

УДК 542.941.7

КИНЕТИКА ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА В ПРОЦЕССЕ ГИДРОЛИЗА АММИНБОРАНА С КАТАЛИЗАТОРАМИ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА

© 2023 г. Н. Я. Дьянкова^а, Н. В. Лапин^а, В. В. Гринько^{а, *}, А. Ф. Вяткин^а

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

*e-mail: grinko@iptm.ru

Поступила в редакцию 28.01.2023 г.

После доработки 15.03.2023 г.

Принята к публикации 15.03.2023 г.

Проведено исследование кинетики выделения водорода при реакции гидролиза водных растворов амминборана с катализаторами на основе кобальта, нанесенных на различные подложки — $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$, Co/ZnO , Co_3O_4 /цеолит, Co /цеолит, а также использованных в виде порошка $\text{Co}(\text{OH})_2$. Определены в каждом случае порядок реакции, константы скорости и кажущаяся энергия активации реакции, скорость выделения водорода в процессе гидролиза в области температур 35–80°C. Во всех случаях использовали раствор амминборана концентрацией 0.078 М. Количество активной части катализаторов определяли химическим методом, оно составляло 7.5–10% от общей массы катализатора. Для низкотемпературного катализатора $\text{Co}-\text{В}$ и $\text{Co}(\text{OH})_2$ кинетические зависимости соответствуют нулевому или близкому к нулевому порядку реакции. При использовании катализаторов $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$, Co/ZnO , Co_3O_4 /цеолит, Co /цеолит наблюдается первый порядок реакции. Максимальная скорость выделения водорода при 80°C была в случае катализаторов Co/ZnO — $3125 \text{ млН}_2 \cdot (\text{г-кат})^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ (частота оборота $\text{TOF} = 8.2 \text{ мин}^{-1}$) и $\text{Co}-\text{В}$ — $3750 \text{ млН}_2 \cdot (\text{г-кат})^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ ($\text{TOF} = 11.7 \text{ мин}^{-1}$) соответственно. Рассчитаны значения кажущейся энергии активации реакции каталитического гидролиза амминборана для катализаторов: $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ — 26.0, $\text{Co}-\text{В}$ — 44.8, $\text{Co}(\text{OH})_2$ черной — 43.4, $\text{Co}(\text{OH})_2$ голубой — 47.4 кДж/моль соответственно.

Ключевые слова: гидролиз, амминборан, кобальтовые катализаторы, подложки, оксид цинка, цеолит, водород, кажущаяся энергия активации реакции, порядок реакции, модель Ленгмюра–Хиншельвуда.

DOI: 10.31857/S1028096023090042, **EDN:** ZKYGWX

ВВЕДЕНИЕ

Водород, один из экологически безопасных источников энергии, привлекает все больше внимания как альтернативный источник энергии, в частности для питания транспортных средств и портативных устройств, работающих на топливных элементах. Среди многих систем хранения водорода химические гидриды не только обладают высокой емкостью, но и производят сверхчистый водород в присутствии соответствующих катализаторов при комнатной температуре [1].

Наиболее привлекательными материалами в этой категории за последние два десятилетия стали NaBH_4 и NH_3BH_3 [2–7]. Амминборан NH_3BH_3 предпочтителен из-за высокой плотности водорода (19.6 мас. % — наивысшее стехиометрическое содержание водорода среди всех борогидридов), нетоксичности, безопасного хранения, высокой растворимости в воде, долговременной стабильности в водном растворе и низкотемпера-

турного дегидрирования. Однако для полной дегидрогенизации амминборана требуется температура выше 500°C.

Гидролиз является удобным способом получения водорода из амминборана, поскольку эта реакция может начинаться при комнатной температуре, протекать быстро с использованием различных катализаторов, и ее можно контролировать или останавливать путем удаления катализатора из раствора [2, 7, 8]. Максимально можно получить 3 моль водорода на 1 моль амминборана:



Поскольку амминборан обладает высокой устойчивостью к реакции гидролиза в условиях окружающей среды, существует потребность в активных и стабильных катализаторах для ускорения реакции гидролиза за счет снижения энергии активации этой реакции. Механизм гидролиза ам-

минборана изучали для различных катализаторов [2, 3, 7].

В обзорах [1, 2, 6–11] проанализировано большое количество разнообразных катализаторов для ускорения реакции гидролиза амминборана. Представлены катализаторы как из благородных металлов – рутения, родия, платины, палладия [6], так и из переходных металлов – кобальта, никеля, меди, железа, а также бинарные, тройные и четвертные катализаторы. Кроме того, были рассмотрены многие материалы-подложки на основе углерода – активный углерод, графен, оксид графена, восстановленный оксид графена, углеродные нанотрубки, а также носители на неуглеродной основе – оксид титана и диоксид кремния. Большое внимание уделяют катализаторам на основе сплавов и композиций: бинарным Co–Ni, Co–Cu, Co–Fe, тройным Co–Cu–N, Co–Cu–Fe.

Катализаторы на основе кобальта широко изучают [12–28] из-за их более высокой, чем у других переходных металлов, каталитической активности и низкой стоимости, что делает их потенциальной заменой катализатора из благородных металлов для производства водорода. Кроме того, они могут быть легко изолированы от реакционной среды благодаря своим магнитным свойствам и многократно использованы повторно.

Каталитическую активность обычно оценивают по скорости выделения водорода, или частоте оборота (turnover frequency – TOF), которая определяется как число молекул, реагирующих на одном центре в единицу времени [8]. Эта характеристика очень полезна в качестве точной меры действительной каталитической активности, но ее использование весьма ограничено в связи со сложностью определения реального числа активных центров. В различных работах скорость выделения водорода (TOF) при гидролизе амминборана приводят в разных единицах: мин^{-1} , $\text{мл H}_2 \cdot (\text{г-кат})^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, $\text{моль H}_2 \cdot (\text{моль кат})^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ [1, 2, 6–11]. Из этих работ видно, что катализаторы без подложки показывают небольшие значения TOF. Рекордные значения принадлежат катализаторам наночастиц кобальта на графическом нитриде углерода (123.2 мин^{-1}). Можно заметить большой диапазон TOF: присутствуют как большие значения 50–120, так и маленькие 2–20 мин^{-1} . Надо отметить, что значения больше 20, как правило, получены за последние пять лет. Значения энергии активации в основном находятся в диапазоне 20–45 кДж/моль.

Кобальтовые катализаторы, легированные бором Co–B, обладающие высокой химической стабильностью, привлекают большое внимание [3, 10, 22–28]. Поскольку взаимодействие между металлом и бором защищает активные области металла

от окисления [10], наночастицы Co–B проявляют сходные с благородными металлами характеристики в реакции гидролиза амминборана.

Известно, что активный компонент кобальтовых катализаторов может быть образован непосредственно в амминборане из соединений кобальта – солей, простых и сложных оксидов [29–31]. Образующаяся активная фаза катализатора представляет собой аморфный борид кобальта состава Co_2B или Co_3B , частицы которого покрыты оболочкой из оксида кобальта и бората кобальта. Активность формирующихся кобальт-борных катализаторов зависит от природы прекурсора активного компонента [29–31].

Кроме катализаторов Co–P–CoO и Co–P–N, у которых величина TOF больше 80 мин^{-1} [25], в основном эти значения составляют 10–40 мин^{-1} . Сравнение данных об энергии активации реакции гидролиза показывает, что если не принимать во внимание высокие значения (больше 50 кДж/моль), то в основном они располагаются между 20 и 48 кДж/моль, причем в большем количестве в районе 40 кДж/моль. Следует отметить, что рекордное значение 8.771 кДж/моль принадлежит тому же катализатору Co–B на медной нанопроволоке [27], который характеризуется наибольшей скоростью выделения водорода ($13460 \text{ мл H}_2 \cdot (\text{г-кат})^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$). Как отмечено выше, кобальтовые катализаторы без подложки имеют небольшие значения $\text{TOF} = 0.1\text{--}2.7 \text{ мин}^{-1}$ [2, 8, 12].

Целью настоящей работы было изучение поведения металлического кобальта и оксида кобальта Co_3O_4 на подложках из цеолита и оксида цинка, а также исследование каталитической активности $\text{Co}(\text{OH})_2$ и смешанных катализаторов с активной частью боридов кобальта переменного состава в качестве катализаторов реакции выделения водорода при гидролизе водных растворов амминборана, получение данных о кинетике, энергии активации реакции, скорости выделения водорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение кинетики требует проведения экспериментов при постоянной температуре. Но поскольку реакция гидролиза амминборана экзотермическая, для минимизации скорости тепловыделения во время экспериментов использовали два метода: применение низкой концентрации амминборана и относительно небольшое количество катализатора для снижения скорости гидролиза. В работе во всех случаях концентрация раствора амминборана была равна 0.00242 г/мл (0.078 М) при объеме 8 мл, а общая масса катализатора составляла 40 мг. Схема установки и при-

готовление оксидных катализаторов без носителя, в частности Co_3O_4 , приведены в [14]. В случае использования катализатора на носителе (ZnO или цеолите) последний пропитывали нитратом кобальта в течение суток, затем прокачивали при температуре 400–550°C в течение 7 ч. Металлическую форму катализатора получали восстановлением оксида кобальта в токе водорода при температуре 500°C в течение 3–4 ч.

У этих носителей различный размер частиц: если размер частиц ZnO составляет величину до 100 нм, то в случае фракции цеолита это 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%. Эксперименты проводили на этих катализаторах при температуре 80°C, общая навеска катализатора 0.04 г одинакова во всех случаях. Размер частиц порошка Co_3O_4 составлял: до 2.5 мкм (19%), 2.5–7.5 мкм (23%), 7.5–12 мкм (29%), 12–25 мкм (29%).

При каталитическом гидролизе амминборана катализирующим свойством обладают промежуточные соединения, образующиеся во время гидролиза, в частности бориды переменного состава [29–31]. Синтез боридов кобальта является высокотемпературным процессом и подробно описан в [8, 10, 29–31]. В отличие от высокотемпературного процесса была предпринята попытка смоделировать процесс образования боридов кобальта переменного состава, происходящего непосредственно во время гидролиза амминборана, протекающего при низких температурах. В качестве источника кобальта использовали $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, источником бора был амминборан. 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 прекращения реакции на ионы хлора и аммиака, отделяли осадок от раствора и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Полученную смесь оксидов и боридов кобальта переменного состава (обозначен далее LT Co–B, LT – low temperatures, низкие температуры) использовали в качестве катализатора в изучаемой реакции. Химический анализ полученного осадка показал содержание Co 85.7, B 2.4, O 11.3, N 0.3 мас. %.

$\text{Co}(\text{OH})_2$ использовали в качестве катализаторов двух типов: свежеприготовленный (голубого цвета) и промышленный реактивный марки ОСЧ 8-2 (черного цвета). Гидрооксид кобальта(II) голубой модификации получали в соответствии с методикой [32] путем осаждения его из теплого

раствора аммиака низкой концентрации азотнокислым кобальтом с последующей фильтрацией, промыванием водой до нейтральной реакции, центрифугированием и сушкой при пониженной температуре.

Анализ экспериментальных данных проводили с использованием кинетических моделей химических реакций (реакции нулевого, первого порядка и модели Ленгмюра–Хиншельвуда).

Кинетическое уравнение нулевого порядка

Кинетическое уравнение нулевого порядка в интегральной форме выглядит так:

$$C = C_0 - kt, \quad (2)$$

где C – концентрация исходного вещества (амминборана) в момент времени t , C_0 – начальная концентрация исходного вещества, k – константа скорости реакции.

Отсюда видно, что концентрация реагирующего вещества линейно убывает со временем. Размерность константы скорости равна размерности скорости реакции. Скорость реакции нулевого порядка постоянна во времени и не зависит от концентраций реагирующих веществ. Нулевой порядок характерен, например, для гетерогенных реакций в том случае, если скорость диффузии реагентов к поверхности раздела фаз меньше скорости их химического превращения.

Кинетическое уравнение реакции первого порядка

Кинетическое уравнение реакции первого порядка выглядит так:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kt. \quad (3)$$

Видно, что константа скорости реакции первого порядка имеет размерность, обратную времени, и не зависит от единиц измерения концентрации.

Модель Ленгмюра–Хиншельвуда

Гетерогенный каталитический гидролиз амминборана включает в себя адсорбцию реагентов на поверхности катализатора и десорбцию продуктов с поверхности катализатора. Учет процессов адсорбции в изучаемом процессе приводит к уравнению

$$\left(\frac{1}{K_{\text{адс}}}\right) \ln\left(\frac{C_0}{C}\right) + (C_0 - C) = kt, \quad (4)$$

где $K_{\text{адс}}$ – константа адсорбционной изотермы Ленгмюра.

Анализ этого уравнения показывает, что оно представляет комбинацию моделей реакций ну-

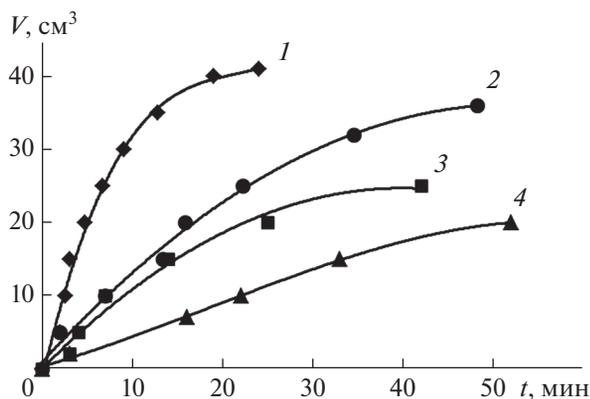


Рис. 1. Кинетика выделения водорода при гидролизе амминборана при температуре 80°C для кобальтовых катализаторов на различных подложках: 1 – Co/ZnO; 2 – Co₃O₄/ZnO; 3 – Co/цеолит; 4 – Co₃O₄/цеолит. Общая масса катализаторов 40 мг.

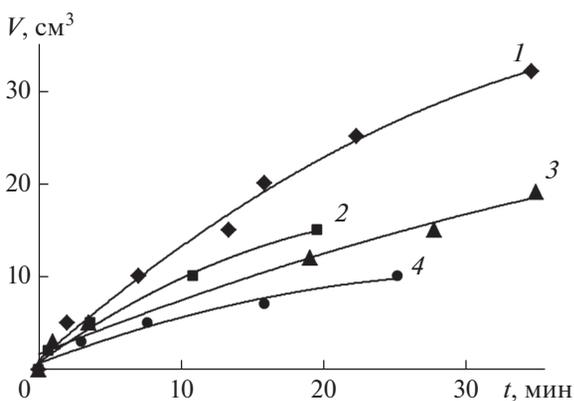


Рис. 2. Кинетика выделения водорода при гидролизе амминборана с катализатором Co₃O₄/ZnO при различных температурах: 1 – 80; 2 – 60; 3 – 50; 4 – 35°C. Масса катализатора 40 мг.

левого и первого порядков. Все определяется величиной константы адсорбции. Если $K_{\text{адс}}$ очень большая, то это уравнение превращается в уравнение реакции нулевого порядка реакции, если $K_{\text{адс}}$ – малая величина, то уравнение становится уравнением реакции первого порядка.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетические кривые выделения водорода на катализаторах Co и Co₃O₄, нанесенных на различные носители – оксид цинка и цеолит марки СаА (рис. 1), проводили при температуре 80°C, общая навеска катализатора 0.04 г. Из рисунка видно, что катализаторы на основе оксида цинка показывают более высокую активность. Такое различие в кинетике выделения водорода можно каче-

ственно объяснить следующим образом. Активность катализатора при гидролизе амминборана определяется прежде всего удельной поверхностью частиц активной части катализатора. Она в свою очередь непосредственно зависит от размера частиц носителя – цеолита и оксида цинка. Предварительно были проведены эксперименты (холостые) по измерению возможной каталитической активности непосредственно использованных носителей – цеолита и ZnO – в процессе выделения водорода при гидролизе амминборана. Было установлено, что сами носители в пределах точности измерений к гидролизу амминборана не приводят, т.е. никакой каталитической активностью не обладают. Однако осажденные частицы катализатора в случае носителя ZnO будут иметь большую удельную поверхность, чем в случае осаждения на более крупных частицах цеолита. Это приводит к тому, что на крупных частицах носителя осаждаются более крупные частицы катализатора, и, соответственно, удельная поверхность частиц активной части катализатора будет существенно меньше.

Для катализатора Co₃O₄/ZnO были проведены измерения при различных температурах с целью определения энергии активации процесса гидролиза амминборана (рис. 2). Кинетические кривые однотипны, т.е. начальная скорость гидролиза высокая и уменьшается по мере снижения концентрации амминборана. Наибольшая скорость выделения водорода наблюдается при 80°C. Порядок реакции гидролиза амминборана устанавливали по уравнениям (2)–(4).

На рис. 3 приведены кинетические данные, обработанные в предположении реакции первого порядка по амминборану. Во всех случаях наблюдается соответствие экспериментальных данных уравнению первого порядка (3) в пределах погрешности измерений (достоверность аппроксимации 0.96–0.99). Этот факт согласуется с многочисленными экспериментальными данными о каталитическом гидролизе амминборана [2–21], где в большинстве случаев наблюдается первый порядок реакции по амминборану для практически всех исследованных катализаторов. Наклон этих прямых отвечает константе скорости реакции гидролиза, по температурной зависимости которой можно определить кажущуюся энергию активации E_a в соответствии с уравнением Аррениуса:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}, \quad (5)$$

где k – константа скорости реакции, A – предэкспоненциальный множитель, E_a – кажущаяся энергия активации, R – универсальная газовая постоянная, T [K] – температура процесса.

Зависимость константы скорости от температуры (рис. 3, вставка) очень хорошо описывается линейной зависимостью (достоверность аппроксимации достигает значения 0.9959). Кажущаяся энергия активации в данном случае равна 26.0 кДж/моль. Это значение существенно ниже величины 47.5 кДж/моль, полученной [14] при использовании Co_3O_4 в виде порошка и при загрузке 40 мг катализатора.

Есть катализаторы ($\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Co/SiO_2 , $\text{Co}(0)$ -Zeolite-Y, Co нанокластер/MWCNTs, композиты $\text{p}(\text{AMPS})\text{-Co}$ с высокими значениями энергии активации (больше 50 кДж/моль), но основная масса катализаторов имеет величины 30–47 кДж/моль [3, 8, 10].

Несколько иная картина наблюдается при использовании катализатора LT Co–В [29–31]. На рис. 4 приведены кинетические данные гидролиза амминборана с этим катализатором при различных температурах. Из рисунка видно, что в отличие от кобальтовых катализаторов на подложках во всем исследованном временном интервале кинетические кривые имеют линейный вид (при высоких температурах 80 и 60°C) или не сильно отличаются от линейной зависимости при низких температурах (35 и 50°C). При низких температурах на начальном этапе кинетические зависимости нелинейные. Этот начальный период представляет собой индукционный период, т.е. интервал времени, необходимый для активации катализатора. При повышении температуры время активации уменьшается, продолжительность индукционного периода незначительна и на кинетических кривых в этом случае не отражается. Такой вид кинетических зависимостей указывает на нулевой порядок (или близкий к нему) уравнения (2) реакции каталитического гидролиза водного раствора амминборана с катализатором LT Co–В. Нулевой порядок этой реакции подтверждает обработка кинетических данных методом Вант-Гоффа. В этом случае порядок реакции для всех выбранных температур находится в интервале 0.02–0.05.

На рис. 5 приведены результаты обработки экспериментальных данных при исследованных температурах согласно уравнению (2) нулевого порядка. При дальнейших расчетах удельной скорости выделения водорода учитывали только линейную часть графика. По наклону прямых вычислены константы скорости реакции гидролиза амминборана, при обработке которых по уравнению Аррениуса (5) (рис. 5, вставка) получена величина кажущейся энергии активации 44.8 кДж/моль. Она несколько ниже, чем для катализаторов аморфного или $\text{Co}\text{-V}/\text{SiO}_2$ (больше 48 кДж/моль) [3, 8]. Есть группа катализаторов

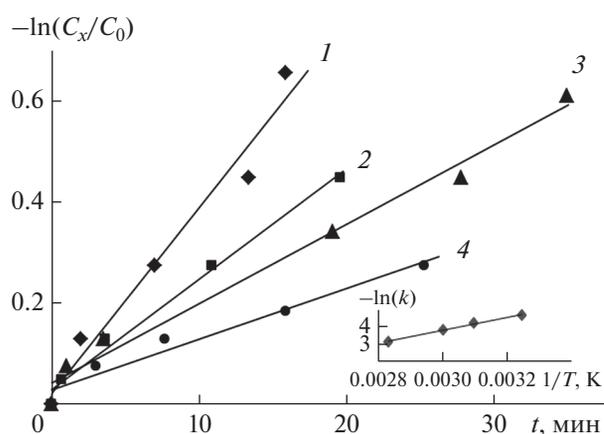


Рис. 3. Кинетические зависимости реакции первого порядка при гидролизе амминборана с катализатором $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ при различных температурах: 1 – 80; 2 – 60; 3 – 50; 4 – 35°C. Масса катализатора 40 мг. На вставке – результаты обработки кинетических зависимостей в соответствии с уравнением Аррениуса.

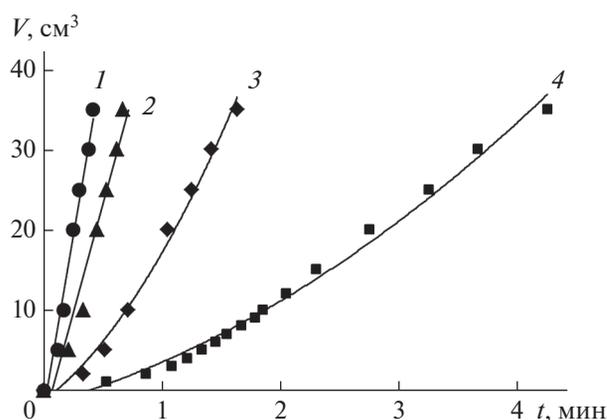


Рис. 4. Кинетика выделения водорода при гидролизе амминборана с катализатором LT Co–В при различных температурах: 1 – 80; 2 – 60; 3 – 50; 4 – 35°C. Масса катализатора 40 мг.

(на нанопроволоке, нановолокнах, на тонких пленках [6, 10, 11, 27]), у которых она меньше 30 кДж/моль, а в большинстве случаев находится в интервале 30–47 кДж/моль. Полученные результаты подтверждают гипотезу [29–31], что катализирующим свойством обладают промежуточные соединения, образующиеся во время гидролиза, в частности бориды переменного состава.

Обработка кинетических данных, приведенных выше, по кинетической модели Ленгмюра–Хиншельвуда (уравнение (4)) показывает, что линейный характер зависимости скорости генерации водорода от времени (нулевой или близкий к нему порядок реакции) в соответствующих координатах наблюдается при большой величине кон-

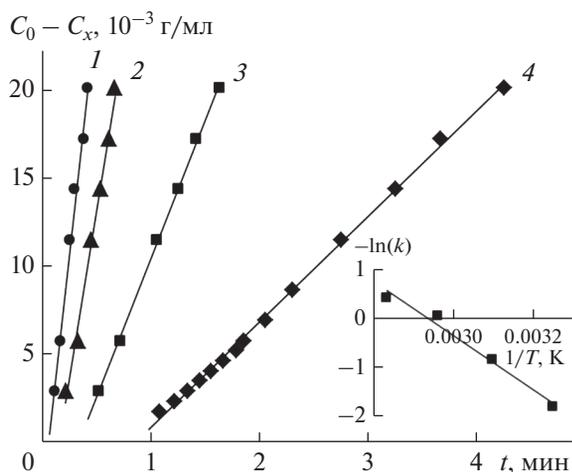


Рис. 5. Кинетические зависимости реакции нулевого порядка при гидролизе амминборана с катализатором LT Co–В при различных температурах: 1 – 80; 2 – 60; 3 – 50; 4 – 35°C. Масса катализатора 40 мг. На вставке – результаты обработки кинетических зависимостей в соответствии с уравнением Аррениуса.

станты адсорбции, что указывает на сильное взаимодействие адсорбирующихся компонентов с поверхностью катализатора [3]. В соответствии с этой моделью реагенты вначале адсорбируются на поверхности катализатора, затем протекает реакция между адсорбированными молекулами реагентов с образованием водорода. На последнем этапе выделяется свободный водород и десорбируются остальные продукты реакции. В рассматриваемом случае константу адсорбции рассчитывали на основе данных, приведенных на рис. 5. Для 35°C она составляла величину более 100 л/моль, для остальных температур 25–35 л/моль.

На рис. 6 приведены кинетические зависимости выделения водорода при гидролизе амминборана с катализатором $\text{Co}(\text{OH})_2$ (образцы голубого и черного цвета). Катализатор использовали в виде порошка. Измерения приведены для температур 50 и 80°C. Видно, что эти зависимости близки к линейным при обеих температурах, что указывает на нулевой или близкий к нулевому порядок изучаемой реакции, как и в случае с использованием катализатора LT Co–В, что подтверждает обработку кинетических данных методом Вант-Гоффа. В этом случае порядок реакции для всех выбранных температур находится в интервале 0.04–0.17. На рис. 7 приведены результаты обработки кинетических данных согласно уравнению (2) реакции нулевого порядка (достоверность аппроксимации 0.987–0.997). На вставке показаны результаты обработки констант скорости этой реакции по уравнению Аррениуса (5) для оценки энергии активации (две температуры).

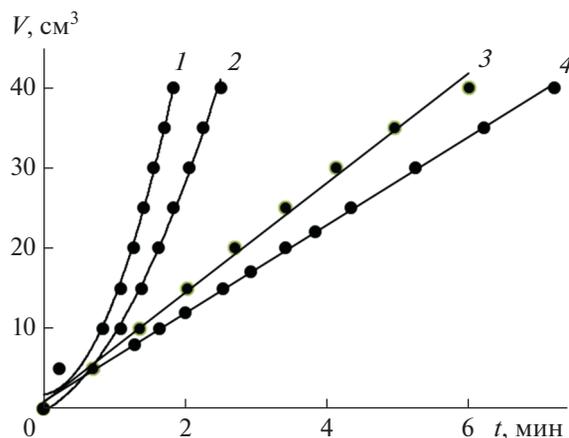


Рис. 6. Кинетика выделения водорода при гидролизе амминборана с катализатором $\text{Co}(\text{OH})_2$ черным (1, 3) и голубым (2, 4) при температурах 80 (1, 2) и 50°C (3, 4). Масса катализатора 40 мг.

В данном случае эти величины составили для голубого 47.4, для черного 43.4 кДж/моль соответственно.

Из данных о зависимости выделения водорода от времени (рис. 1, 2, 4, 6) определены скорости выделения водорода при реакции гидролиза амминборана для различных катализаторов. Поскольку эти зависимости можно аппроксимировать полиномом второй или третьей степени, по производной этих функций вычислены скорости выделения водорода в начальный момент. Эти данные близки к значениям, рассчитанным как изменение объема выделившегося водорода за определенный промежуток времени. Значения приведены для активного кобальтового катализатора на подложке (7–10 мас. % относительно 0.04 г катализатора) (табл. 1).

Для сравнения в таблице приведены данные для катализатора Pt–Ru/C, применяемого в топливных элементах. Наибольшей эффективностью обладают катализаторы Co/ZnO ($3125 \text{ мл H}_2 \cdot (\text{г-кат}^{-1}) \cdot \text{мин}^{-1}$, $\text{TOF} = 8.2 \text{ мин}^{-1}$) и LT Co–В ($3750 \text{ мл H}_2 \cdot (\text{г-кат}^{-1}) \cdot \text{мин}^{-1}$, $\text{TOF} = 11.7 \text{ мин}^{-1}$). Но LT Co–В использовали в виде порошка, в то время как кобальт наносили на подложку ZnO, т.е. активной фазы кобальта было много меньше, если бы его использовали также в виде порошка. В крупных частицах порошков внутренние слои катализатора участия в каталитическом процессе не принимают. Хорошие результаты получены и с катализаторами $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ ($780 \text{ мл H}_2 \cdot (\text{г-кат}^{-1}) \cdot \text{мин}^{-1}$, $\text{TOF} = 8.4 \text{ мин}^{-1}$). Благодаря этому испытанные катализаторы могут применяться в энергетических установках малой и средней мощности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

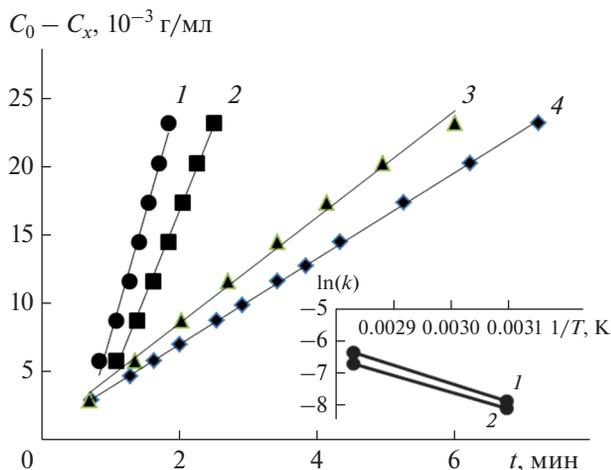


Рис. 7. Кинетические зависимости реакции нулевого порядка при гидролизе амминборана с катализатором $\text{Co}(\text{OH})_2$ черным (1, 3) и голубым (2, 4) при температурах 80°C (1, 2) и 50°C (3, 4). Масса катализатора 40 мг. На вставке – результаты обработки кинетических зависимостей в соответствии с уравнением Арениуса: 1 – $\text{Co}(\text{OH})_2$ черный, 2 – $\text{Co}(\text{OH})_2$ голубой.

На основании экспериментальных данных можно предположить, что чистый $\text{Co}-\text{V}$ обладает высокой каталитической эффективностью, особенно при нанесении его тонким слоем на какой-либо носитель, либо следует получать его в виде наночастиц.

Показано, что эффективность катализаторов на основе кобальта в реакции гидролиза амминборана можно повысить в сравнении с использованием его в виде порошка, осаждавая катализатор на наноразмерные частицы оксида цинка. В случае Co_3O_4 эффективность увеличивается в два раза. Такой эффект не наблюдается при осаждении частиц катализатора на цеолит, несмотря на большую удельную поверхность последнего.

Установлено, что наибольшей эффективностью обладают катализаторы Co/ZnO ($3125 \text{ мл H}_2 \cdot (\text{г-кат}^{-1}) \cdot \text{мин}^{-1}$, $\text{TOF} = 8.2 \text{ мин}^{-1}$) и $\text{LT Co}-\text{V}$ ($3750 \text{ мл H}_2 \cdot (\text{г-кат}^{-1}) \cdot \text{мин}^{-1}$, $\text{TOF} = 11.7 \text{ мин}^{-1}$). Хорошие результаты получены и с катализаторами $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ ($780 \text{ мл H}_2 \cdot (\text{г-кат}^{-1}) \cdot \text{мин}^{-1}$, $\text{TOF} = 8.4 \text{ мин}^{-1}$). Рассчитана кажущаяся энергия активации для катализаторов: $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ – 26.0, $\text{LT Co}-\text{V}$ – 44.8, $\text{Co}(\text{OH})_2$ черный – 43.4, $\text{Co}(\text{OH})_2$ голубой – 47.4 кДж/моль соответственно.

Наблюдается различие в кинетике реакции гидролиза при использовании различных катализаторов. В случае $\text{LT Co}-\text{V}$ и $\text{Co}(\text{OH})_2$ во всем температурном интервале имеет место нулевой или близкий к нему порядок реакции (для $\text{LT Co}-\text{V}$ величина 0.02–0.05, для $\text{Co}(\text{OH})_2$ – 0.04–0.17).

Таблица 1. Кинетические характеристики выделения водорода при гидролизе амминборана для кобальтовых катализаторов при 80°C

| Катализатор | Скорость выделения H_2 , мл $\text{H}_2 \cdot (\text{г-кат}^{-1}) \cdot \text{мин}^{-1}$ | TOF, мин^{-1} | E_a , кДж/моль | Литература |
|---|--|------------------------|------------------|------------------|
| $\text{Pt}-\text{Ru}/\text{C}^{*1)}$ | 4615.4 | 49.7 | – | [14] |
| $\text{Co}-\text{V}$ аморфный | 5440 | 17.0 | 54.9 | [3] |
| $\text{Co}@$ пористый углерод ZIF-67 | 4518 | 11.9 | 42 | [21] |
| $\text{LT Co}-\text{V}$ | 3750 | 11.7 | 44.8 | Настоящая работа |
| $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ | 780 | 8.4 | 26.0 | Настоящая работа |
| Co/ZnO | 3125 | 8.2 | – | Настоящая работа |
| $\text{Co}-\text{V}$ | 2304 | 7.2 | 40.8 | [8] |
| Наностержни $\text{Co}-\text{V}$ | 1280 | 4.0 | 47.1 | [10] |
| $\text{Co}(\text{OH})_2$ черный | 937 | 3.9 | 43.4 | Настоящая работа |
| $\text{Co}_3\text{O}_4^{*2)}$ | 333.3 | 3.6 | 47.5 | [14] |
| Наночастицы Co | 1025.1 | 2.7 | – | [8] |
| $\text{Co}(\text{OH})_2$ голубой | 580 | 2.4 | 47.4 | Настоящая работа |
| $\text{Co}(0)$ –цеолит–Y | 911.2 | 2.4 | 56 | [1] |
| $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$ | 759.3 | 2.0 | 62 | [1] |
| $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{цеолит}$ | 155 | 1.7 | – | Настоящая работа |
| $\text{Co}/\text{цеолит}$ | 520 | 1.4 | – | Настоящая работа |

Примечание. $*1)$ при 25°C , $*2)$ – при 35°C .

Во всех остальных случаях наблюдается первый порядок реакции.

Результаты с катализатором LT Co–В и гидроксидом кобальта подтверждают предположение, что катализирующим свойством обладают промежуточные соединения, образующиеся непосредственно во время гидролиза, в частности бориды переменного состава.

Испытанные катализаторы могут применяться при получении водорода гидролизом амминборана для питания топливных элементов в энергетических установках малой и средней мощности.

Конфликт интересов: авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Akbayrak S., Ozkar S. // Int. J. Hydrogen En. 2018. V. 43. № 40. P. 18592. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.190>
2. Demirci U.B. // Int. J. Hydrogen En. 2017. V. 42. № 15. P. 9978. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.154>
3. Figen A.K., Piskin M.B., Coskuner B., Imamoglu V. // Int. J. Hydrogen En. 2013. V. 38. № 36. P. 16215. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.10.033>
4. Sreedhar I., Kamani K.M., Kamani B.M., Reddy B.M., Venugopal A. // Renewable and Sustainable En. Rev. 2018. V. 91. P. 838. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.028>
5. Simagina V.I., Vernikovskaya N.V., Komova O.V., Kayl N.L., Netskina O.V., Odegova G.V. // Chem. Eng. J. 2017. V. 329. P. 156. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.005>
6. Liu M., Zhou L., Luo X., Wan C., Xu L. // Catalysts. 2020. V. 10. P. 788. <https://doi.org/10.3390/catal10070788>
7. Wu H., Cheng Y., Fan Y., Lu X., Li L., Liu B., Li B., Lu S. // Int. J. Hydrogen En. 2020. V. 45. № 55. P. 30325. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.131>
8. Alpaydin C.Y., Gulbay S.K., Colpan C.O. // Int. J. Hydrogen En. 2020. V. 45. № 5. P. 3414. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.181>
9. Demirci U.B., Miele P. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 6872. <https://doi.org/10.1039/c4cp00250d>
10. Patel N., Miotello A. // Int. J. Hydrogen En. 2015. V. 40. № 3. P. 1429. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.11.052>
11. Lu D., Liao J., Zhong S., Leng Y., Ji S., Wang H., Wang R., Li H. // Int. J. Hydrogen En. 2018. V. 43. № 11. P. 5541. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.129>
12. Gorlova A.M., Kayl N.L., Komova O.V., Netskina O.V., Ozerova A.M., Odegova G.V., Bulavchenko O.A., Ishchenko A.V., Simagina V.I. // Renewable En. 2018. V. 121. P. 722. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.01.089>
13. Kinsiz B.N., Filiz B.C., Depren S.K., Figen A.K. // Appl. Mater. Today. 2021. V. 22. P. 100952. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2021.100952>
14. Ланин Н.В., Дьянкова Н.Я. // Неорган. материалы. 2013. Т. 49. № 10. С. 1050. <https://doi.org/10.7868/S0002337X13100060>
15. Onat E., Sahin O., Izgi M.S., Horoz S. // J. Mater. Sci: Mater. Electron. 2021. V. 32. P. 27251. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-07094-9>
16. Xu S.H., Wang J.F., Valerio A., Zhang W.Y., Sun J.L., He D.N. // Inor. Chem. Frontiers. 2021. V. 8. № 1. P. 48. <https://doi.org/10.1039/d0qi00659a>
17. Zhang H., Gu X.J., Song J. // Int. J. Hydrogen En. 2020. V. 45. № 41. P. 21273. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.178>
18. Yang G., Guan S.Y., Mehdi S., Fan Y.P., Liu B.Z., Li B.J. // Green En. Environ. 2021. V. 6. № 2. P. 236. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2020.03.012>
19. Herron R., Marchant C., Sullivan J.A. // Catalysis Commun. 2018. V. 107. P. 14. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2018.01.008>
20. Wang W.J., Liang M.W., Jiang Y., Liao C.Y., Long Q., Lai X.F., Liao L. // Mater. Lett. 2021. V. 293. P. 129702. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129702>
21. Fang M.H., Wu S.Y., Chang Y.H., Narwane M., Chen B.H., Liu W.L., Kurniawan D., Chiang W.H., Lin C.H., Chuang Y.C., Hsu I.J., Chen H.T., Lu T.T. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. № 40. P. 47465. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c11521>
22. Zhang J., Duan Y., Zhu Y., Wang Y., Yao H., Mi G. // Mater. Chem. Phys. 2017. V. 201. P. 297. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.08.040>
23. Wang Y., Meng W., Wang D., Li G., Wu S., Cao Z., Zhang K., Wu C., Liu S. // Int. J. Hydrogen En. 2017. V. 42. № 52. P. 30718. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.131>
24. Jiang R., Wang W.Z., Zheng X., Li Q.A., Xu Z.M., Peng J. // Int. J. Hydrogen En. 2021. V. 46. № 7. P. 5345. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.086>
25. Wu H., Cheng Y.J., Wang B.Y., Wang Y., Wu M., Li W.D., Liu B.Z., Lu S.Y. // J. En. Chem. 2021. V. 57. P. 198. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.08.051>
26. Wang C., Wang Z.L., Wang H.L., Chi Y., Wang M.G., Cheng D.W., Zhang J.J., Wu C., Zhao Z.K. // Int. J. Hydrogen En. 2021. V. 46. № 13. P. 9030. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.026>
27. Chen J., Long B., Hu H.B., Zhong Z.Q., Lawa I., Zhang F., Wang L.W., Yuan Z.H. // Int. J. Hydrogen En. 2022. V. 47. № 5. P. 2976. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.10.255>
28. Hu H.B., Long B., Jiang Y.F., Sun S.C., Lawan I., Zhou W.M., Zhang M.X., Wang L.W., Zhang F., Yuan Z.H. // Chem. Res. Chin. Univer. 2020. V. 36. № 6. P. 1209. <https://doi.org/10.1007/s40242-020-0209-9>
29. Ozerova A.M., Bulavchenko O.A., Komova O.V., Netskina O.V., Zaikovskii V.I., Odegova G.V., Simagina V.I. //

- Kinetics Catalysis. 2012. V. 53. № 4. P. 511.
<https://doi.org/10.1134/S0023158412040088>
30. Netskina O.V., Ozerova A.M., Komova O.V., Kochubey D.I., Kanazhevskiy V.V., Ishchenko A.V., Simagina V.I. // Top Catal. 2016. V. 59. P. 1431.
<https://doi.org/10.1007/s11244-016-0664-1>
31. 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>
32. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. // Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. С. 207.

Kinetics of Hydrogen Evolution during Amminborane Hydrolysis with Cobalt-Based Catalysts

N. Ya. Dyankova¹, N. V. Lapin¹, V. V. Grinko¹, *, A. F. Vyatkin¹

¹*Institute for Problems of Technology of Microelectronics and High-Purity Materials RAS (IPTM RAS), Chernogolovka, Moscow Region, 142432 Russia*

*e-mail: grinko@iptm.ru

The kinetics of hydrogen evolution during the hydrolysis reaction of aqueous solutions of amminborane with cobalt-based catalysts deposited on various substrates – Co₃O₄/ZnO, Co/ZnO, Co₃O₄/zeolite, Co/zeolite, as well as Co(OH)₂ powder, was studied. In each case, the reaction order, the rate constants and apparent activation energy of the reaction, and the rate of hydrogen evolution during hydrolysis in the temperature range 35–80°C were determined. In all cases, an amminborane solution with a concentration of 0.078 M was used. The amount of the active part of the catalysts was determined by the chemical method and was 7.5–10% of the total weight of the catalyst. For low-temperature Co–B and Co(OH)₂ catalysts, the kinetic dependences corresponded to the zero or close to zero reaction order. When using the catalysts Co₃O₄/ZnO, Co/ZnO, Co₃O₄/zeolite, Co/zeolite, the first order of the reaction was observed. The maximum rate of hydrogen evolution at 80°C was 3125 mL H₂ · (g-cat⁻¹) · min⁻¹ for Co/ZnO catalyst (turnover frequency TOF = 8.2 min⁻¹) and 3750 mL H₂ · (g-cat⁻¹) · min⁻¹ for Co–B catalyst (TOF = 11.7 min⁻¹), respectively. The values of the apparent activation energy of the reaction of catalytic hydrolysis of amminborane were calculated for the catalysts: Co₃O₄/ZnO – 26.0, LT Co–B – 44.8, Co(OH)₂ black – 43.4, Co(OH)₂ blue – 47.4 kJ/mol, respectively.

Keywords: hydrolysis, amminborane, cobalt catalysts, substrates, zinc oxide, zeolite, hydrogen, apparent activation energy of reaction, reaction order, Langmuir–Hinshelwood model.