

ЗАКОНОМІРНОСТІ ГЕНЕРУВАННЯ ВОДНЮ ШЛЯХОМ ГІДРОЛІЗУ БОРОГІДРИДУ НАТРІЮ НА ІММОБІЛІЗОВАНИХ ПЛАТИНОВИХ КАТАЛІЗАТОРАХ

Ю. К. Пірський, Ф. Д. Манілевич*, А. В. Куций

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна

*e-mail: fedor@ionc.kar.net

Розроблено платинові каталізатори, іммобілізовані на кількох носіях, та досліджено їхню ефективність при гідролізі борогідриду натрію в проточних реакторах. Показано, що активними і надійними є нанодисперсні платинові каталізатори, іммобілізовані на вуглецевій тканині і особливо на синтетичному кордієриті стільникової структури, поверхнево модифікованому шаром Al_2O_3 . Середня швидкість виділення водню при гідролізі NaBH_4 на таких каталізаторах зростає при збільшенні швидкості протікання його розчину через реактор, однак ступінь конверсії борогідриду натрію при цьому знижується із-за зменшення тривалості контакту розчину з каталізатором. Нанодисперсні платинові каталізатори на поверхнево модифікованому кордієриті забезпечують високу і стабільну швидкість генерування водню при помірному нагріванні розчину NaBH_4 ($60 \pm 5^\circ\text{C}$). Використання генераторів водню з такими каталізаторами у поєднанні з батареями паливних комірок є перспективним для створення автономних джерел електроживлення.

Ключові слова: генерування водню, гідроліз борогідриду натрію, нанодисперсні платинові каталізатори.

ВСТУП. Гідроліз борогідриду натрію є одним з найбільш продуктивних методів генерування водню, який можна використовувати, зокрема, для живлення паливних комірок із водневим анодом. У лужних розчинах взаємодія NaBH_4 з водою практично не відбувається, що дає можливість зберігати такі розчини тривалий час. Однак за присутності каталізаторів реакція гідролізу

борогідриду активно перебігає за кімнатної температури з утворенням водню та метаборату натрію [1]:



Згідно з наведеною реакцією, в результаті повного гідролізу одного моля NaBH_4 утворюються 4 моля водню – два з борогідриду і два з води. Гідроліз 1 г NaBH_4 за стан-

дартних умов дає 2,37 л водню. Отриманий водень є забрудненим лише водяною парою і його можна подавати на аноди паливних комірок без очищення і зволоження. Інший продукт гідролізу (NaBO_2) є екологічно безпечним і може бути відновленим до борогідриду. Швидкість цієї реакції залежить від багатьох параметрів і її легко можна контролювати.

Є відомими понад 300 гомогенних та гетерогенних каталізаторів реакції гідролізу борогідриду натрію, серед яких органічні та мінеральні кислоти, благородні та неблагородні метали, сплави і композити на їхній основі, галогеніди і бори́ди металів тощо, в тому числі нанодисперсні каталізатори, іммобілізовані на різних носіях (наприклад, на оксидах металів або на активованому вугіллі) [1–4]. Літературні дані свідчать, що найбільш активними металами-каталізаторами гідролізу NaBH_4 є родій, рутеній та платина. Проте має місце значна розбіжність в опублікованих даних, оскільки активність каталізаторів залежить від умов відновлення та іммобілізації металів, природи використаних прекурсорів, кількості активної фази каталізатора та типу носія.

У зазначеній роботі розроблено платинові каталізатори, іммобілізовані на кількох носіях, і досліджено закономірності гідролізу борогідриду натрію в лужному розчині при застосуванні таких каталізаторів у проточних плоских та циліндричних реакторах.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Для застосування в плоскому проточному реакторі було приготовано нанодисперсний платиновий каталізатор, іммобілізований на вуглецевій тканині. Нанодисперсну платину було спочатку на-

несено на вуглецеву сажу Vulcan XC-72 (до 40 мас.%) із використанням розчину $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, етиленгліколю та формальдегіду. Для регулювання розміру частинок платини використовували полівінілпіролідон. При його концентрації 0,2 % розмір платинових частинок становив 2–3 нм, але при збільшенні вмісту полівінілпіролідону до 0,6–1,2 % розмір частинок зменшувався до 1,5–2 нм. Далі шляхом ультразвукового оброблення при частоті 22–25 кГц протягом 2–3 хв. було приготоване каталітичне чорнило, до складу якого входили платиновий каталізатор Pt(40 %)/Vulcan XC-72 та 30–50 мас.% 5 %-ї дисперсії мономера Nafion (ND) D521 на спиртовій основі 1100 EW. Отримане чорнило наносили на вуглецеву тканину PlainCarbon Cloth-1071 HCB шарами шляхом розпилювання за допомогою аерографа. Для надання кращої адгезії шарів чорнила до тканини виконували їхнє проміжне сушіння. Після нанесення на вуглецеву тканину певної кількості каталізатора проводили вимірювання маси зразка на аналітичних терезах. Нанесення каталізатора повторювали до досягнення необхідної його маси (1–2 мг/см²). З обробленої таким чином вуглецевої тканини вирізали зразки розміром 2,5×2,5 см, які термічно обробляли за 130°C, після чого використовували в плоскому проточному реакторі.

Як інший носій для іммобілізації нанодисперсної платини і застосування як у плоскому, так і в циліндричному реакторах використали комерційний синтетичний монолітний стільниковий кордієрит (загальна формула $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) зі щільністю квадратних каналів 400 штук на квадратний дюйм (Yixing Nonmetallic Chemical Factory, Китай). Поперечна площа

каналів становила 1 мм². Блочний платиновий каталізатор приготували згідно з технологічним процесом, описаним в [5]. Основними етапами застосованого процесу були: приготування розчинів для створення шару вторинного носія (Al₂O₃) на поверхні кордієриту, безпосереднє формування шару вторинного носія та нанесення нанодисперсної платини на модифіковані керамічні блоки-матриці стільникової структури.

Розчини для нанесення вторинного носія готували наступним чином: азотнокислий алюміній Al(NO₃)₃·9H₂O висушували у сушильній шафі за температури 140 °C упродовж 12 годин до утворення оксинітрату алюмінію Al(OH)₃(NO₃)_m·nH₂O. Співвідношення азотнокислого алюмінію та оксинітрату алюмінію, який утворювався за термічного оброблення, досягло 2,5–2,7:1. Отриману суміш нітрату та оксинітрату алюмінію розчиняли у воді за кімнатної температури. Далі розчин доводили до кипіння. За постійного перемішування додавали нітрат амонію і кип'ятили до повного розчинення осаду і утворення прозорого колоїдного розчину густиною 1,4 г/см³. Концентрацію розчину корегували додаванням води або азотнокислого алюмінію, або оксинітрату алюмінію. Величину рН розчину (3,0–3,5) контролювали за допомогою індикаторного паперу.

Для нанесення шару вторинного носія керамічний блок занурювали у розчин солей алюмінію. Після витримування блоку в розчині (2–3 хв.) залишки розчину видавлювали з пор та стінок блоку стисненим повітрям та висушували за 110°C, після чого прожарювали за 550°C протягом 3 годин.

Нанесення нанодисперсної платини на

поверхню керамічної блочної матриці, модифікованої шаром вторинного носія, здійснювали шляхом просочування носія водним розчином платинохлористоводневої кислоти H₂PtCl₆. Після просочування блоки продували повітрям для видалення залишків розчину, сушили на повітрі за температури 110 °C протягом 1 години і прожарювали за температури 550 °C в атмосфері повітря протягом 3 годин. Вміст платини в отриманому монолітному каталізаторі становив 20 мг на 1 г керамічного блоку. Для активації платини проводили її відновлення у 10 %-му розчині борогідриду натрію.

Крім цього для циліндричного реактора приготували платинові каталізатори на інших носіях: 1) 100 мг платинового каталізатора Pt(40 %)/Vulcan XC-72 нанесли на вуглецеву тканину (50 см²), яку потім скрутили разом із поліамідною сіткою (4 отвори на дюйм) і запакували в реактор; 2) на 2 г активованого гранульованого вугілля АГ-3 за допомогою поліольного синтезу і відновлення борогідридом натрію нанесли 150 мг платини та помістили в реактор; 3) на пористу знежирену та протравлену титанову крихту електрохімічно нанесли платину з електроліту, що містив 25 г/л K₂PtCl₆, 100 г/л NaNO₂ та 20 мл/л розчину аміаку (0,915 г/см³), за температури 70 °C та катодній густині струму 20 мА/см². За вказаних умов електролізу катодний вихід платини за струмом становив близько 30 %. Маса платини, що осіла на титанову крихту, контролювали гравіметрично. Кількість платини на поверхні титанової крихти становила 1–4 мг/см².

Реактори було виготовлено з оргскла (див. рис. 1а). Плоскі реактори складалися з двох пластин із заглибинами, в яких зна-

ходився носій з нанесеним на нього ката- лізатором. Для забезпечення герметичнос- ті реактора між пластинами розміщували силіконову прокладку, після чого пластини щільно з'єднували за допомогою болтів і гайок із нержавіючої сталі. Підведення в реактор лужного розчину NaBH_4 і відве-

дення продуктів гідролізу здійснювали че- рез відповідні вклеєні штуцери з оргскла. Проточні циліндричні реактори з однієї сторони мали отвір для загруження носія з каталізатором та фланець для герметизації. Розміри реакторів залежали від виду і роз- мірів каталітичних матеріалів.



Рис. 1. Реактори для генерування водню (а): 1 – плоский; 2 – циліндричний та волюмометрична установка (б): 1 – евідіометр; 2 – кристалізатор; 3 – реактор; 4 – перистальтичний насос; 5 – стакан із лужним розчином борогідриду натрію; 6 – з'єднувальні трубопроводи; 7 – сепаратор.

Fig.1. Reactors for hydrogen generation (a): flat (1);cylindrical (2) and volumetric installation (b): eudiometer (1); crystallizer (2); reactor (3); peristaltic pump (4), glass with alkaline solution of sodium borohydride (5); connecting pipelines (6); separator (7).

Для оцінки швидкості гідролізу борогід- риду натрію в реакторах на розроблених ката- лізаторах було створено волюмометричну установку, яка дозволяла вимірювати об'єм виділеного водню через певні проміжки часу (див. рис. 1б). Основними компонентами установки були: реактор із каталізатором, перистальтичний насос рр 1-05, евідіометр та сепаратор для збору рідких продуктів гід- ролізу. Через реактори пропускали 10 %-й розчин NaBH_4 , який містив також 5 % NaOH

як стабілізуючу добавку. Виміряні значення об'єму водню перераховували на нормальні умови та розраховували середню швидкість виділення водню за методикою, описаною в [6]. Ступінь конверсії борогідриду натрію розраховували як відсоткову частку об'єму виділеного водню від теоретично можливо- го його об'єму.

На рис. 2 наведено отримані характери- стики гідролізу NaBH_4 в плоскому реакто- рі на нанодисперсному платиновому ката-

лізаторі Pt(40 %)/Vulcan XC-72, іммобілізованому на вуглецевій тканині. Видно, що середня швидкість виділення водню була прямо пропорційною швидкості протікання лужного розчину NaBH_4 в дослідженому діапазоні її значень і досягала 400 мл/хв. за швидкості протікання 7,8 мл/хв., що є

достатнім для стабільної роботи батареї воднево-повітряних паливних комірок потужністю 30 Вт. Ступінь конверсії борогідриду натрію (рис. 2б) знижувався при збільшенні швидкості протікання розчину із-за зменшення тривалості контакту розчину з каталізатором.

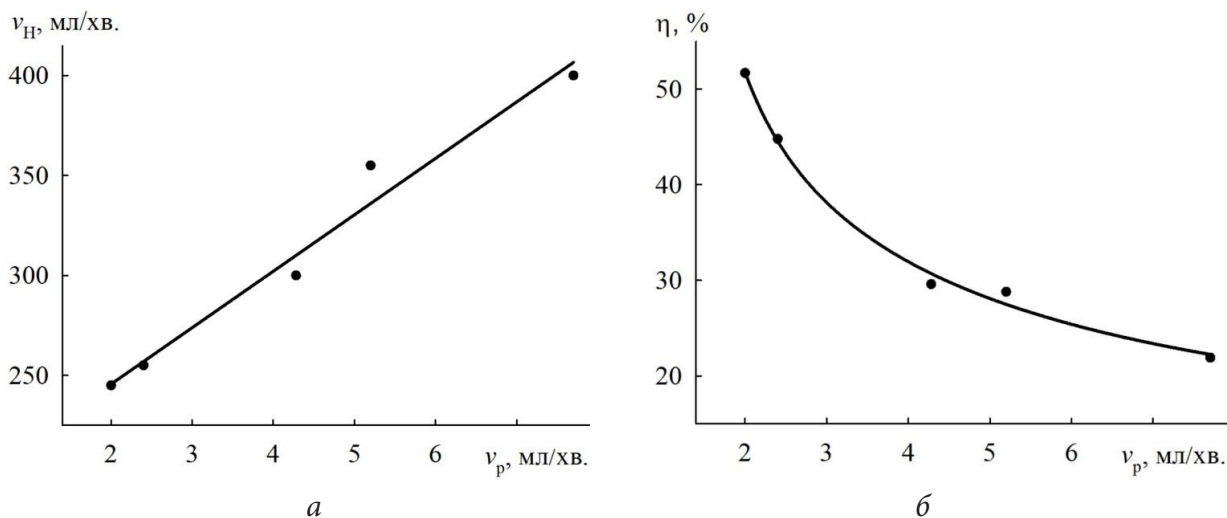


Рис. 2. Залежності середньої швидкості виділення водню (а) та ступеня конверсії борогідриду натрію (б) від швидкості протікання через реактор 10 % розчину NaBH_4 , що містив також 5 % NaOH , за температури 24 °С.

Fig.2. Dependences of the average rate of hydrogen evolution (a) and the degree of sodium borohydride conversion (b) on the rate of flow through the reactor of a 10 % NaBH_4 solution, also containing 5 % NaOH , at a temperature of 24°C.

Результати, отримані при дослідженні гідролізу NaBH_4 в циліндричному реакторі на розроблених платинових каталізаторах показали, що платинований титан менш активний, ніж каталізатор, отриманий поліольним методом. Вочевидь на поверхні титанової крихти утворився суцільний платиновий покрив, який менш активний, ніж нанодисперсна платина. Встановили також, що при формуванні рулону з вуглецевої тканини з іммобілізованим на ній

платиновим каталізатором останній відшаровувався і обсіпався, тому активність такого каталітичного матеріалу в циліндричному реакторі була нижчою, ніж у пласкому.

Перспективним для гідролізу NaBH_4 виявився нанодисперсний платиновий каталізатор, іммобілізований на кордієриті стільникової структури з поверхнею, попередньо модифікованою оксидом алюмінію. Як слідує з рис. 3, залежності об'єму

виділеного водню від тривалості гідролізу є лінійними за винятком незначного початкового індукційного періоду. Отже, швидкість виділення водню з лужного 10 % розчину NaBH_4 при його гідролізі з використанням такого каталізатора є практично постійною, якщо швидкість потоку розчину та концентрація борогідриду натрію не змінюються. При підвищенні швидкості потоку розчину виділення водню прискорюється. Таким чином, такий каталізатор забезпечує високу і стабільну швидкість генерування водню. Нагрівання розчину NaBH_4 при цьому є помірним ($60 \pm 5^\circ\text{C}$) [7].

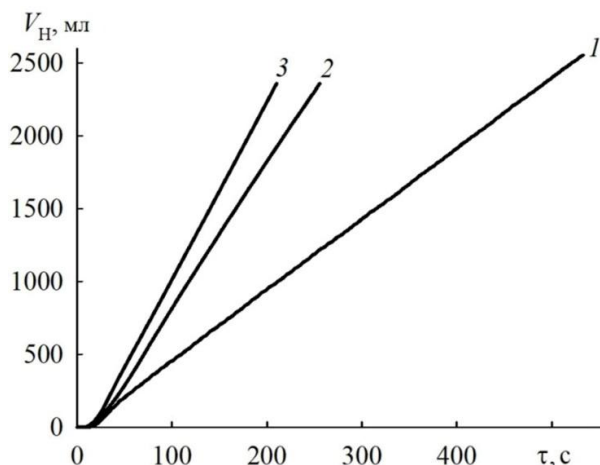


Рис. 3. Залежності об'єму водню, що виділився під час гідролізу 10 мл 10 % розчину $\text{NaBH}_4 + 5\% \text{NaOH}$, від тривалості гідролізу в циліндричному проточному реакторі об'ємом 5 мл при швидкості потоку розчину (мл/хв.): 1–1,1; 2–2,4; 3–2,75.

Fig. 3. Dependences of the volume of hydrogen released during the hydrolysis of 10 ml of 10 % $\text{NaBH}_4 + 5\% \text{NaOH}$ solution on the duration of hydrolysis in a 5 ml cylindrical flow reactor at a solution flow rate (ml/min): 1.1 (1); 2.4 (2); 2.75 (3).

Випробування генерування водню шляхом гідролізу 1,1 л 10 %-го лужного розчину NaBH_4 у пласкому проточному реакторі з платиновим каталізатором, іммобілізованим на поверхнево модифікованому кордієритовому блоці з розмірами $60 \times 24 \times 12$ мм, показало, що за швидкості генерування водню 0,42 л/хв. кількість виділеного водню достатня для забезпечення роботи батареї паливних комірок потужністю 30 Вт протягом 9–10 год. При збільшенні швидкості протікання розчину NaBH_4 через реактор середня швидкість виділення водню зростала і досягала значень, достатніх для живлення батареї паливних комірок потужністю до 100 Вт.

ВИСНОВКИ. Отримані результати свідчать, що гідроліз лужних розчинів борогідриду натрію з використанням нанодисперсних платинових каталізаторів є ефективним методом отримання водню безпосередньо в місці його використання, зокрема, для живлення батарей паливних комірок із водневим анодом. Іммобілізація нанодисперсної платини на вуглецевій тканині і особливо на синтетичному кордієриті стільникової структури, поверхнево модифікованому шаром Al_2O_3 , забезпечує високу і стабільну швидкість генерування водню при помірному розігріванні розчину NaBH_4 . Генератори водню, в яких гідроліз борогідриду натрію відбувається на таких каталізаторах, у поєднанні з батареями паливних комірок є перспективними для створення автономних систем електроживлення.



Роботу виконано в межах проекту G5233 «Портативне енергопостачання» програми НАТО «Наука заради миру та безпеки».

REGULARITIES OF HYDROGEN GENERATION
BY HYDROLYSIS OF SODIUM BOROHYDRIDE
ON IMMOBILIZED PLATINUM CATALYSTS

Yu.K. Pirskey, F.D. Manilevich, A.V. Kutsyi

*V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Prosp., Kyiv 03142, Ukraine***e-mail: fedor@ionc.kar.net*

Sodium borohydride hydrolysis is one of the most productive hydrogen generation methods, which can be used, in particular, to power fuel cells with a hydrogen anode. In alkaline solutions, the interaction of NaBH_4 with water practically does not occur, which makes it possible to store such solutions for a long time. However, in the presence of catalysts, the borohydride hydrolysis reaction actively proceeds at room temperature with the formation of hydrogen and sodium metaborate.

More than 300 homogeneous and heterogeneous catalysts for the hydrolysis of sodium borohydride are known, among which the most active metal catalysts are nanodispersed rhodium, ruthenium, and platinum immobilized on various substrates. The activity of such catalysts depends on the conditions of the reduction and immobilization of metals, the nature of used precursors, the amount of active phase of the catalyst, and the type of substrate. In this work, platinum catalysts immobilized on several substrates are developed, and the regularities of hydrolysis of sodium borohydride in alkaline solution when using such catalysts in flowing flat and cylindrical reactors are investigated.

Using various methods, platinum was deposited on carbon black and carbon cloth, on activated granular carbon, on titanium crumb, and on synthetic cordierite of honeycomb structure with surface, previously modified by alumina. It is shown that nanodisperse platinum catalysts immobilized on carbon black and carbon cloth and especially on synthetic cordierite of cellular structure with surface previously modified by Al_2O_3 layer are active and reliable. The average rate of hydrogen evolution during hydrolysis of NaBH_4 on such catalysts increases with increasing flow rate of its solution through the reactor, but the degree of conversion of sodium borohydride decreases due to the reduced duration of contact of the solution with the catalyst. Nanodisperse platinum catalysts on surface-modified cordierite provide a high and stable rate of hydrogen generation with moderate heating of NaBH_4 solution ($60 \pm 5^\circ\text{C}$). The use of hydrogen generators with such catalysts in combination with fuel cell batteries is promising for the creation of autonomous power sources.

Keywords: hydrogen generation, hydrolysis of sodium borohydride, nanodisperse platinum catalysts.

ЛІТЕРАТУРА

1. Abdelhamid H.N. A review on hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2021, 46(1). P. 726–765.
DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.09.186.
2. Liu B.H., Li Z.P. A review: Hydrogen generation from borohydride hydrolysis reaction. *J. Power Sources*, 2009, 187(2). P. 527–534.
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.11.032.

3. Muir Sean S., Yao Xiangdong. Progress in sodium borohydride as a hydrogen storage material: Development of hydrolysis catalysts and reaction systems. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011, 36(10). P. 5983–5997. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.02.032.
4. Demirci Umit B. The hydrogen cycle with the hydrolysis of sodium borohydride: A statistical approach for highlighting the scientific/technical issues to prioritize in the field. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2015, 40(6). P. 2673–2691. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.12.067.
5. Strizhak P.E., Soloviev S.O., Trypolskyi A.I., Kirienko P.I., Stoliarchuk I.L. Self-sustained flameless heat generator based on catalytic oxidation of methane or propane-butane mixture for various object heating, including for field heating. *Sci. Innov.*, 2016, 12(5). P. 28–40. DOI: <https://doi.org/10.15407/scine12.05.028>.
6. Manilevich F.D., Pirskey Yu.K., Danil'tsev B.I., Kutsyi A.V., Yartys V.A. Studies of the hydrolysis of aluminum activated by additions of Ga-In-Sn eutectic alloy, bismuth or antimony. *Materials Science*, 2020, 55(4). P. 536–547. DOI: 10.1007/s11003-020-00336-x.
7. Yartys V., Zavaliy I., Kytsya A., Berezovets V., Pirskey Yu., Manilevich F., Verbovysky Yu., Lyutyy P. Ni-, Co- and Pt-based nanocatalysts for hydrogen generation via hydrolysis of NaBH_4 . *Hydrogen based energy storage: status and recent development*. Monograph / Ed. by V.A. Yartys, Yu.M. Solonin, I.Yu. Zavaliy. Lviv: Prostir-M, 2021. P. 94–104. DOI: 10.15407/materials2021.
2. Liu B.H., Li Z.P. A review: Hydrogen generation from borohydride hydrolysis reaction. *J. Power Sources*. 2009. 187(2): 527–534. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.11.032.
3. Muir Sean S., Yao Xiangdong. Progress in sodium borohydride as a hydrogen storage material: Development of hydrolysis catalysts and reaction systems. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2011. 36(10): 5983–5997. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.02.032.
4. Demirci Umit B. The hydrogen cycle with the hydrolysis of sodium borohydride: A statistical approach for highlighting the scientific/technical issues to prioritize in the field. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2015. 40(6): 2673–2691. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.12.067.
5. Strizhak P.E., Soloviev S.O., Trypolskyi A.I., Kirienko P.I., Stoliarchuk I.L. Self-sustained flameless heat generator based on catalytic oxidation of methane or propane-butane mixture for various object heating, including for field heating. *Sci. Innov.* 2016. 12(5): 28–40. DOI: <https://doi.org/10.15407/scine12.05.028>.
6. Manilevich F.D., Pirskey Yu.K., Danil'tsev B.I., Kutsyi A.V., Yartys V.A. Studies of the hydrolysis of aluminum activated by additions of Ga-In-Sn eutectic alloy, bismuth or antimony. *Materials Science*. 2020. 55(4): 536–547. DOI: 10.1007/s11003-020-00336-x.
7. Yartys V., Zavaliy I., Kytsya A., Berezovets V., Pirskey Yu., Manilevich F., Verbovysky Yu., Lyutyy P. Ni-, Co- and Pt-based nanocatalysts for hydrogen generation via hydrolysis of NaBH_4 . *Hydrogen based energy storage: status and recent development*. Monograph / Ed. by V.A. Yartys, Yu.M. Solonin, I.Yu. Zavaliy. Lviv: Prostir-M. 2021. 94–104. DOI: 10.15407/materials2021.

REFERENCES

Стаття надійшла 08.04.2022.