



ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА ГИДРАЗИН-БИСБОРАНА*

*Э. Петит, У.Б. Демирчи**

Европейский институт мембран IEM, UMR 5635 (CNRS-ENSCM-UM2)

Университет Монпелье

E. Bataillon, F-34095, Монпелье, Франция

e-mail: umit.demirci@umontpellier.fr

doi: 10.15518/isjaee.2019.28-33.023-035

Заключение совета рецензентов: 15.03.19 Заключение совета экспертов: 21.05.19 Принято к публикации: 09.08.19

В статье рассматривалась возможность использования водного раствора гидразин-бисборана (ГББ) $N_2H_4-VH_3$ в качестве жидкого материала для химического хранения водорода (H) в условиях полного дегидрирования раствора в мягкой среде. Авторами впервые в научной литературе описан процесс дегидрирования водного раствора ГББ, проявляющего неустойчивость в воде. В щелочной среде степень устойчивости оказалась еще ниже, что обусловлено образованием неустойчивого промежуточного соединения $[H_3BOH]$. Установлено, что посредством металлических катализаторов гидролиз производных борана VH_3 ускоряется, при этом наиболее активным оказался биметаллический катализатор на основе NiPt, способствующий, кроме того, разложению молекулы N_2H_4 . Лучшие показатели кинетики отмечены в ходе реакции в щелочной среде при температуре 70 °C. При этом происходит неполное дегидрирование с максимальным значением конверсии 80 %, причина которого, к сожалению, пока не ясна. Несмотря на этот и ряд других вопросов, которые могут появиться в дальнейшем, авторы пришли к выводу, что раствор ГББ может быть использован в качестве жидкого материала для химического хранения водорода.

Ключевые слова: боран; химическое хранение водорода; гидразин-бисборан; выделение водорода; гидролиз.

HYDROGEN RELEASE FROM AQUEOUS HYDRAZINE BISBORANE

Eddy Petit, Umit B. Demirci

IEM (Institut Europeen des Membranes), UMR 5635 (CNRS-ENSCM-UM2), Universite de Montpellier

Place E. Bataillon, F-34095, Montpellier, France

e-mail: umit.demirci@umontpellier.fr

*Петит Э., Демирчи У.Б. Выделение водорода из водного раствора гидразин-бисборана // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE), 2019;28-33:23-35.

Ранее публиковалась: International Journal of Hydrogen Energy, 2018;43:1261-1270.
0360-3199/© 2017 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.



Aqueous hydrazine bisborane $H_3B-N_2H_4-BH_3$ (HBB) might be a possible liquid-state chemical H storage material at the conditions that the compound totally dehydrogenates in mild conditions. Herein we demonstrate such a potential. We report for the first time a work about the dehydrogenation of aqueous HBB. The compound is not stable in water. Its stability is even lower in alkaline conditions because of the likely formation of the unstable intermediate $[H_3BOH]^-$. The use of a metal-based catalyst accelerates the hydrolysis of the BH_3 groups but the bimetallic NiPt catalyst is more active, being also able to decompose the N_2H_4 moiety. The best kinetics is observed at 70 °C and in alkaline conditions. However, the dehydrogenation is not total, reaching a limit of 80% of conversion. Unfortunately the reason of that is not understood yet. As things stand, there are some challenges ahead, but HBB has shown to be a possible liquid-state chemical H storage material.

Keywords: borane; chemical hydrogen storage; hydrazine bisborane; hydrogen evolution; hydrolysis.



Эдди Петим
Eddy Petim

Сведения об авторе: инженер-химик, эксперт по аналитическим методам в Университете Монпелье.

Образование: Школа химии Университета Марселя (теперь Centrale Marseille) (1996 г.).

Опыт работы: Институт физики Земли в Париже (1996–2001 гг.); IEM, Университет Монпелье, CNRS, ENSCM, Франция (с 2001 г. по настоящее время).

Область научных интересов: материалы; катализ; экокатализ; аналитические методы: спектроскопические методы (ЯМР, масс-спектрометрия, вибрационная спектроскопия комбинационного и инфракрасного спектра), методы вычислительной химии (HF, DFT) для моделирования и прогнозирования свойств с помощью Gaussian™, анализ многомерных данных (PCA, PLS2).

Публикации: более 70.

Information about the author: chemical engineer expert in analytic techniques, IEM, University of Montpellier, CNRS, ENSCM.

Education: School of the Chemistry of Marseille University (now Central Marseille), 1996.

Experience: Institute Physics of Globe in Paris (1996 to 2001); IEM, University of Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France (2001 to present).

Research interests: materials; catalysis; eco-catalysis; analytical techniques: spectroscopic techniques (NMR, Mass-spectrometry, Vibrational spectroscopy Raman and infrared), computational chemistry methods (HF, DFT) for simulation and properties predictions with Gaussian™, Multivariate data analysis (PCA, PLS2).

Publications: more than 70.



Умит Б. Демирчи
Umüt B. Demirci

Сведения об авторе: д-р физ.-хим. наук., профессор в Университете Монпелье; помощник редактора International Journal of Hydrogen Energy (Elsevier).

Образование: степень бакалавра по физической химии в 1997 г. в Страсбургском университете (Франция), степень магистра наук по математике в 1999 г. в Страсбургском университете и степень д-ра физико-химических наук в 2002 г. в Страсбургском университете.

Награды: Молодые исследователи региона «Лангедок-Реуссильон» (Франция).

Опыт работы: Университет Лиона 1, факультет наук, химический факультет, доцент (2007–2011 гг.); Университет Монпелье 2, технический факультет, химический факультет, доцент (2011–2015 гг.); Университет Монпелье, факультет наук, химический факультет, профессор (с 2015 г.).

Область научных интересов: материалы на основе бора и азота для применения в энергетике, включая хранение водорода в жидком и твердом состоянии и жидкое анодное топливо для топливных элементов с прямым питанием; гетерогенный катализ для производства водорода.

Публикации: более 130.

Information about the author: PhD in Physical Chemistry, Professor, Assistant Editor for International Journal of Hydrogen Energy (Elsevier).

Education: BSc in Physical Chemistry in 1997 at the University of Strasbourg (France), MSC in Materials Science in 1999 at the University of Strasbourg, and PhD in Physical Chemistry in 2002 at the University of Strasbourg.

Awards: 2015's Young Researchers of the Region "Languedoc-Reoussillon" (France).

Experience: University of Lyon 1, Faculty of Science, Department of Chemistry, Associate Professor, 2007–2011; University of Montpellier 2, Technical Faculty, Department of Chemistry, Associate Professor, 2011–2015; University of Montpellier, Faculty of Science, Department of Chemistry, Professor, since 2015.

Research interests: boron- and nitrogen-based materials for energy applications including liquid- and solid-state hydrogen storage and anodic liquid fuel of direct liquid-fed fuel cells; heterogeneous catalysis for hydrogen production.

Publications: more than 130.



1. Введение

Значение электроотрицательности водорода расположено в шкале Полинга между бором (2,04) и кислородом (3,44) и составляет 2,2. Таким образом, пары В–Н и О–Н образуют полярную связь, и, что интереснее, водород в паре В–Н является гидрирующим, а в паре О–Н – оксидирующим агентом. Водород из первой пары может соединяться с водородом из второй пары, образуя H_2 . Так в упрощенном виде можно объяснить, каким образом соединения на основе бора, такие, например, как борогидрид натрия (БН) $NaBH_4$, облегчают процесс получения водорода путем гидролиза или алкохолиза [1, 2].

Соединения на основе бора используются давно, однако в последнее время они вызывают все больший интерес, особенно в области химического хранения водорода в жидком и твердом состоянии [3].

Впервые процессы синтеза и гидролиза борогидрида натрия были описаны в 1953 г. [1], и на сегодняшний день это соединение на основе бора является наиболее перспективным при получении водорода путем гидролиза в условиях окружающей среды [4]. Позже был получен аммиак-боран (АБ) H_3N-BH_3 [5, 6], а в 1955 г. успешно проведен его синтез [7]. На сегодня АБ является старейшим материалом для получения водорода в термолитических условиях [8]. В 1951 г. был впервые получен гидразин-боран (ГБ) $N_2H_4-BH_3$, который можно рассматривать как производное АБ [9]. Последующие исследования показали, что это соединение целесообразнее использовать для получения водорода гидролизом в условиях, близких к атмосферным [10], поскольку процесс его разложения при нагревании может быть опасным [11–13]. Резюмируя сказанное, «прошлое – это лишь пролог» [14].

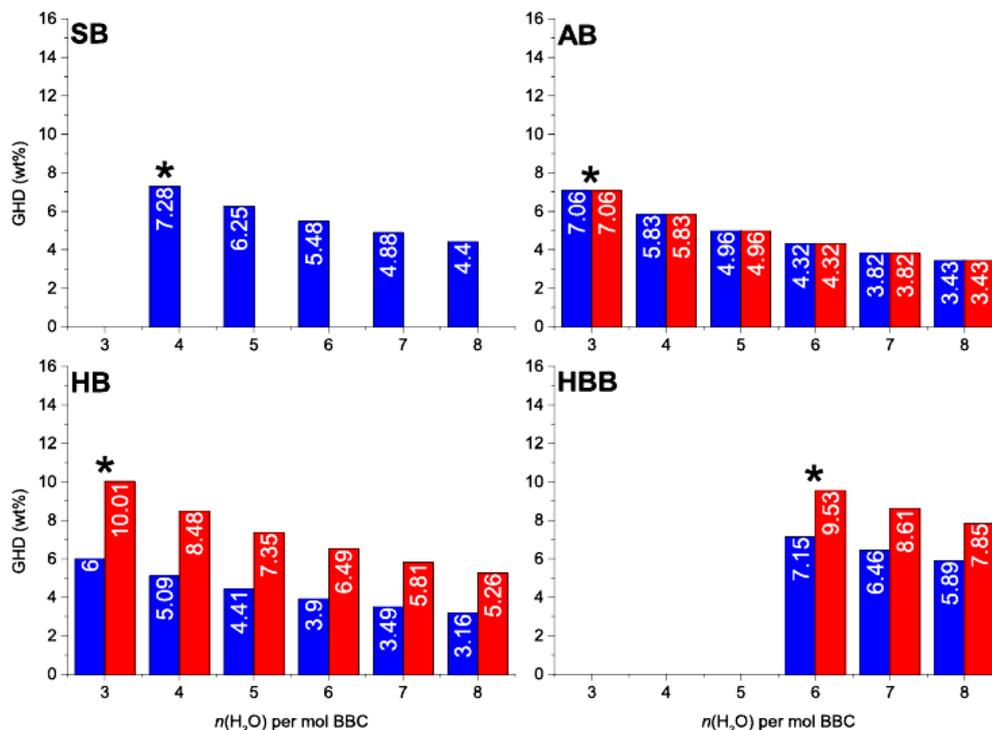


Рис. 1 – Гравиметрическая плотность водорода (ГПВ, % масс.) в парах $NaBH_4-H_2O$, $NH_3BH_3-H_2O$, $N_2H_4BH_3-H_2O$, $N_2H_4(BH_3)_2-H_2O$ в зависимости от H_2O (т.е. $n(H_2O)$ на моль борсодержащего соединения (BBC)): в синих столбиках даны значения ГПВ с учетом только гидролиза пар В–Н; в красных столбиках – значения ГПВ с учетом гидролиза пар В–Н и дегидрирования пар Н–Н; звездочками отмечены стехиометрические условия для каждого BBC, где SB–БН, борогидрид натрия; AB–АБ, аммиак-боран; HB–ГБ, гидразин боран; HBB–ГББ, гидразин бисборан; BBC – соединение на основе бора (расшифровка цветов представлена в веб-версии данной статьи)

Fig. 1 – Gravimetric hydrogen density (GHD, in wt%) of the couples $NaBH_4-H_2O$, $NH_3BH_3-H_2O$, $N_2H_4BH_3-H_2O$, $N_2H_4(BH_3)_2-H_2O$ as a function of the mole number of H_2O (i.e. $n(H_2O)$ per mol BBC). The blue boxes are the GHD values when only the hydrolysis of the B–H bonds is taken into consideration. The red boxes are the GHD values when the hydrolysis of the B–H bonds and the dehydrogenation of the N–H bonds are both taken into account. The stars indicate the stoichiometric conditions for each BBC. With: SB as sodium borohydride; AB as ammonia borane; HB as hydrazine borane; HBB as hydrazine bisborane; and BBC as boron-based compound. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Далее в хронологическом порядке: в начале 2000 гг. возобновился интерес к БН, который в середине 2000 гг. сместился в сторону АБ, а в начале 2010 гг.

– в сторону ГБ [3]. Вскоре после этого был получен гидразин-бисборан (ГББ) $H_3B-N_2H_4-BH_3$ [15, 16]. Первые сведения об этом соединении были



опубликованы еще в 1951 г. [9]. Запоздалое появление ГББ в недавнее время можно объяснить его противоречивым поведением при нагревании. В первых опубликованных работах сообщалось, что ГББ взрывается при быстром нагревании до температуры, намного превышающей 100 °С [12, 17]. Однако результаты исследований, проведенных недавно, показали, что при нагревании со скоростью до 15 °С/мин⁻¹ опасных явлений в ходе термоллиза не возникает [14, 18]. Тем не менее установлено, что при нагреве со скоростью 10 °С/мин⁻¹ чистый ГББ взрывается, когда температура достигает 171 °С [19]. Кроме того, следует отметить, что в 1960–1980 гг. ГББ рассматривался в качестве топлива для газовых генераторов и ракет [20–24]. Примечательно, что авторы исследований ГББ [14–24] и ГБ [11–13] сошлись во мнении о непригодности гидразин-бисборана для химического хранения водорода в твердом состоянии.

Наряду с другими соединениями на основе бора ГББ может положить начало перспективным разработкам в области химического хранения водорода в

жидком состоянии. Предпосылкой для этого служат такие характеристики ГББ, как растворимость в воде (60,9 г/л⁻¹, или 1 020 мол/л⁻¹) и способность к гидролизу [19]. Преимущества ГББ перед другими борными соединениями описываются двумя способами. Первый, основанный на гравиметрической плотности водорода (ГПВ), показан на рис. 1.

Если дегидрирование ГББ осуществляется только группой ВН₃, то он так же интересен, как БН и АБ. Но если в дегидрировании принимает участие группа ВН₃ и молекула N₂H₄, то гидразин-боран становится таким же интересным, как ГБ, при этом оба соединения представляют намного больший интерес, чем БН и АБ. Таким образом, теоретически ГББ можно применять для химического хранения водорода в жидком состоянии. Второй ответ получен экспериментальным путем, о чем пойдет речь дальше. В данной статье впервые публикуются результаты самопроизвольного и каталитического дегидрирования водного раствора ГББ в условиях окружающей среды.

Список обозначений

Аббревиатуры

АБ	Аммиак-боран, Н ₃ Н–ВН ₃
БН	Борогидрид натрия, NaBH ₄
ГБ	Гидразин-боран, Н ₂ Н ₂ –ВН ₃
ГББ	Гидразин-бисборан, Н ₃ В–N ₂ H ₄ –ВН ₃
ГПВ	Гравиметрическая плотность водорода, %масс.
ИК	Инфракрасный
ЯМР	Ядерный магнитный резонанс

2. Эксперимент

ГББ был синтезирован путем реакции обмена соли. Под потоком аргона 3,93 г тонкоизмельченного гидразин-сульфата [N₂H₅]⁺[SO₄H]⁻ (пр-во Sigma-Aldrich), 2,28 г борогидрид натрия NaBH₄ (пр-во AcrosOrganics) и 150 мл тетрагидрофурана (пр-во Sigma-Aldrich) перегонялось в круглодонную трехгорлую колбу объемом 250 мл. При 40 °С смесь вступила в реакцию, длившуюся 90 ч. Затем тетрагидрофурановый раствор ГББ сепарировался с помощью фильтров от нерастворимого соединения Na₂SO₄, растворитель в течение 4 ч удалялся методом экстракции под вакуумом при комнатной температуре, а полученный таким образом ГББ высушивался в течение 24 ч под динамическим вакуумом при комнатной температуре. Подробное описание эксперимента представлено в [19].

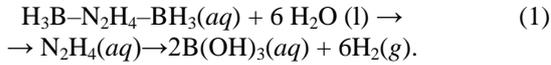
Эксперименты по выделению газа (Н₂ и/или N₂) проводились на экспериментальной установке собственного производства методом перевернутой пробирки, разработанным для ГБ [25]. В установку входят: стеклянный реактор, помещенный в термостатированную ванну (30 °С, 40 °С, 50 °С, 60 °С или 70 °С); ловушка, наполненная водным раствором HCl (0,1 М), для улавливания аммиака NH₃; перевернутая про-

бирка, наполненная водой синего цвета. В реактор загружалось 80 мг ГББ, а для инициации выделения газа в него закачивалось 4 мл воды (вода с удельным сопротивлением >18 МОм·см, предварительно обработанная в системе очистки воды Millipore Milli-Q), или 4 мл водного раствора соли (солей) металлов. Эксперименты проводились с избытком воды, так что молярное соотношение Н₂О/ГББ составило около 166. Процесс выделения газа записывался на видео, после чего на основании анализа кадров составлялась кривая выделения газа в зависимости от времени. В эксперименте использовались такие соли, как CoCl₂·6H₂O, NiCl₂·Н₂O, CuSO₄·5H₂O, RuCl₃·3H₂O, Pd(NO₃)₂·2H₂O, Н₂PtCl₆·Н₂O производства Sigma-AldrichCo. Отработанное топливо, образовавшееся в ходе экспериментов по выделению газа, было собрано и исследовано. Анализ жидких отработанных топлив проводился на ЯМР-спектрометре (¹B{¹H}) типа Bruker AVANCE-300 (измерительная головка BBO10; 96,29 МГц; 30 °С; D₂O в капилляре; трубка 10 мм). Отработанные топлива высушивались в течение недели при температуре 60 °С. Отработанные твердые топлива изучались с помощью ИК-Фурье спектрометра Nexus Thermo Nicolet 470 FTIR и порошкового рентгеновского дифрактометра Bruker D5005 (излучение CuKα, λ = 1,5406 Å).

3. Результаты и их обсуждение

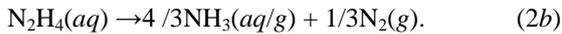
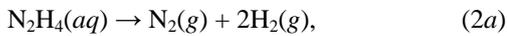
3.1. Предварительные расчеты

Механизмы реакции дегидрирования молекулярных групп ГББ отличаются друг от друга. Предполагается, что как и все соединения на основе бора [1, 4, 8, 10, 13], группы BH_3 , входящие в ГББ, гидролизуются в присутствии воды:

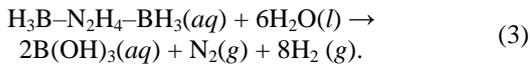


Можно предположить, что при вступлении в реакцию 80 мг ГББ при температуре 20 °С (условия настоящего эксперимента) выделится 193 мл водорода.

Молекула N_2H_4 ведет себя так же, как водный раствор ГБ, и в зависимости от активности и селективности гетерогенного катализатора [25], возможны две реакции (дегидрирование/разложение):



Вероятно, наиболее предпочтительным будет такой путь дегидрирования, который приведет к выделению 8H_2 и 1N_2 (комбинация уравнений (1) и (2a):



В наших экспериментальных условиях (80 мг ГББ при 20 °С) можно рассчитывать на выделение в лучшем случае 258 мл H_2 и 32 мл N_2 (в общем объеме 290 мл при значении молярного объема 24,055 л/моль⁻¹).

3.1. Водный раствор ГББ

ГББ гидролизуются в воде (рис. 2a). В нашем эксперименте в водном растворе ГББ с концентрацией 0,355 моль/л⁻¹ в течение 1 ч было получено 6 мл H_2 при температуре реактора 30 °С. С повышением температуры улучшается кинетика. Например, за аналогичный период времени при температуре 50 °С выделилось более 20 мл водорода. Эксперименты проводились в различных температурных режимах (30 °С, 40 °С, 50 °С и 60 °С), чтобы с помощью уравнения Аррениуса определить кажущуюся энергию активации E_a . Значения скорости r (мл/мин⁻¹) определялись методом линеаризации кривых выделения H_2 , а затем наносились на график в виде функции $1/T$ в К⁻¹ (рис. 2b). Наклон линии регрессии равен $-E_a/R$, где $R = 8,314 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}/\text{моль}^{-1}$. Кажущаяся энергия активации E_a составила 23,3 кДж/моль⁻¹. Этот показатель значительно ниже значения энергии БН, которое составило 100 кДж/моль⁻¹. В остальном ГББ менее устойчив в воде, чем АБ [27]. Таким образом, ГББ более чувствителен к гидролизу, чем БН и АБ.

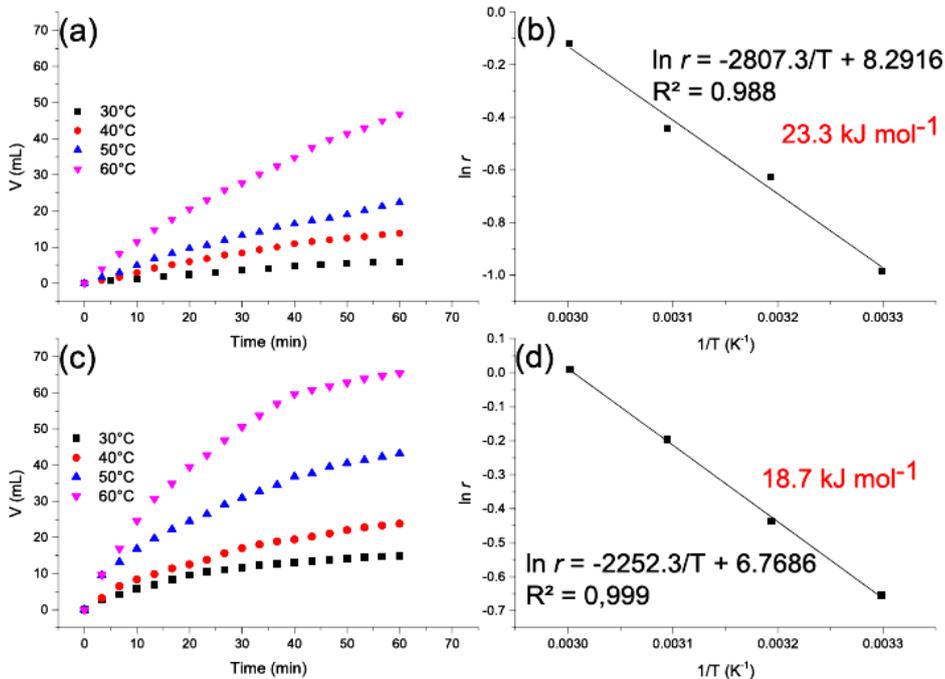
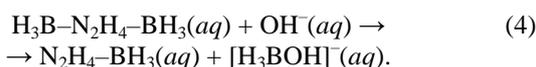


Рис. 2 – Дегидрирование ГББ в (a, b) воде и (c, d) растворе NaOH с концентрацией 0,1 моль/л⁻¹ в зависимости от времени: a, c – объем H_2 в зависимости от времени при температурах 30 °С, 40 °С, 50 °С, 60 °С; b, d – определение кажущейся энергии активации (кДж/моль⁻¹) с помощью уравнения Аррениуса (значение $\ln r$ в зависимости от $1/T$)

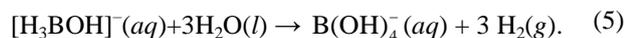
Fig. 2 – Dehydrogenation of HVB in (a, b) water or (c, d) a 0.1 mol L⁻¹ solution of NaOH. (a, c) Volume of H_2 as a function of time at 30, 40, 50 and 60 °С. (b, d) Determination of the apparent activation energy with the help of the Arrhenius equation ($\ln r$ as a function of $1/T$), the energy being given in kJ mol⁻¹



Ряд экспериментов был проведен дополнительно, чтобы оценить возможность снижения степени спонтанного гидролиза за счет повышения pH водного раствора до базисных значений. В эксперименте с БН этот способ оказался действенным [28]. Для растворения 80 мг ГББ использовался раствор NaOH с концентрацией 0,1 моль/л⁻¹. При температуре 30 °C в щелочном растворе выделение водорода оказалось более интенсивным, чем в предыдущем эксперименте (рис. 2с). Эксперимент повторялся в различных температурных режимах (30 °C, 40 °C, 50 °C и 60 °C), и на основе полученных результатов определялось значение кажущейся энергии активации E_a (рис. 2d), составившей 18,7 кДж/моль⁻¹. Присутствие анионов OH заметно улучшает кинетику процесса. Таким образом, процесс гидролиза ГББ с большей вероятностью может начаться в щелочной среде. Вероятно, это связано с образованием неустойчивого промежуточного соединения [H₃ВОH]:



Однако этот анион характеризуется довольно непродолжительным ресурсом [29, 30], и его сложно выделить для анализа [19, 26]. При электроокислении соединений на основе бора композит [H₃ВОH]⁻ служит ключевым промежуточным звеном для возникновения «гетерогенного» гидролиза [31, 32]:



3.2. Дегидрирование с участием катионов металлов

Соединения на основе бора являются сильными восстановителями. Небольшого количества достаточно для восстановления катионов металлов, что ведет к образованию катализаторов *in situ*, катализирующих избыток борного соединения [1, 33, 34]. Для эксперимента были выбраны 6 катионов металлов: Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Ru³⁺, Pd²⁺ и Pt²⁺.

Водный раствор каждого из них (4 мл) содержал 8,85 мг металла (обозначен М). Таким образом, соотношение m(M)/[m(M) + m(ГББ)] составляет 10 % масс. При этом кинетика процесса дегидрирования заметно повысилась (рис. 3). Можно предположить следующее упорядочивание: Ru ~ Pd > Co > Ni ~ Pt > Cu, что соответствует структурам БН, АБ и даже ГБ [1, 3, 4, 8, 10, 33, 34]. Однако эти катализаторы, образованные *in situ*, оказались не достаточно активными для получения как минимум 193 мл водорода, как это следует из уравнения (1). Например, в реакциях с использованием катализаторов на осно-

ве Pd и Pt получено только около 75 % ожидаемого (из уравнения (1)) объема водорода.

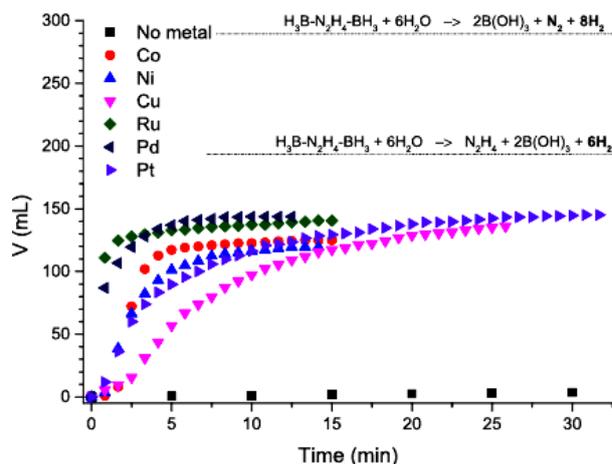


Рис. 3 – Дегидрирование ГББ при 30 °C в присутствии металлической соли, обозначенной как Co, Ni, Cu, Ru, Pd, Pt. Динамика процесса выделения водорода (в мл) показана в зависимости от времени. Для ясности расчетные значения объема H₂ (уравнение (1)) и H₂ + N₂ (уравнение (3)) изображены пунктиром

Fig. 3 – Dehydrogenation of HBB at 30 °C in the presence of a metallic salt represented by Co, Ni, Cu, Ru, Pd and Pt. The evolutions of H₂ (V in mL) are shown as a function of time. For clarity, the theoretical volumes of H₂ (Eq. (1)) and H₂ + N₂ (Eq. (3)) are shown in dashed lines

Отработанное топливо отделялось от образовавшегося *in situ* катализатора центрифугированием и восстанавливалось для изучения. ЯМР-спектрометр (¹H{¹H}) не показал следов ГББ ($\delta \sim -20$ ppm [19]), насколько позволяет определить применяемый метод (рис. 4a). Как и при гидролизе АБ [35], первыми были обнаружены сигналы только на положительном значении δ . Сигналы Pt, Pd и Ni имеют одинаковые спектры, при этом два сигнала накладываются друг на друга; сигналы Ru и Co одинаковы и также накладываются друг на друга; спектр сигнала Cu показывает один сигнал, что не предполагает, согласно функции Гаусса, появление второго сигнала меньшей интенсивности при большом химическом сдвиге. Во всех спектрах сигнал наименьшей интенсивности находится на уровне $\delta = 0,8$ ppm и принадлежит, вероятно, B(OH)₄⁻. Обычно сигналы на уровне $\delta > 8$ ppm объясняются присутствием B(OH)₃ [35, 36], однако в ходе эксперимента на этом уровне было отмечено еще два очевидных сигнала, накладываются друг на друга. Это указывает на равновесное состояние между как минимум двумя (поли)боратами, такими как B(OH)₃, B₃O₃(OH)₄⁻ и B₅O₆(OH)₄⁻ [37]. Расхождения в значении δ объясняются разными pH суспензий [35, 36].

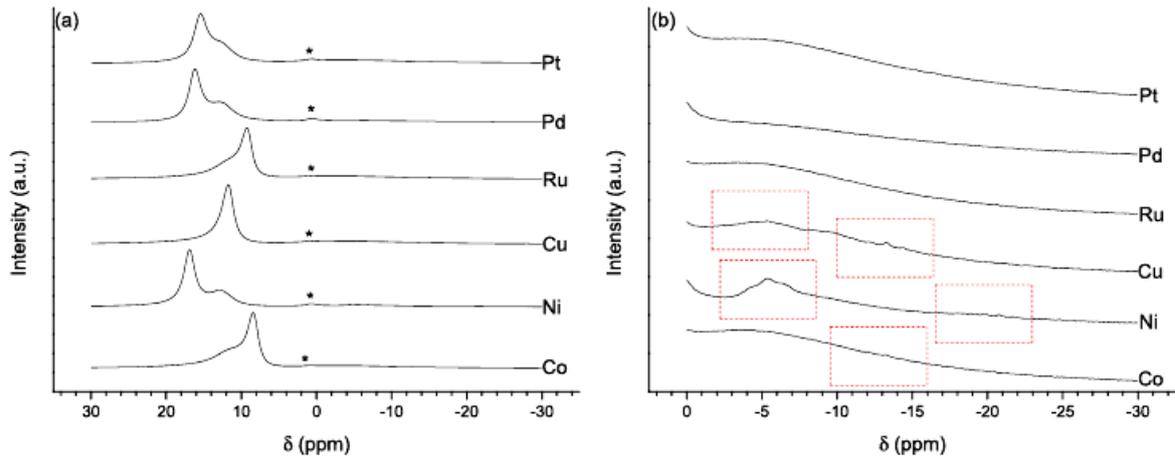


Рис. 4 – Спектры ЯМР $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ отработанных топлив, восстановленных в процессе дегидрирования ГББ в присутствии полученных *in situ* катализаторов (Co, Ni, Cu, Ru, Pd, Pt): *a* – полный спектр, где * обозначает малый сигнал, приписываемый аниону $\text{B}(\text{OH})_4^-$; *b* – негативные химические сдвиги

Fig. 4 – $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ NMR spectra of the spent fuels recovered upon the dehydrogenation of HBB in the presence of the *in situ* formed catalysts (Co, Ni, Cu, Ru, Pd, Pt): (a) overall spectrum where the symbol * indicates the small signal attributed to the anion $\text{B}(\text{OH})_4^-$; (b) focus on the negative chemical shifts

Вода из отработанного топлива удалялась при температуре 60 °С. В результате были получены белые твердые частицы, которые анализировались на ИК-Фурье спектрометре (рис. 5).

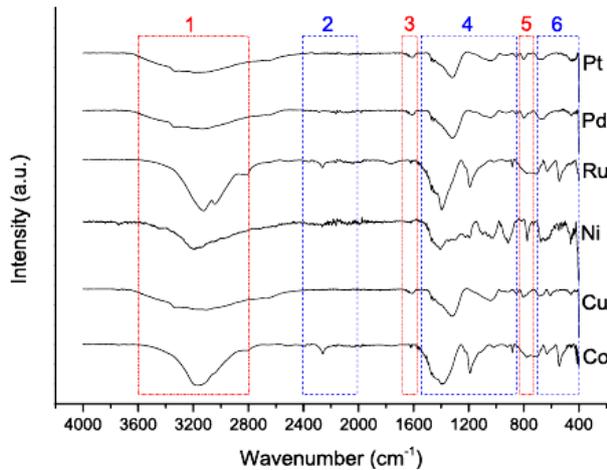


Рис. 5 – Фурье-ИК-спектроскопия отработанных топлив, восстановленных в процессе дегидрирования ГББ в присутствии катализаторов, образованных *in situ* (Co, Ni, Cu, Ru, Pd, Pt): 1 – растяжение пар O–H и N–H; 2 – разрыв B–H; 3 – деформация H–O–H и модификация N–H; 4 – симметричный и несимметричный разрыв B–O, деформация B–O и разрыв N–H; 5 – деформация N–H; 6 – деформация B–O

Fig. 5 – FTIR spectra of the spent fuels recovered upon the dehydrogenation of HBB in the presence of the *in situ* formed catalysts (Co, Ni, Cu, Ru, Pd, Pt). With: 1 for O–H and N–H stretching; 2 for B–H stretching; 3 for H–O–H deformation and N–H bending; 4 for symmetric and asymmetric B–O stretching, B–O deformation and N–H stretching; 5 for N–H deformation; 6 for B–O deformation

Полученные спектры типичны для гидратированных (поли)боратов [35, 37–39]. На рис. 5 диапазоны разделены на группы и озаглавлены. В парах O–H, N–H и B–O можно наблюдать колебания. Можно предположить присутствие $\text{B}(\text{OH})_3$ и $\text{N}_2\text{H}_5\text{B}(\text{OH})_4$, хотя образование полиборатов, например, $\text{N}_2\text{H}_5\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, было бы предпочтительнее. Самым примечательным является наличие в некоторых спектрах диапазонов полос в зоне распространения B–H, что указывает на неполный гидролиз групп BH_3 в составе ГББ. Несмотря на то что технические возможности ЯМР-спектрометра ($^{11}\text{B}\{\text{H}\}$) не позволяют проанализировать следы боранов достаточно хорошо, негативные сдвиги, которые удалось обнаружить в ходе эксперимента (см. рис. 4b), указывают на возможное присутствие пар B–H, относящихся либо к ГББ, либо к другому промежуточному соединению в композиции $\text{BH}_{3-x}(\text{OH})_{x+1}$ (где $x = 0, 1$ или 2).

Дифрактограммы отработанных твердых видов топлива показаны на рис. 6. Как видно на рис. 6, дифракции ГББ [19] не возникает.

С одной стороны, на снимках Cu, Pd и Pt дифракционных пиков не отмечено, что указывает на аморфное состояние боратов. С другой стороны, на снимках Co, Ni и Ru видно несколько дифракционных пиков, при этом необходимо учитывать образование аморфных боратов и мелких кристалликов, невидимых для рентгенографии. Эти снимки совпадают с дифрактограммами тетра-/пентаборатов аммония, образующихся при гидролизе АБ, смеси АБ-БН или полимерного амин-борана [35, 37, 40]. Затем данные сопоставлялись со значениями чистых соединений в программе HighScore. В каждом из них соединения $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (№ 00-031-0043 или 00-031-1233) и $\text{B}(\text{OH})_3$ (№ 00-030-0199 или 01-073-2158)

определяются как основные кристаллические продукты. Вероятно, вместо $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ образуется $\text{N}_2\text{H}_5\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (со схожей структурой и дифракцией), так как никаких признаков разложения молекулы N_2H_4 в составе ГББ не наблюдается.

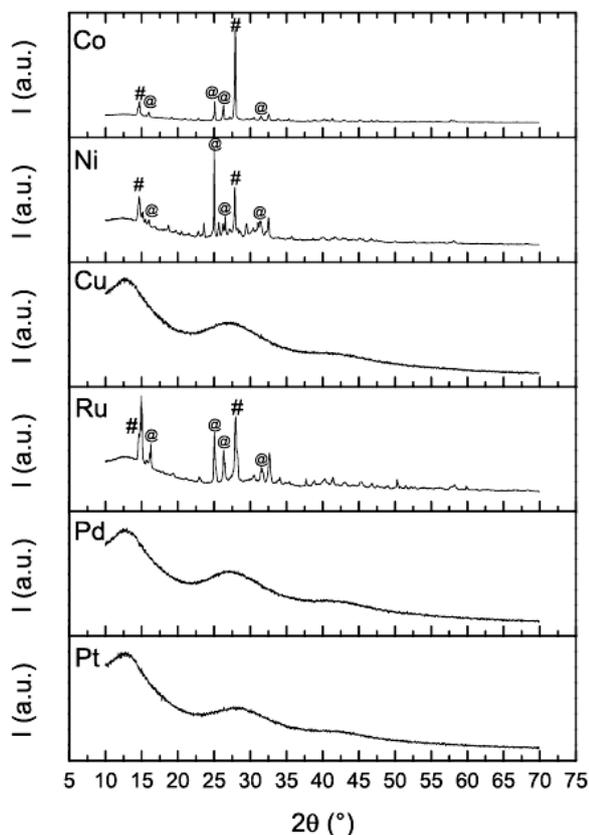


Рис. 6 – Дифрактограммы отработанных твердых топлив, восстановленных в процессе дегидрирования ГББ в присутствии катализаторов, полученных *in situ* (Co, Ni, Cu, Ru, Pd, Pt). Основная дифракция гидрат-боратаммония $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (HighScore № 00-031-0043 или 00-031-1233) и борной кислоты $\text{B}(\text{OH})_3$ (HighScore № 00-030-0199 или 01-073-2158) отображены значками @ (для 4 пиков) и # (для 2 пиков)

Fig. 6 – XRD patterns of the solid-state spent fuels recovered upon the dehydrogenation of HBB in the presence of the *in situ*-formed catalysts (Co, Ni, Cu, Ru, Pd, Pt). The main diffraction of ammonium borate hydrate $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ref. 00-031-0043 or 00-031-1233) and boric acid $\text{B}(\text{OH})_3$ (ref. 00-030-0199 or 01-073-2158), the matching having been done with the soft HighScore, are shown with the help of the symbol @ (for 4 peaks) and the symbol # (for 2 peaks) respectively

Процесс образования $\text{B}(\text{OH})_3$ происходит одинаково как в АБ, так и в ГБ [10, 25, 36].

3.3. Дегидрирование с участием NiPt

В эксперименте использовались смеси Ni^{2+} и Pt^{2+} , так как биметаллическая пара NiPt является лучшим катализатором для полного дегидрирования как ГБ [25], так и водного раствора гидразина $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [41]. Было подготовлено 4 мл водного раствора, содержащего 8,85 мг металлов, массу которых меняли

таким образом, чтобы менялось $(\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x)$, где $x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,7; 1$) молярное соотношение платины $x = n_{\text{Pt}}/(n_{\text{Ni}} + n_{\text{Pt}})$, иначе экспериментальные условия дегидрирования не изменились бы.

Результаты эксперимента показаны на рис. 7. Как видно на рис. 7, увеличения конечного объема не произошло. Катализаторы, образовавшиеся *in situ*, оказались не достаточно активными для получения как минимум 193 мл водорода, согласно уравнению (1). Было получено только 75÷78 % ожидаемого (из уравнения (1)) объема H_2 . Тем не менее биметаллические композиты показали лучшую кинетику, чем монометаллические пары. Около 145 мл H_2 получено в течение 4 мин с использованием биметаллических композитов (монометаллических – более 10 мин). Лучшей кинетикой обладают соединения $\text{Ni}_{0,7}\text{Pt}_{0,3}$, $\text{Ni}_{0,5}\text{Pt}_{0,5}$ и $\text{Ni}_{0,3}\text{Pt}_{0,7}$.

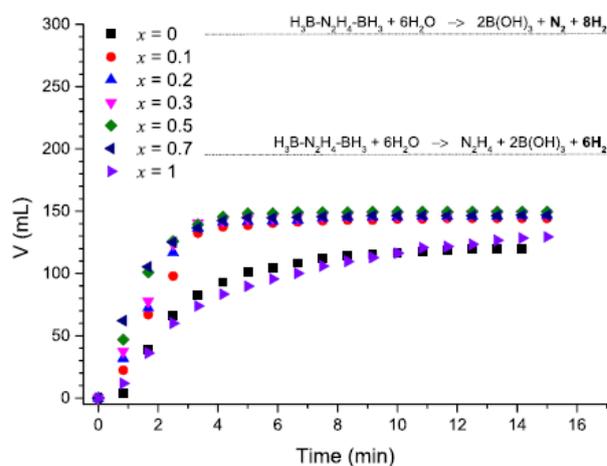


Рис. 7 – Дегидрирование ГББ при 30 °С в присутствии $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$, где $x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,7; 1$. Ход процесса выделения H_2 (мл) показан в зависимости от времени.

Fig. 7 – Dehydrogenation of HBB at 30 °C in the presence of $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$ with $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7$ and 1. The evolutions of H_2 (V in mL) are shown as a function of time. For clarity, the theoretical volumes of H_2 (Eq. (1)) and $\text{H}_2 + \text{N}_2$ (Eq. (3)) are shown in dashed lines.

В качестве биметаллического композита с пониженным содержанием благородных металлов была выбрана пара $\text{Ni}_{0,7}\text{Pt}_{0,3}$. Как указано выше, с заменой воды на водный щелочной раствор повысилась эффективность дегидрирования чистого ГББ, поэтому дегидрирование ГББ в присутствии Ni и $\text{Ni}_{0,7}\text{Pt}_{0,3}$ проводилось в растворе NaOH с концентрацией 0,1 моль/л⁻¹ (рис. 8а). При использовании Ni наблюдалось незначительное повышение объема выделяемого газа. В течение 10 мин реакции в щелочном растворе выделилось 135 мл газа по сравнению с 119 мл, полученных в воде. Использование щелочного раствора с катализатором $\text{Ni}_{0,7}\text{Pt}_{0,3}$ значительно улучшает кинетику дегидрирования. Так, в нем в течение 1 мин было получено 158 мл, в то время как в воде за 5 мин – 145 мл. Когда металлические катионы используют

ся непосредственно для восстановления *in situ*, а затем катализа, присутствие NaOH было бы желательным, поскольку это соединение может выступать в роли диспергирующего агента в ходе реакции восстановления и образования черных каталитических частиц, а также в качестве промотора для катализатора [42].

После дегидрирования ГББ в присутствии $Ni_{0,7}Pt_{0,3}$ отработанное топливо восстанавливалось для анализа на ЯМР-спектрометре ($^{11}B\{^1H\}$) (рис. 8b), а затем, после извлечения и сушки, на ИК-Фурье спектрометре (рис. 8c) и рентгеновском дифрактометре (рис. 8d). Результаты эксперимента оказались схожими с результатами, полученными с использованием Ni. Это предполагает присутствие в отработанном жидком топливе смесей боратов (таких как $B(OH)_3$, $B(OH)_4^-$, $B_3O_3(OH)_4^-$ и $B_5O_6(OH)_4^-$ [37]), разница в значении δ которых объясняется разными pH [35, 36]. Спектры твердых отработанных топлив, полученные на ИК-Фурье спектрометре, также характерны для гидратированных (поли)боратов [35, 37–39]. Как и при использовании Ni, здесь возможно присутствие $B(OH)_3$, $N_2H_5B(OH)_4$ и $N_2H_5B_5O_8 \cdot 4H_2O$. Анализ дифрактограмм показывает отсутствие ГББ, а индексация пиков предполагает присутствие $NH_4B_5O_8 \cdot 4H_2O$ (№ 00-031-1233) и $B(OH)_3$ (№ 00-030-0199). Вероятно, вместо $NH_4B_5O_8 \cdot 4H_2O$, образуется

$N_2H_5B_5O_8 \cdot 4H_2O$ (со схожей структурой и дифракцией), поскольку никаких признаков разложения молекулы N_2H_4 в составе ГББ не наблюдается. Здесь возможно образование кристаллических и аморфных полиборатов, которые нельзя игнорировать.

3.4. Влияние температуры

Был проведен ряд дополнительных экспериментов с $Ni_{0,3}Pt_{0,7}$ в щелочной среде. Главной задачей было определить кажущуюся энергию активации путем изменения температуры реакции (рис. 9). Незначительное повышение скорости дегидрирования, обнаруженное при повышении температуры с $30^\circ C$ до $70^\circ C$, позволило получить значение $1,6 \text{ кДж/моль}^{-1}$, что в 10 раз ниже значения энергии, рассчитанной в процессе без катализатора. Тем не менее энергия поразительно слишком мала, если не ничтожна, особенно в сравнении со значениями кажущейся энергии активации ($>20 \text{ кДж/моль}^{-1}$), рассчитанных для АБ и БН [43, 44]. При повышении температуры реакция концентрация адсорбированных изотопов (ГББ и/или BH_3OH^- и H_2O) незначительно меняется, что ведет к примерно постоянной скорости дегидрирования и довольно низкому барьеру активации. Таким образом, в каталитическом процессе гидролитическое дегидрирование ГББ происходит легче, а барьер активации намного ниже.

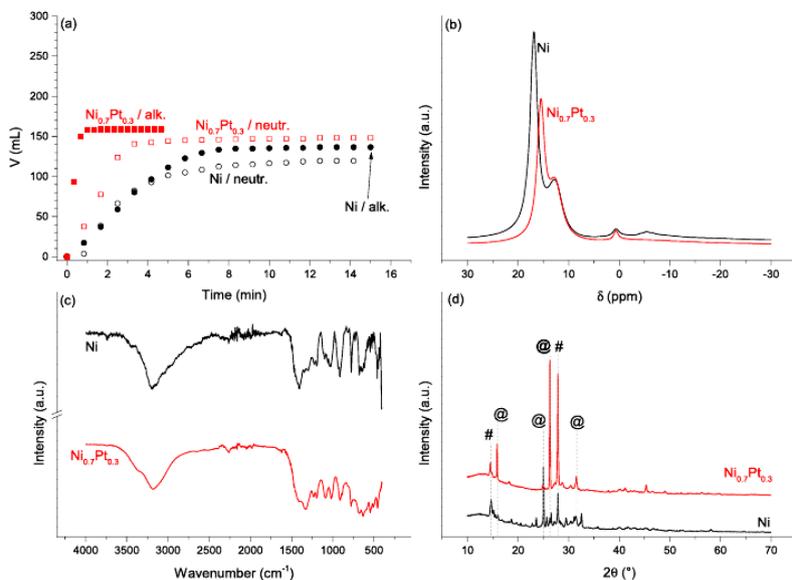


Рис. 8 – а – дегидрирование ГББ в присутствии катализаторов Ni и $Ni_{0,7}Pt_{0,3}$, полученных *in situ*, с использованием нейтральной или щелочной (0,1 M NaOH) воды; б – ЯМР-спектры ($^{11}B\{^1H\}$) отработанных топлив, восстановленных в процессе дегидрирования ГББ в присутствии катализаторов Ni и $Ni_{0,7}Pt_{0,3}$, полученных *in situ*; в – Фурье-спектрометрия (ср. название полос на рис. 5); д – дифрактограммы отработанных топлив, восстановленных в процессе дегидрирования ГББ в присутствии катализаторов Ni и $Ni_{0,7}Pt_{0,3}$, полученных *in situ*. Основная дифракция гидрат-боратаммония $NH_4B_5O_8 \cdot 4H_2O$ (HighScore № 00-031-0043 или 00-031-1233) и борной кислоты $B(OH)_3$ (HighScore № 00-030-0199 или 01-073-2158) отображены значками @ (для 4 пиков) и # (для 2 пиков)

Fig. 8 – (a) Dehydrogenation of HBB in the presence of the *in situ*-formed catalysts Ni and $Ni_{0,7}Pt_{0,3}$ while using neutral or alkaline (0.1 M NaOH) water. (b) $^{11}B\{^1H\}$ NMR spectra of the spent fuels recovered upon the dehydrogenation of HBB in the presence of the *in situ*-formed catalysts Ni and $Ni_{0,7}Pt_{0,3}$. (c) FTIR spectra (cf. Fig. 5 for the bands assignment) and (d) XRD patterns of the spent fuels recovered upon the dehydrogenation of HBB in the presence of the *in situ*-formed catalysts Ni and $Ni_{0,7}Pt_{0,3}$. The main diffraction of ammonium borate hydrate $NH_4B_5O_8 \cdot 4H_2O$ (ref. 00-031-0043 or 00-031-1233) and boric acid $B(OH)_3$ (ref. 00-030-0199 or 01-073-2158), the matching having been done with the soft HighScore, are shown with the help of the symbol @ (for 4 peaks) and the symbol # (for 2 peaks) respectively

Низкое значение кажущейся энергии активации свидетельствует о том, что дегидрирование ГББ в присутствии $Ni_{0,3}Pt_{0,7}$ происходит быстрее и завершается менее чем за 1 мин. В первых экспериментах все данные, необходимые для построения диаграммы, были получены в течение первой минуты реакции (рис. 9b). Однако анализ данных на рис. 9a показал, что после первой минуты реакции при высокой температуре кривая – не плоская. Вероятно, как и в эксперименте с ГБ [25], повышение температуры активизирует разложение молекулы N_2H_4 . Затем повторялись эксперименты с пятью биметаллическими композитами $Ni_{1-x}Pt_x$ с $x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,5$ и $0,7$ при температуре $70\text{ }^\circ\text{C}$ в течение периода, значительно превышающего 2 мин. В этих условиях выделение газа продолжалось 20 мин (рис. 10). Очертание кривых повторяет график, полученный в экспериментах с ГБ и первыми экспериментальными катализаторами [25]. Первый кусок кривой (диапазон $0 \div 1$ мин) относится к гидролизу молекул BH_3 в составе ГББ, при этом реакция проходит на довольно высокой скорости (см. также рис. 7 и рис. 9a). На втором куске кривой ($1 \div 20$ мин) скорость реакции медленнее, что объясняется главным образом дегидрированием/разложением молекулы N_2H_4 .

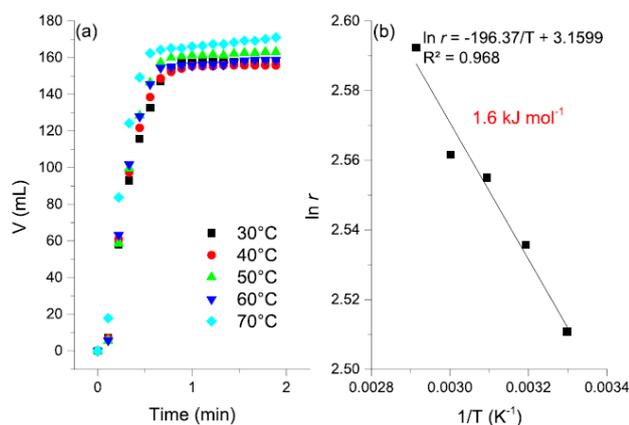


Рис. 9 – Дегидрирование ГББ в присутствии $Ni_{0,7}Pt_{0,3}$ в растворе $NaOH$ с концентрацией $0,1\text{ моль/л}^{-1}$: а – объем H_2 в зависимости от времени при температурах $30\text{ }^\circ\text{C}$, $40\text{ }^\circ\text{C}$, $50\text{ }^\circ\text{C}$, $60\text{ }^\circ\text{C}$, $70\text{ }^\circ\text{C}$; б – определение значения кажущейся энергии активации (кДж/моль^{-1}) с помощью уравнения Аррениуса ($\ln r$ в зависимости от $1/T$)

Fig. 9 – Dehydrogenation of HBB in the presence of $Ni_{0,7}Pt_{0,3}$ in a 0.1 mol L^{-1} solution of $NaOH$. (a) Volume of H_2 as a function of time at $30, 40, 50, 60$ and $70\text{ }^\circ\text{C}$. (b) Determination of the apparent activation energy with the help of the Arrhenius equation ($\ln r$ as a function of $1/T$), the energy being given in kJ mol^{-1}

При сравнении значений объема газа за конкретный период времени (например, 10 мин) наблюдается рост каталитической активности с повышением содержания Pt от $0,1$ до $0,3$, а затем ее снижение при значениях $0,5$ и $0,7$. В эксперименте с катализатором $Ni_{0,3}Pt_{0,7}$, оказавшимся наиболее эффективным, форма кривой напоминает вулканический пик.

В эксперименте с $Ni_{0,3}Pt_{0,7}$ (рис. 10) первый кусок кривой соответствует объему газа около 158 мл ; второй – 78 мл , что в сумме дает 236 мл .

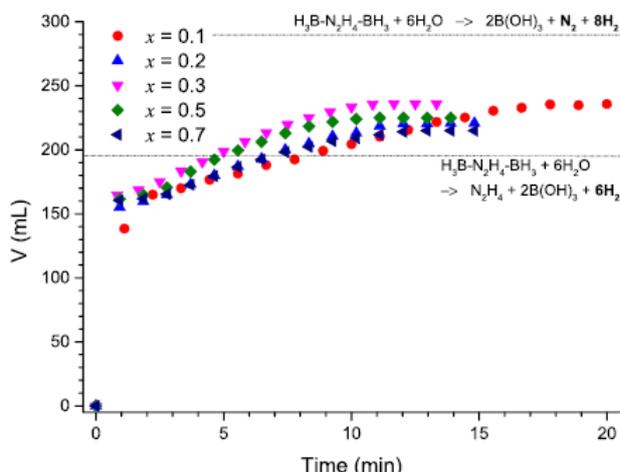


Рис. 10 – Дегидрирование ГББ при $70\text{ }^\circ\text{C}$ в присутствии $Ni_{1-x}Pt_x$, где $x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,7$. Ход процесса выделения H_2 (объем в мл) показан в зависимости от времени. Для ясности, расчетные значения объема H_2 (уравнение (1) и $H_2 + N_2$ (уравнение (3)) изображены пунктиром

Fig. 10 – Dehydrogenation of HBB at $70\text{ }^\circ\text{C}$ in the presence of $Ni_{1-x}Pt_x$ with $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$ and 0.7 . The evolutions of H_2 (V in mL) are shown as a function of time. For clarity, the theoretical volumes of H_2 (Eq. (1)) and $H_2 + N_2$ (Eq. (3)) are shown in dashed lines

Таким образом, в ходе экспериментов было получено около 81% максимального объема $H_2 + N_2$ (290 мл).

3.5. Обсуждение предстоящих задач

Результаты экспериментов с образованными *in situ* катализаторами $Ni_{0,7}Pt_{0,3}$ свидетельствуют о том, что лучших показателей можно достичь при каталитическом дегидрировании ГББ, применяя два различных, но вместе с тем взаимодополняющих метода. Первый относится к катализатору. Лучшей кинетики и конверсии можно достичь подготовкой никель-платиновых катализаторов *ex situ*. Вместо платины можно использовать другие металлы, например, железо, родий, иридий или палладий. Эти условия были соблюдены при дегидрировании водного гидразина [45–48].

Второй метод относится к оптимизации экспериментальных условий. Прежде всего необходимо обеспечить щелочность водного раствора и высокую температуру ($70\text{ }^\circ\text{C}$). Однако условия эксперимента нужно обязательно адаптировать к оптимизированному катализатору. Следует отметить, что применение этих методов к предшественнику ГБ дало удовлетворительные результаты [10, 25, 34, 42].

В проведенных экспериментах катализатор $Ni_{0,7}Pt_{0,3}$, образованный *in situ*, проявил активность при гидролизе молекул BH_3 в составе ГББ, а также при дегидрировании/разложении группы N_2H_4 в ще-

лочной среде при температуре 70 °С. Однако этой активности недостаточно для полной конверсии в 8H_2 и 1N_2 (3). Первым ограничением является то, что, вероятно, молекулы BH_3 гидролизуются не полностью. Объем водорода составляет примерно 80 % расчетного значения. Другими словами, из 6 возможных выделяется лишь 5 молей водорода. В экспериментах с гидролизом БН, АБ и ГБ предполагался полный гидролиз (1) в условиях избытка воды, что дает в результате 6 молей водорода. Как известно, группы NH_3 и N_2H_4 в составе АБ и ГБ не влияют на гидролиз молекул BH_3 , поэтому влияние группы N_2H_4 , входящей в состав ГББ, маловероятно. Таким же маловероятным представляется образование BH_3 -содержащих комплексов, поскольку, например, дибораны довольно чувствительны к влаге [49], а промежуточные соединения (такие как $\text{BH}_3(\text{OH})^-$) обладают непродолжительным ресурсом [29, 30]. Тем не менее результаты ЯМР-спектроскопии дают основания полагать наличие следов пар В–Н. В любом случае причина неполного гидролиза BH_3 до сих пор не выяснена.

Вторым ограничением дегидрирования ГББ является то, что дегидрирование группы N_2H_4 (уравнение (2а)) сопровождается ее разложением (уравнение (2а)). Эта проблема характерна для ГБ [10, 25, 34, 42]. Обе реакции могут протекать в присутствии катализатора, полученного *in situ*. Показатели объема $\text{H}_2 + \text{N}_2$, а также кинетику процесса можно улучшить, используя селективные биметаллические катализаторы [25, 43, 45–48].

Таким образом, результаты экспериментов показали, что соединение ГББ может служить жидким химическим носителем водорода, способным при высокой температуре максимально дегидрироваться в щелочной среде. Однако то, как будет развиваться это направление в ближайшем будущем, зависит от решения поднятых в статье вопросов, два из которых являются первоочередными: 1) необходимо выяснить причину неполного гидролиза молекул BH_3 в составе ГББ с целью выявления максимально эффективных растворов; 2) необходимо провести больше исследований для выявления активных и селективных структур, обеспечивающих полное дегидрирование ГББ (то есть гидролиз BH_3 и дегидрирование N_2H_4) в оптимизированных экспериментальных условиях.

На более поздней стадии могут возникнуть еще две проблемы: кинетика всего процесса должна быть постоянной; необходимо так отрегулировать и оптимизировать условия дегидрирования и используемые вещества, чтобы реакция протекала в условиях окружающей среды или близких к ним условиях.

4. Заключение

Авторами впервые исследован процесс дегидрирования гидразин-бисборана (ГББ) $\text{H}_3\text{B}-\text{N}_2\text{H}_4-\text{BH}_3$ в водном растворе. ГББ проявляет неустойчивость в воде, а входящие в его состав группы BH_3 самопроизвольно дегидрируются. В присутствии анионов

ОН-реакция ускоряется. В экспериментах с очищенной водой и щелочной (0,1 М NaOH) водой значения кажущейся энергии активации составляют, соответственно, 23,3 кДж/моль⁻¹ и 18,7 кДж/моль⁻¹. Таким образом, в отличие от боргидрида натрия NaBH_4 , щелочные растворы нарушают устойчивость ГББ в водном растворе. Вероятно, это можно объяснить образованием неустойчивого соединения $\text{BH}_3(\text{OH})^-$ в результате реакции группы BH_3 с анионом OH^- .

Процесс дегидрирования ГББ можно усовершенствовать и ускорить за счет применения недорогого металлического катализатора, в качестве которого можно использовать биметаллический катализатор, сделанный из никеля и платины. При температуре 30 °С катализатор $\text{Ni}_{0,7}\text{Pt}_{0,3}$, полученный *in situ*, может дегидрировать ГББ путем гидролиза групп BH_3 при высокой кинетике. При температуре 70 °С катализатор также разлагает молекулу N_2H_4 при низкой кинетике. Таким образом, подготовка и оптимизация никель-платинового катализатора *ex situ* позволит добиться лучшей кинетики и конверсии в будущих экспериментах. Тем не менее причины неполного дегидрирования ГББ до сих пор не выяснены. Будущие исследования должны решить две основные задачи: выявить причину этого и найти оптимальные условия для полного дегидрирования.

Таким образом, так как ГББ обладает способностью к максимальному дегидрированию при высокой температуре в щелочной среде, это соединение можно рассматривать в качестве потенциального жидкого химического носителя водорода. По мнению авторов, для дальнейшей плодотворной работы в данном направлении нужно подробнее исследовать свойства биметаллических катализаторов (например, активность, селективность, возможность многократного применения, воспроизводимость), механизмы реакций и экспериментальные условия. Как и в случае с другими соединениями на основе бора, критическим аспектом технической реализации является возможность вторичной переработки побочных продуктов реакции. Кроме того, в будущих исследованиях должно внимание следует уделить возможности восстановления соединения ГББ.

References

- [1] Schlesinger H.I., Brown H.C., Finholt A.E., Gilbreath J.R., Hoekstra H.R., Hyde E.K. Sodium borohydride, its hydrolysis and its use as a reducing agent and in the generation of hydrogen. *J. Am. Chem.Soc.*, 1953;75:215–9.
- [2] Davis R.E., Gottbrath J.A. Boron hydrides. V. Methanolysis of sodium borohydride. *J. Am. Chem.Soc.*, 1962;84:895–8.
- [3] Ren J., Musyoka N.M., Langmi H.W., Mathe M., Liao S. Current research trends and perspectives on materials-based hydrogen storage solutions: a critical review. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017;42:289–311.
- [4] Demirci U.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;40:267–91.

[5] Stock A. Hydrides of boron and silicon. Ithaca: Cornell University; 1933. p. 58.

[6] Schlesinger H.I., Burg A.B. Recent developments in the chemistry of the boron hydrides. *Chem. Rev.*, 1942;31:1–41.

[7] Shore S.G., Parry R.W. The crystalline compound ammoniaborane, H_3NBH_3 . *J. Am. Chem.Soc.*, 1955;77:6084–5.

[8] Rusman N.A.A., Dahari M. A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage applications. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016;41:12108–26.

[9] Emelús H.J., Stone F.G.A. The reaction between diborane and anhydrous hydrazine. *J. Chem.Soc.*, 1951:840–1.

[10] Karahan S., Zahmakıran., Özkar S. Catalytic hydrolysis of hydrazine borane for chemical hydrogen storage: highly efficient and fast hydrogen generation system at room temperature. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011;36:4958–66.

[11] Goubeau V.J., Ricker E. Borinhydrazin und seine pyrolyseprodukte. *Z. Anorg.Allg.Chem.*, 1961;310:123–42.

[12] Hügle T., Kühnel M.F., Lentz D. Hydrazine borane: a promising hydrogen storage material. *J. Am. Chem.Soc.*, 2009;131:7444–6.

[13] Moury R., Moussa G., Demirci U.B., Hannauer J., Bernard S., Petit E., et al. Hydrazine borane: synthesis, characterization, and application prospects in chemical hydrogen storage. *Phys Chem.Chem. Phys.*, 2012;14:1768–77.

[14] Shakespeare W. The tempest. 1611, Act 2, Scene I.

[15] Sun W., Gu Q., Guo Y., Guo Z., Liu H., Yu X. Hydrazine bisborane as a promising material for chemical hydrogen storage. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011;36:13640–4.

[16] Nguyen V.S., Swinnen S., Leszczynski J., Nguyen M.T. Formation and hydrogen release of hydrazine bisborane: transfer vs. attachment of a borane. *Phys. Chem.Chem. Phys.*, 2011;13:6649–56.

[17] Gunderloy F.C., Spielvogel B., Parry R.W. Hydrazine-mono- and ebsborane. *Inorg Synth.*, 1967;9:13–6.

[18] Li L., Tan Y.Z., Tang Z., Xia G., Yuan F., Li Q, et al. Enhanced dehydrogenation of hydrazine bisborane for hydrogen storage. *Mater. Chem. Phys.*, 2014;143:1055–60.

[19] Pylypko S., Petit E., Yot P.G., Salles F., Cretin M., Miele P., et al. Key study on the potential of hydrazine bisborane for solid- and liquid-state chemical hydrogen storage. *Inorg. Chem.*, 2015;54:4574–83.

[20] Sayles D.C. Inventor; the United States of America as represented by the secretary of the army, assignee. Compacted hydrazine bisborane fuel and method of operating gas generators. United States Patent US 3,170,283. 1965 Feb 23.

[21] Coleman J.E. Inventor; Esso research and engineering company, assignee. Stabilized hydrazine bisborane. United States Patent US 3,382,050. 1968 May 7.

[22] Olsen R.N. Inventor; Esso research and engineering company, assignee. Monopropellant in binder matrix. United States Patent US 3,499,289. 1970 Mar 10.

[23] Longwell J.P. Inventor; Esso research and engineering company, assignee. Rocket nozzle cooling. United States Patent US 3,521,452. 1970 July 21.

[24] Grant LR, Flanagan JE. Inventors; the United States of America as represented by the secretary of the army, assignee. Advanced solid reactants for H_2/D_2 generation. United States Patent US 4,381,206. 1983 Apr 26.

[25] Hannauer J., Akdim O., Demirci U.B., Geantet C., Herrmann J.M., Miele P., et al. High-extent dehydrogenation of hydrazine borane $N_2H_4BH_3$ by hydrolysis of BH_3 and decomposition of N_2H_4 . *Energy Environ. Sci.*, 2011;4:3355–8.

[26] Andrieux J., Demirci U.B., Hannauer J., Gervais C., Goutaudier C., Miele P. Spontaneous hydrolysis of sodium borohydride in harsh conditions. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011;36:224–33.

[27] Karkamkar A., Aardahl C., Autrey T. Recent developments on hydrogen release from ammonia borane. *Mater Matters.*, 2007;2:6–9.

[28] Kreevoy M.M., Hutchins J.E.C. H_2BH_3 as an intermediate in tetrahydridoborate hydrolysis. *J. Am. Chem. Soc.*, 1972;94:6371–6.

[29] Mochalov K.N., Khain V.S., Gil'manshin G.G. Kinetic studies on intermediate steps of BH_4 hydrolysis. *Kinet.Katal.*, 1965;6:541–4.

[30] Mochalov K.N., Khain V.S., Gil'manshin G.G. Generalized scheme for the hydrolysis of the borohydride ion and diborane. *DoklAkadNauk*, 1965;162:402–6.

[31] Molina Concha M.B., Chatenet M., Lima F.H.B., Ticianelli E.A. *In situ* Fourier transform infrared spectroscopy and on-line differential electrochemical mass spectrometry study of the NH_3BH_3 oxidation reaction on gold electrodes. *Electrochim. Acta*, 2013;89:607–15.

[32] Olu P.Y., Deschamps F., Caldarella G., Chatenet M., Job N. Investigation of platinum and palladium as potential anodic catalysts for direct borohydride and ammonia borane fuel cells. *J. Power Sources*, 2015;297:492–503.

[33] Kalidindi S.B., Indirani M., Jagirdar B.R. First row transition metal ion-assisted ammonia-borane hydrolysis for hydrogen generation. *Inorg. Chem.*, 2008;47:7424–9.

[34] Hannauer J., Demirci U.B., Geantet C., Herrmann J.M., Miele P. Transition metal-catalyzed dehydrogenation of hydrazine borane $N_2H_4BH_3$ via the hydrolysis of BH_3 and the decomposition of N_2H_4 . *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012;37:10758–67.

[35] Moussa G., Moury R., Demirci U.B., Miele P. Borates in hydrolysis of NH_3BH_3 . *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013;38:7888–95.

[36] Chandra M., Xu Q. A high-performance hydrogen generation system: transition metal-catalyzed dissociation and hydrolysis of ammonia-borane. *J. Power Sources*, 2006;159:190–4.

[37] Hannauer J., Demirci U.B., Geantet C., Herrmann J.M., Miele P. Enhanced hydrogen release by catalyzed hydrolysis of sodium borohydride-ammonia bo-



rane mixtures: a solution- state ^{11}B NMR study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011;13:3809–18.

[38] Janda R., Heller G. IR- and Ramanspektren isotope markierter tetra- und pentaborate. *Spectrochim Acta*, 1982;36A:997–1001.

[39] Jun L., Shuping X., Shiyang G. FT-IR and Raman spectroscopic study of hydrated borates. *Spectrochim Acta*, 1995;51:519–32.

[40] Demirci U.B., Bernard S., Chiriach R., Toche F., Miele P. Hydrogen release by thermolysis of ammonia borane NH_3BH_3 and then hydrolysis of its by-product $[\text{BNH}_x]$. *J. Power Sources*, 2011;196:279–86.

[41] Singh S.K., Xu Q. Bimetallic Ni-Pt nanocatalysts for selective decomposition of hydrazine in aqueous solution to hydrogen at room temperature for chemical hydrogen storage. *Inorg. Chem.*, 2010;49:6148–52.

[42] Zhu Q.L., Zhong D.C., Demirci U.B., Xu Q. Controlled synthesis of ultrafine surfactant-free NiPt nanocatalysts toward efficient and complete hydrogen generation from hydrazine borane at room temperature. *ACS Catal.*, 2014;4:4261–9.

[43] Zahmakıran M., Özkır S. Transition metal nanoparticles in catalysis for the hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia-borane. *Top Catal.*, 2013;56:1171–83.

[44] Patel N., Miotello A. Progress in Co-B related catalyst for hydrogen production by hydrolysis of boronhydrides: a review and the perspectives to substitute noble metals. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2015;40:1429–64.

[45] Gao W., Li C., Wu M., He S., Wei M., Evans D.G., et al. Supported nickel-iron nanocomposites as a bifunctional catalyst towards hydrogen generation from $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. *Green Chem.*, 2014;16:1560–8.

[46] Singh S.K., Xu Q. Complete conversion of hydrous hydrazine to hydrogen at room temperature for chemical hydrogen storage. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009;131:18032–3.

[47] Singh S.K., Xu Q. Bimetallic nickel-iridium nanocatalysts for hydrogen generation by decomposition of hydrous hydrazine. *Chem. Commun.*, 2010;46:6545–7.

[48] Singh S.K., Izuka Y., Xu Q. Nickel-palladium nanoparticle catalyzed hydrogen generation from hydrous hydrazine for chemical hydrogen storage. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011;36:11794–801.

[49] Schlesinger H.I., Burg A.B. Hydrides of boron. I. An efficient new method of preparing diborane; new reactions for preparing bromo-diborane and the stabler penta-borane, B_5H_9 . *J. Am. Chem. Soc.*, 1931;53:4321–32.



Dear Colleagues,

On behalf of the Organizing Committee, we are pleased to invite you to take part in the “International Conference on Nanomaterials, Nanofabrication and Nanocharacterization (NANOMACH)” which will be held on April 23-29, 2020 in the stunning Convention Centre of one of the largest international resort in Turkey right in the heart of Blue Lagoon (Oludeniz) area.

NANOMACH is traditional annual congress for scientists and expected to collect a wide audience of participants and listeners. We are planning an outstanding scientific program led by world-renowned invited speakers, that will not only be a platform to showcase exciting new developments in nanotechnology, but will also reveal the transformational role of nanotechnology in supporting a range of physical and life sciences. We hope that the scientific program, including a wide array of topics will live to your expectations, and that participation in the congress will offer you an opportunity to meet up with your colleagues, friends and renowned specialists from all over the world.

We look forward to seeing you in Fethiye.

Organizing Committee

<http://www.nanomach.org/Pages/topics>

