

## ТВЕРДАЯ ВОДОРОДГЕНЕРИРУЮЩАЯ КОМПОЗИЦИЯ НА ОСНОВЕ БОРГИДРИДА НАТРИЯ: ИЗУЧЕНИЕ ГЕНЕРАЦИИ ВОДОРОДА В ВОДЕ, ВЗЯТОЙ ИЗ РАЗНЫХ ИСТОЧНИКОВ

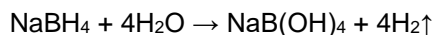
О.В. Нецкина, Н.Л. Кайль, О.В. Комова, В.И. Симагина

*Было выполнено исследование процесса генерации водорода при добавлении таблетированной формы твердой композиции боргидрида натрия с катализатором в воду, взятую из разных природных источников: соленого озера Карачи (Новосибирская область); Финского залива Балтийского моря, Обского водохранилища, а также в дождевую воду. В качестве катализатора в состав водородгенерирующей композиции был добавлен оксид кобальта –  $Co_3O_4$ , который частично восстанавливается под действием гидрида в реакционной среде с образованием каталитически активной фазы – низкотемпературного бориды кобальта ( $Co_xB$ ). Медленный процесс активации катализатора позволял безопасно герметизировать реактор без заметной потери водорода. Согласно полученным результатам было установлено, что присутствие примесей в воде снижает скорость выделения водорода. Исключением является газогенерация при добавлении таблетированной формы боргидрида натрия без катализатора в сульфатно-хлоридно-натриевую воду соленого озера Карачи, но полной конверсии гидрида не достигается и выход водорода не превышает 50 %. Было отмечено, что после завершения газогенерации в сильно минерализованной морской воде из Финского залива Балтийского моря в реакторе присутствовали прозрачные кристаллы боратов металлов. С помощью хроматографического анализа было показано, что выделяющийся газ содержит только водород в зависимости от природного источника воды.*

*Ключевые слова: твердая водородгенерирующая композиция, боргидрид натрия, получение высокочистого водорода, гидролиз гидридов, источники воды, реактор автоклавного типа, датчик давления, хроматография*

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время экзотермический процесс гидролиза боргидрида натрия ( $NaBH_4$ ), содержащего 10,5 мас% водорода, считается перспективным способом получения высокочистого водорода без подвода тепла для низкотемпературных топливных элементов с протоннообменной мембраной [1-3].



В большинстве случаев принцип работы боргидридных генераторов водорода заключался в подаче водного раствора боргидрида натрия, стабилизированного гидроксидом натрия, через каталитический слой [4-6]. Такая организация процесса получения водорода усложняет конструкцию генератора водорода за счет использования насосов и, соответственно, систем контроля их работы. Кроме того, в полевых условиях нецелесообразно хранить щелочной раствор боргидрида натрия, поэтому было предложено использовать в качестве источника водорода твердую смесь боргидрида натрия с катализатором

(Рис. 1), к которой добавляют воду [7,8]. Поскольку растворение гидрида происходит непосредственно в момент получения водорода, исчезает необходимость использования гидроксида натрия для стабилизации.

Параллельно разработке твердых композиций боргидрида натрия с катализатором ведутся работы по созданию генераторов водорода нового поколения, конструкция которых предусматривает использование данных водородгенерирующих композиций [9]. Одним из решений этой проблемы является использование реакторов автоклавного типа, обеспечивающих проведение каталитического гидролиза боргидрида натрия при резком росте давления в ходе реакции. Снабжение такого реактора вентилем тонкой регулировки позволяет дозировать водород с требуемой скоростью без учета скорости взаимодействия гидрида с водой в присутствии катализатора. Следует отметить, что использование в полевых условиях твердой композиции на основе боргидрида натрия как источника водорода требует изучения его каталитического гидролиза в воде, взятой из различных природных источников.

Целью данной работы было изучение

процесса генерации водорода при добавлении таблетированной формы твердой композиции боргидрида натрия с оксидом кобальта ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) в воду, взятую из разных природных источников: соленого озера Карачи (Новосибирская область); Финского залива Балтийского моря, Обского водохранилища, а также дождевую воду. Полученные результаты были сопоставлены с кинетическими данными для гидролиза боргидрида натрия в дистиллированной воде.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Таблетированная форма твердой водородгенерирующей композиции (Рис. 1) была приготовлена путем прессования механической смеси боргидрида натрия с высокодисперсным оксидом кобальта ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), как каталитической добавкой, на ручном гидравлическом прессе ПГР-400 при давлении 200 кг/см<sup>2</sup>.

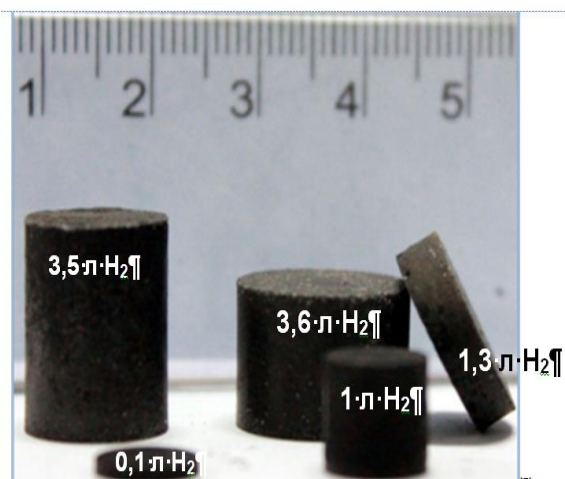


Рисунок 1 – Таблетированные формы твердой водородгенерирующей композиции, содержащие  $\text{NaBH}_4$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Изучение каталитической генерации водорода при добавлении 10 см<sup>3</sup> воды к 2 г твердой композиции на основе боргидрида натрия, содержащей 0,2 г оксида кобальта, проводили в реакторе высокого давления Parr 4792 (США), который снабжен термопарой и цифровым датчиком давления (дополнительно манометром) для фиксирования изменения этих параметров в ходе эксперимента (Рис. 2).

Состав газообразных продуктов реакции был проанализирован на хроматографе «Хромос» (Россия): газ-носитель аргон, насадочная колонка, заполненная цеолитом NaA, температура колонки 40 °С, длина колонки 1,5 м, детектор - катарометр.



Рисунок 2 - Реактор Parr 4792

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Эталоном для сравнения полученных данных о кинетике генерации водорода при добавлении твердой композиции боргидрида натрия с оксидом кобальта в воду, взятую из разных источников, были результаты изучения реакции гидролиза боргидрида натрия в дистиллированной воде.

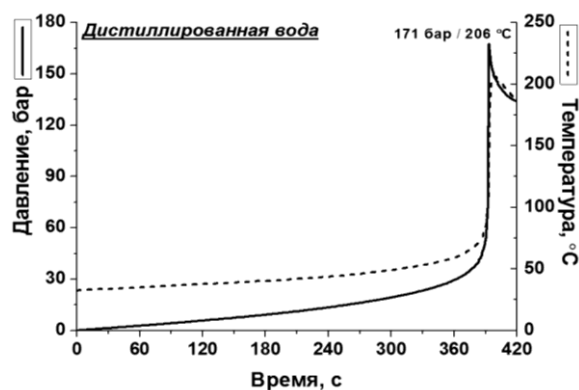


Рисунок 3 - Генерация водорода при добавлении твердой композиции  $\text{NaBH}_4$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в дистиллированную воду

## ТВЕРДАЯ ВОДОРОДГЕНЕРИРУЮЩАЯ КОМПОЗИЦИЯ НА ОСНОВЕ БОРГИДРИДА НАТРИЯ: ИЗУЧЕНИЕ ГЕНЕРАЦИИ ВОДОРОДА В ВОДЕ, ВЗЯТОЙ ИЗ РАЗНЫХ ИСТОЧНИКОВ

Особенностью гидролиза боргидрида натрия в дистиллированной воде является резкий рост давления до 171 бар и температуры до 206 °С в реакторе через 6 минут после добавления таблетированной композиции в воду (Рис. 3). Следует отметить, что наличие стадии медленного газогенерации дает возможность безопасно герметизировать реактор без потери водорода. В течение этого периода

происходит растворение гидрида и активация катализатора за счет частичного восстановления оксида кобальта под действием  $\text{NaBH}_4$  с образованием каталитически активной фазы – низкотемпературного борида кобальта ( $\text{Co}_x\text{B}$ ) (Рис. 4), как было установлено нами в работе [10].

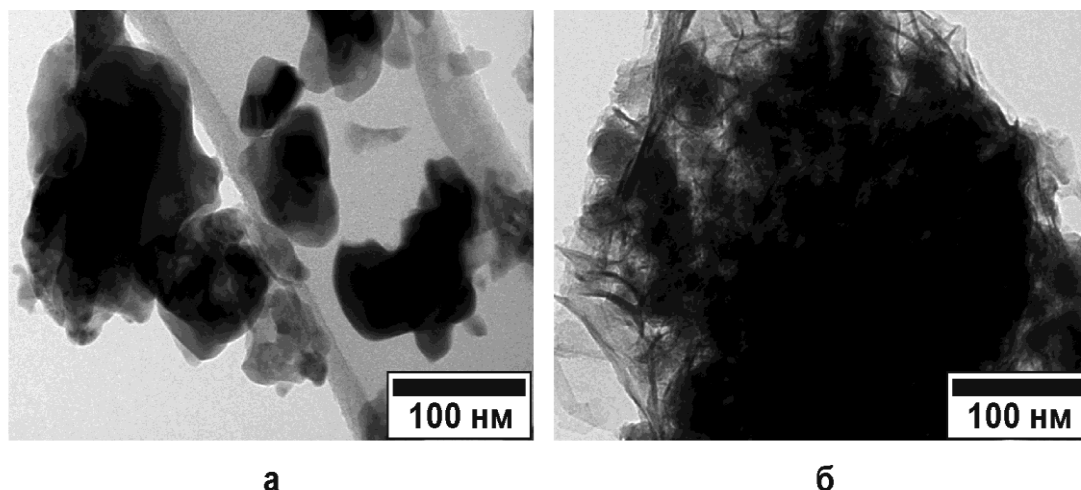
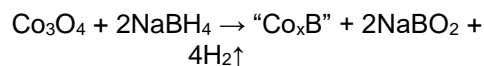


Рисунок 4 - Морфология высокодисперсного оксида кобальта (а) до и (б) после реакции

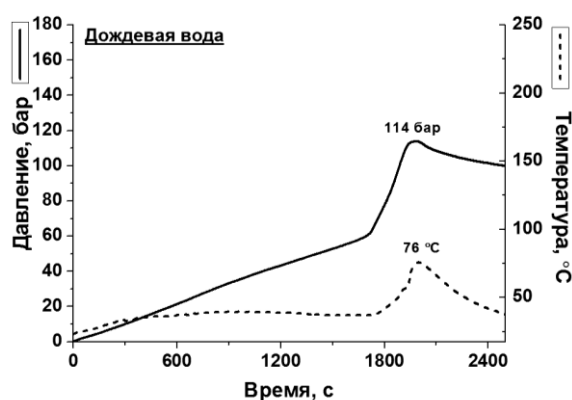


Рисунок 5 - Генерация водорода при добавлении твердой композиции  $\text{NaBH}_4$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в дождевую воду

Подобная закономерность генерации водорода наблюдается и в случае добавления таблетированной композиции в дождевую воду (Рис. 5), но разогрев реактора был намного меньше. Однако стадия активации заняла более 30 минут, что, вероятно, обусловлено присутствием незначительных примесей нефтепродуктов в воде (105 мг/л), которые могут адсорбироваться на катализаторе, блокируя доступ гидрида к активным центрам.

Наличие взвешенных примесей

(37 мг/дм<sup>3</sup>) и растворенных солей, преимущественно натрия, магния и кальция (минерализация 175 мг/дм<sup>3</sup>) в воде из Обского водохранилища приводит к заметному снижению скорости гидролиза (Рис. 6). При этом давление возрастает постепенно, и разогрев реакционной смеси достигает всего 33 °С. Полное превращение боргидрида натрия наблюдается через 164 минуты.

С повышением концентрации растворенных солей в воде можно ожидать увеличения времени генерации водорода. Действительно, при добавлении таблетированной смеси боргидрида натрия и оксида кобальта в морскую воду, взятую из Финского залива Балтийского моря (соленость – 3,81 %, минерализация – 3941 мг/см<sup>3</sup>), время равномерной генерации водорода составляет более 4 часов при практически постоянной температуре около 26 °С (Рис. 7).

При этом после реакции в реакторе были обнаружены прозрачные кристаллы с включениями катализатора (Рис. 8), которые представляют собой бораты щелочных и щелочно-земельных металлов, согласно результатам их исследования методом ИК спектроскопии (Рис. 9). Следует отметить, что осадок не содержит боргидрид натрия в отличие от осадка,

образующегося при хранении высококонцентрированных растворов этого гидрида.

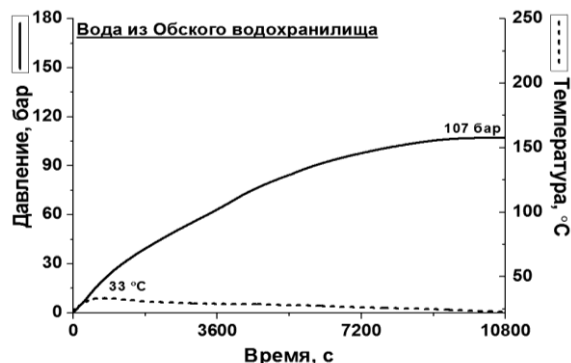


Рисунок 6 - Генерация водорода при добавлении твердой композиции  $\text{NaBH}_4$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в воду из Обского водохранилища

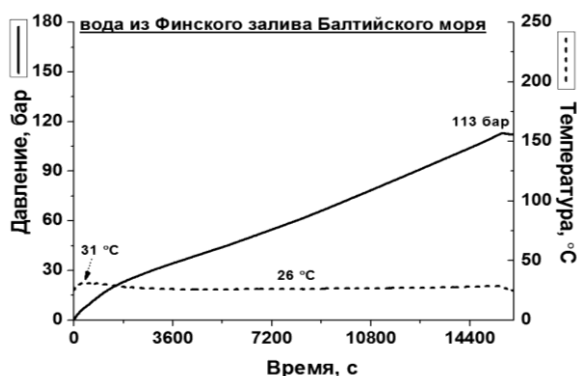


Рисунок 7 - Генерация водорода при добавлении твердой композиции  $\text{NaBH}_4$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в морскую воду из Финского залива Балтийского моря



Рисунок 8 - Прозрачные кристаллы с включениями катализатора, обнаруженные после реакции в морской воде

Таким образом, можно сделать вывод, что присутствие примесей в воде снижает скорость выделения водорода. Исключением является генерация водорода в сульфатно-хлоридно-натриевой воде соленого озера Карачи со средней минерализацией 250 г/л. Газогене-

рация начинается без катализаторов сразу после добавления гидрида в воду с высоким содержанием солей (Рис. 10), но полной конверсии не достигается и выход водорода не превышает 50 %. Провести эксперимент в присутствии катализатора не удалось, поскольку бурное выделение водорода (Рис. 11) не позволило герметично закрыть реактор.

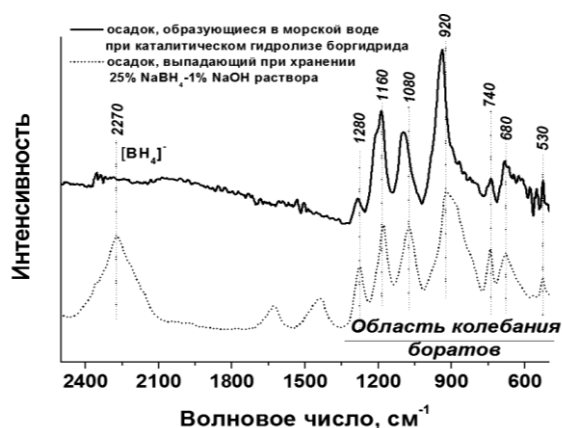


Рисунок 9 - ИК спектр кристаллов, обнаруженных после реакции в морской воде

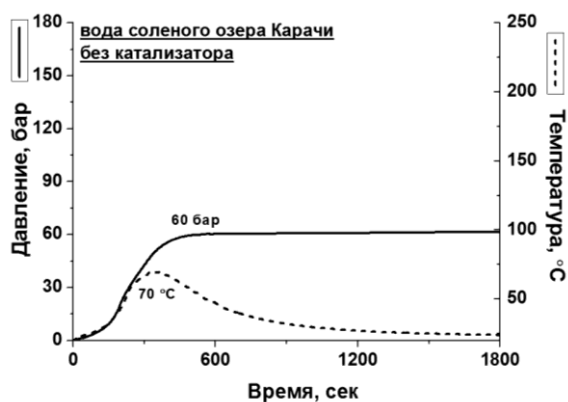


Рисунок 10 - Генерация водорода при добавлении твердой композиции  $\text{NaBH}_4$  в соленой воде озера Карачи

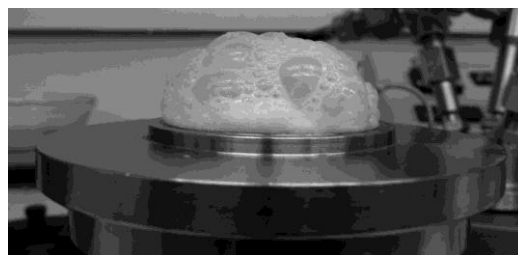


Рисунок 11 - Выделение водорода при добавлении твердой композиции  $\text{NaBH}_4$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в соленую воду озера Карачи. Изучение кинетических закономерностей

## ТВЕРДАЯ ВОДОРОДГЕНЕРИРУЮЩАЯ КОМПОЗИЦИЯ НА ОСНОВЕ БОРГИДРИДА НАТРИЯ: ИЗУЧЕНИЕ ГЕНЕРАЦИИ ВОДОРОДА В ВОДЕ, ВЗЯТОЙ ИЗ РАЗНЫХ ИСТОЧНИКОВ

каталитической генерации водорода в воде, взятой из разных природных источников, сопровождался хроматографическим анализом выделяющегося газа. Согласно полученным результатам, представленным на рисунке 12, получаемый газ содержит только водород.

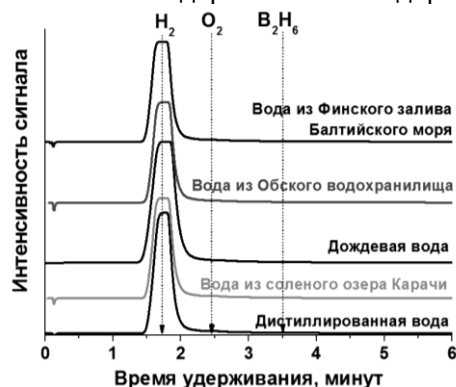


Рисунок 12 - Хроматограмма получаемого водорода при использовании разных источников воды

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение генерации водорода при добавлении таблетированной формы твердой композиции боргидрида натрия с оксидом кобальта в воду, взятую из разных природных источников, показало, что присутствие примесей в ней снижает скорость выделения водорода за исключением процесса, осуществляемого в соленой воде озера Карачи. Тем не менее, медленное взаимодействие гидрида с водой обеспечивает равномерную генерацию водорода. Это делает данный процесс газогенерации безопасным для практического применения в полевых условиях. При этом образующийся газ содержит только водород независимо от химического состава воды.

Работа выполнена в рамках бюджетного проекта № 0303-2016-0015 ИК СО РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gervasio D., Tasic S., Zenhausern F. Room temperature micro-hydrogen-generator // Journal of Power Sources. – 2005. – V. 149. – P. 15-21.
2. Zhang J., Zheng Y., Gore J.P., Fisher T.S. 1 kWe sodium borohydride hydrogen generation system: Part I: Experimental study // Journal of Power Sources. – 2007. – V. 165. – № 2. – P. 844-853.
3. Oh T.H., Gang B.G., Kim H., Kwon S. Sodium borohydride hydrogen generator using Co-P/Ni foam catalysts for 200 W proton exchange membrane fuel cell system // Energy. – 2015. – V. 90. – № 1. – P. 1163-1170.
4. Kojima Y., Suzuki K.-I., Fukumoto K., Kawai Y., Kimbara M., Nakanishi H., Matsumoto S. Development

of 10 kW-scale hydrogen generator using chemical hydride // Journal of Power Sources. – 2004. – V. 125. – № 1. – P. 22-26.

5. Richardson B.S., Birdwell J.F., Pin F.G., Jansen J.F., Lind R.F. Sodium borohydride based hybrid power system // Journal of Power Sources. – 2005. – V. 145. – № 1. – P. 21-29.

6. Oronzio R., Monteleone G., Pozio A., De Francesco M., Galli S. New reactor design for catalytic sodium borohydride hydrolysis // International Journal of Hydrogen Energy. – 2009. – V. 34. – № 10. – P. 4555-4560.

7. Liu B.H., Li Z.P., Suda S. Solid sodium borohydride as a hydrogen source for fuel cells // J. Alloy Compd. – 2009. – V. 468. – № 1-2. – P. 493-498.

8. Akdim, O., Demirci, U.B., Miele, P. More reactive cobalt chloride in the hydrolysis of sodium borohydride // International Journal of Hydrogen Energy. – 2009. – V. 34. – № 23. – P. 9444-9449.

9. Gislou P., Monteleone G., Proisini P.P. Hydrogen production from solid sodium borohydride // International Journal of Hydrogen Energy. – 2009. – V. 34. – № 2. – P. 929-937.

10. Simagina V.I., Komova O.V., Ozerova A.M., Netskina O.V., Odegova G.V., Kellerman D.G., Bulavchenko O.A., Ishchenko A.V. Cobalt oxide catalyst for hydrolysis of sodium borohydride and ammonia borane // Applied Catalysis A: General. 2011. – V. 394. – P. 86-92.

**Нецкина Ольга Владимировна** – к.х.н., старший научный сотрудник Лаборатории исследования гидридных соединений ФГБУН Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, дом 5, тел (383) 3307458, e-mail: netskina@catalysis.ru

**Кайл Николай Леодинович** – младший научный сотрудник Лаборатории исследования гидридных соединений ФГБУН Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, дом 5, тел (383) 3307458, e-mail: kayl@catalysis.ru

**Комова Оксана Валентиновна** – к.х.н., научный сотрудник Лаборатории исследования гидридных соединений ФГБУН Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, дом 5, тел (383) 3307458, e-mail: komova@catalysis.ru

**Симагина Валентина Ильинична** – д.х.н., профессор, заведующая Лабораторией исследования гидридных соединений ФГБУН Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, дом 5, тел (383) 3307336, e-mail: simagina@catalysis.ru.