu , 3% Cu_2O , 6% CuO , 9% $CuFeO_2$	Cu^0 (40 нм), Fe^0 (4 нм)*, $CuFe_2O_4$ следы

* – возможно образование аморфной фазы Fe_xV .

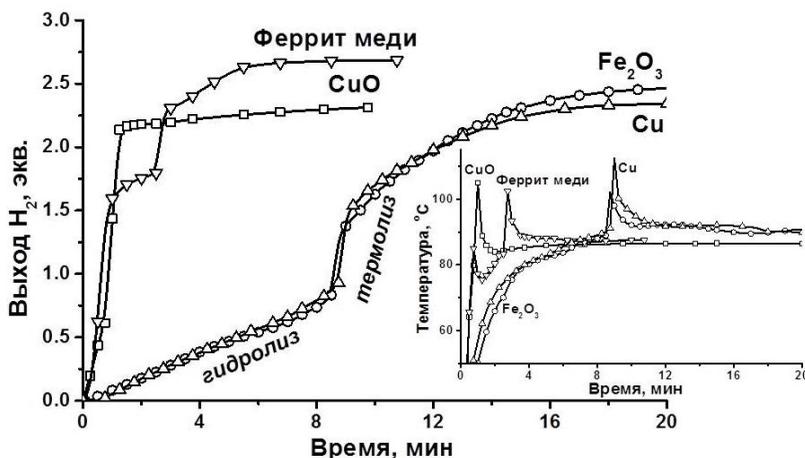


Рис. 4 Выход H_2 и температура в зоне реакции в ходе каталитического гидротермолиза АБ при $90^\circ C$, $H_2O/NH_3BH_3 = 2$ (мольн.). Содержание катализатора в смеси с гидридом: CuO и Fe_2O_3 , феррит меди – 10 мас. %, Cu – 20 мас. %.

ВЫВОДЫ

1. Оптимизированы стадии синтеза амминборана с целью увеличения выхода и чистоты гидрида. Изучены основные закономерности его термоллиза. Установлено, что теплопроводящие свойства реакционного слоя влияют на выделение водорода: введение полиэтилена в амминборан способствует сокращению индукционного периода и увеличению выхода водорода, вероятно, из-за формирования локальных перегревов в реакционном слое, которые приводят к увеличению скорости образования и роста зародышей при топочимическом превращении амминборана.
2. Методом ИК НПВО спектроскопии установлено, что контакт NH_3BH_3 с гетерогенной поверхностью кислородсодержащих неорганических носителей (SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 (анатаз), MgO , Hf) приводит к дестабилизации структуры гидрида. Это способствует снижению температуры термоллиза NH_3BH_3 до 80°C – условий, при которых выделения водорода из исходного NH_3BH_3 не наблюдается. Показано, что скорость генерации и выход водорода определяются площадью контакта NH_3BH_3 с TiO_2 (анатаз), варьируемой путем изменения дисперсности анатаза либо его содержания в водородгенерирующей композиции.
3. Изучена кинетика выделения водорода при фотокаталитическом гидролизе NH_3BH_3 в присутствии TiO_2 (анатаз), $\text{K}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ и Ag/TiO_2 катализаторов под действием УФ и видимого излучения. Найдено, что контакт фазы анатаза с полтитанатными наноструктурами в составе фотокатализатора обеспечивает более высокую его активность. Оптимизировано содержание серебра в Ag/TiO_2 катализаторах и достигнут высокий показатель фотонной эффективности процесса (50,6 %). Впервые установлено, что содержание серебра менее 0,1 мас. % позволяет контролировать генерацию водорода из NH_3BH_3 воздействием излучения ($\lambda=365, 450 \text{ nm}$).
4. В работе проведено сопоставительное исследование процессов гидролиза, термоллиза и гидротермоллиза NH_3BH_3 и установлено, что гидротермоллиз

NH_3BH_3 обеспечивает максимальные показатели гравиметрической емкости системы по водороду – 7,7 мас. %, и средней скорости его генерации – 43 мл/(мин·Г_{компл}), при температуре внешнего нагрева реактора 90°C. Кинетика этого процесса зависит от температуры, количества и способа введения H_2O в реакцию, теплопроводности среды, формирующихся в реакционной зоне продуктов гидролиза NH_3BH_3 .

5. Методом ИК НПВО спектроскопии изучены маршруты превращения NH_3BH_3 в присутствии незначительного количества воды. Установлено, что высокий выход и скорость генерации водорода достигаются за счет сопряжения экзотермичной реакции гидролиза NH_3BH_3 с его термоллизом, который осуществляется в условиях оптимального содержания воды, по-видимому, дестабилизирующей структуру гидрида.

6. Впервые предложен способ проведения гидротермолиза амминборана в присутствии катализаторов, обеспечивающий безопасность разрабатываемых систем хранения и генерации H_2 за счет сохранения стабильности гидрида. Показано, что наиболее эффективный подход заключается в добавлении к NH_3BH_3 оксидов переходных металлов, как предшественников катализаторов, которые восстанавливаются в реакционной среде под действием гидрида с формированием нанодисперсной каталитически активной фазы. Установлено, что среди изученных оксидов (CuO , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, феррит меди) использование сложного оксида при температуре внешнего нагрева реактора 90°C позволяет значительно увеличить среднюю скорость генерации водорода до 127 мл/(мин·Г_{компл}) с обеспечением высокого показателя гравиметрической емкости системы по водороду – 7,7 мас. %.

Список цитируемой литературы

1. Y. Demirel. Energy. Green Energy and Technology. Springer-Verlag London Ltd. XX, P. 27–70, 2012.
2. Симагина В. И., Нецкина О. В., Комова О. В. Гидридные материалы – компактная форма хранения водорода для портативных топливных элементов // Альт. Энерг. Экол. – 2007. – № 10. – С. 54-64.
3. Симагина, В. И., Комова, О. В., Нецкина, О. В., Одегова, Г. В., Булавченко, О. А., Ищенко, А. В. Энергоэффективный способ получения LaCrO_3 из глицин-нитратного предшественника // Альт. Энерг. Экол.– 2017. – № 25-27. С. 71-87.

Список опубликованных по теме диссертации работ

1. Komova O.V., Simagina V.I., Kayl N.L., Odegova G.V., Netskina O.V., Chesalov Y.A., Ozerova A.M. Improved low-temperature hydrogen generation from NH_3BH_3 and TiO_2 composites pretreated with water // International Journal of Hydrogen Energy, V. 38, I. 15, 2013, P. 6442-6449
2. Кайль Н.Л., Комова О.В., Нецкина О.В., Одегова Г.В., Озерова А.М., Симагина В.И. Влияние TiO_2 на эффективность низкотемпературной генерации H_2 из твердофазных композиций на основе NH_3BH_3 // Химия в интересах устойчивого развития, т. 22, № 6, 2014, С. 603-611.
3. Komova O.V., Kayl N.L., Odegova G.V., Netskina O.V., Simagina V.I. Destabilization of NH_3BH_3 by water during hydrothermolysis as a key factor in the high hydrogen evolution rates // International Journal of Hydrogen Energy, V. 41, I. 39, 2016, P. 17484-17495.
4. Simagina V.I., Vernikovskaya N.V., Komova O.V., Kayl N.L., Netskina O.V., Odegova G.V. Experimental and modeling study of ammonia borane-based hydrogen storage systems // Chemical Engineering Journal, V. 329, 2017, P. 156-164.
5. Нецкина О.В., Комова О.В., Кайль Н.Л., Одегова Г.В., Озерова А.М., Симагина В.И. Водородгенерирующие материалы на основе амминборана // Сборник трудов Пятой Международной конференции и Девятой Международной Школы молодых ученых и специалистов им. А.А. Курдюмова «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами» / под редакцией А.А. Юхимчука. Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2015, С. 296-307.

6. Кайль Н.Л., Симагина В.И., Комова О.В., Одегова Г.В., Нецкина О.В., Озерова А.М. Изучение водородгенирующих твердофазных композиций на основе амминборана // II Всероссийская научная школа-конференция молодых ученых “Катализ: от науки к промышленности”. Томск, 28 октября - 2 ноября 2012, С. 162-163.
7. Кайль Н.Л. Влияние TiO_2 на низкотемпературное твердофазное разложение NH_3BH_3 // Материалы 51-й Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс»: Химия / Новосибирский государственный университет, Новосибирск, 12-18 апреля 2013, С. 13.
8. Кайль Н.Л., Комова О.В., Нецкина О.В., Одегова Г.В., Озерова А.М., Чесалов Ю.А., Симагина В.И. Водородгенирующие композиции на основе амминборана // Доклады III Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых и специалистов «Материалы и технологии XXI века». Бийск, 18-20 сентября 2013, С. 148-151.
9. Simagina V.I., Ozerova A.M., Komova O.V., Netskina O.V., Kayl N.L., Odegova G.V., Kellerman D.G. Hydrogen storage systems based on thermolysis and hydrolysis of boron-based hydrides // The 6th Asia-Pacific Congress on Catalysis – APCAT-6. 13-17 October 2013. Taipei, Taiwan. Mon-S12-03, P. 1-2.
10. Кайль Н.Л., Комова О.В., Нецкина О.В., Одегова Г.В., Озерова А.М., Симагина В.И. Низкотемпературные твердофазные водородгенирующие композиции на основе NH_3BH_3 // IV Всероссийская научно молодежная школа-конференция «Химия под знаком Сигма: Исследования, инновации, технологии». Омск, 12-18 мая 2014, С. 180-181.
11. Нецкина О.В., Комова О.В., Симагина В.И., Озерова А.М., Кайль Н.Л. Твердофазные водородаккумулирующие материалы на основе борсодержащих гидридов // 10-ая Международная Конференция «Физико-химических проблем возобновляемой энергетики». Черноголовка, 30 июня – 02 июля 2014, С. 53-54.
12. Нецкина О.В., Комова О.В., Озерова А.М., Одегова Г.В., Кайль Н.Л., Симагина В.И. Водородгенирующие материалы на основе гидридных соединений // Пятая Международная конференция и Девятая Международная Школа-конференция молодых ученых и специалистов имени А.А. Курдюмова "Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами". Саров, 7-11 июля 2014, С. 178-180.

13. Кайль Н.Л., Комова О.В., Нецкина О.В., Одегова Г.В., Озерова А.М., Симагина В.И. Дестабилизация амминборана при его контакте с гетерогенной поверхностью неорганических носителей // V Всероссийская научно-техническая конференция молодых ученых «Перспективы создания и применения конденсированных высокоэнергетических материалов». Бийск, 11-12 сентября 2014, С. 49-61.
14. Комова О.В., Кайль Н.Л., Озерова А.М., Нецкина О.В., Одегова Г.В., Симагина В.И. Каталитический гидролиз и гидротермолиз систем хранения водорода на основе NH_3BH_3 // II Российский конгресс по катализу «Роскатализ». Самара, 2-5 октября 2014, Т. 2, С. 110.
15. Симагина В.И., Комова О.В., Кайль Н.Л., Нецкина О.В., Озерова А.М., Одегова Г.В., Келлерман Д.Г. Гидридсодержащие материалы для водородной энергетики // II Байкальский материаловедческий форум. Улан-Удэ-Гремячинск, 29 июня-05 июля 2015, Часть II, С. 125-126.
16. Кайль Н.Л., Комова О.В., Нецкина О.В., Одегова Г.В., Симагина В.И. Исследование амминборана в составе водородгенерирующих твердофазных материалов как перспективного источника водорода // V Всероссийская научно молодежная школа-конференция «Химия под знаком Сигма: Исследования, инновации, технологии». Омск, 15-20 мая 2016, С. 119-120.
17. Кайль Н.Л., Комова О.В., Нецкина О.В., Одегова Г.В., Симагина В.И. Разработка твердофазных водородгенерирующих материалов на основе амминборана // Материалы докладов VI Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых «Перспективы создания и применения конденсированных высокоэнергетических материалов». Бийск, 15-16 сентября 2016, С. 20-24.
18. Kayl N.L., Komova O.V., Netskina O.V., Odegova G.V., Simagina V.I. The thermal analysis of NH_3BH_3 -based hydrogen-generating materials // International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia. Saint-Petersburg, 16-23 September 2016, V. 2, P. 450-453.
19. Simagina V.I., Vernikovskaya N.V., Komova O.V., Kayl N.L., Netskina O.V., Odegova G.V. Experimental and modeling study of solid state NH_3BH_3 -based materials as a promising way of hydrogen storage for smart reactors // XXII International conference on Chemical Reactors «Chemreactor-22». London, 19-23 September 2016, P. 332-333.

20. Kayl N.L., Gorlova A.M., Derbilina A.V., Filippov T.N., Kolinko P.A., Komova O.V., Netskina O.V., Simagina V.I. Investigation of catalytic hydrothermolysis of ammonia borane // IV Scientific Conference BORESKOV READINGS dedicated to the 110th anniversary of Academician Georgii K. Boreskov, Abstracts. Novosibirsk, 19-21 April 2017, P. 121.
21. Кайль Н.Л., Горлова А.М., Дербиллина А.В., Филиппов Т.Н., Нецкина О.В., Колинько П.А., Комова О.В., Симагина В.И. Исследование каталитического гидротермолиза амминборана // Тезисы докладов конгресса «III Российский конгресс по катализу «Роскатализ-2017» Нижний Новгород, 22-26 мая 2017, С. 718-719.
22. Simagina V.I., Netskina O.V., Komova O.V., Kayl N.L. Design of hydrogen storage materials based on boron-containing hydrides using catalysts // 13th European Congress on Catalysis. Florence, 27-31 August 2017.
23. Simagina V.I., Netskina O.V., Komova O.V., Kayl N.L. Development of hydrogen storage materials based on boron-containing hydrides for low-temperature portable PEM fuel cells // 7th International IUPAC Conference on Green Chemistry. Moscow, 2-5 October 2017, P. 59-60
24. Kayl N.L., Filippov T.N., Komova O.V., Netskina O.V., Ozerova A.M., Gorlova A.M., Kozlov D.V., Simagina V.I. Hydrogen production from ammonia borane under light using titanium-based nanocatalyst // 5th International school-conference on catalysis for young scientists. Moscow, 20-23 May 2018, P. 319-320.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность своему научному руководителю В.И. Симагиной, а также О.В. Комовой, О.В. Нецкиной, И.Л. Липатниковой, Е.С. Тайбан (за помощь в работе и поддержку); Г.В. Одеговой, (ИК НПВО спектроскопия); О.А. Булавченко (РФА), А.В. Ищенко (ПЭМ); И.Л. Краевской (химический анализ), Г.С. Литвак (термогравиметрический анализ), группе фотокатализа за помощь в проведении процессов под действием излучения.

Кайль Николай Леонидович

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДГЕНЕРИРУЮЩИХ СИСТЕМ
НА ОСНОВЕ АММИНБОРАНА**

Автореф. дисс. на соискание ученой степени кандидата химических наук.
Подписано в печать 17.07.2018. Заказ № 36. Формат 60x84/16. Усл.печ. л. 1.
Тираж 100 экз.

Отпечатано в издательском отделе
Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5