

УДК 661.961

СОЕДИНЕНИЕ АММИАК-БОРАНА С НИКЕЛЕМ В КАЧЕСТВЕ УНИВЕРСАЛЬНОГО ТВЕРДОТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ПУТЕМ ГИДРОЛИЗА*

К. Лаи¹, К.-Ф. Агей-Зинсу¹, У.Б. Демирчи²

¹Лаборатория MERLin, Институт химических технологий, Университет Нового Южного Уэльса
Сидней, NSW 2052, Австралия
e-mail: f.aguey@unsw.edu.au

²Европейский Институт Мембран IEM
UMR 5635, Университет Монпелье, Франция
e-mail: umit.demirci@umontpellier.fr

doi: 10.15518/isjaee.2019.28-33.036-048

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

В статье рассматривалась возможность использования аммиак-борана NH_3BH_3 (АБ) в соединении с никелем (Ni) в качестве универсального твердотельного материала для производства H_2 путем гидролиза при температуре 20–50 °С. Предложенный авторами метод (Ni/АБ) имеет дело с наночастицами АБ внутри матрицы Ni. При контакте с водой структура Ni/АБ легко гидролизует и освобождает H_2 с частотой преобразования 13,8 моль(H_2) моль⁻¹_{Ni}/мин⁻¹ при 43,3 °С. Установлено, что кажущаяся энергия активации в температурном диапазоне 23,5–50,4 °С невысока и составляет $19,5 \pm 4,1$ кДж/моль⁻¹. Результаты проведенных экспериментов свидетельствуют о том, что матрица Ni, содержащая АБ, может выступать в роли эффективного катализатора. Помимо каталитических характеристик, в статье впервые описано успешное применение универсальных твердотельных структур при гидролизе АБ, что открывает уникальные возможности для развития одноразовых катализаторов.

Ключевые слова: аммиак-боран; химическое хранение водорода; производство водорода; гидролиз; наноразмерный; никель.

NANOSIZING AMMONIA BORANE WITH NICKEL – AN ALL-SOLID AND ALL-IN-ONE APPROACH FOR H_2 GENERATION BY HYDROLYSIS

Qiwen Lai^a, Kondo-Francois Aguey-Zinsou^a, Umit B. Demirci^b

^aMERLin, School of Chemical Engineering, The University of New South Wales
Sydney, NSW 2052, Australia
e-mail: f.aguey@unsw.edu.au,

^bIEM, Univ Montpellier
CNRS, ENSCM, Montpellier, France
e-mail: umit.demirci@umontpellier.fr

doi: 10.15518/isjaee.2019.28-33.036-048

Referred 15 March 2019 Received in revised form 21 May 2019 Accepted 9 August 2019

*Лаи К., Агей-Зинсу К.-Ф., Демирчи У.Б. Соединение аммиак-борана с никелем в качестве универсального твердотельного материала для получения водорода путем гидролиза // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAE), 2019;28-33:36-48.

Ранее публиковалась: International Journal of Hydrogen Energy, 2018;43:14498-14506.
0360-3199/© 2018 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Ammonia borane NH_3BH_3 (AB) and nickel (Ni) have been considered together as an all-solid and all-in-one material for H_2 generation by hydrolysis at 20–50 °C. Our novel approach, denoted Ni/AB, consists of AB nanoparticles within a Ni matrix. Upon contact with water, Ni/AB readily hydrolyzes and liberates H_2 with a turnover frequency of $13.8 \text{ mol}(\text{H}_2) \text{ моль}_{\text{Ni}}^{-1} \text{ min}^{-1}$ at 43.3 °C. The apparent activation energy, determined over the temperature range 23.5–50.4 °C, is low, with $19.5 \pm 4.1 \text{ kJ mol}^{-1}$. These results imply that such a Ni matrix embedding AB acts as an effective catalyst. Beyond the catalytic performance, this is the first report of the successful utilization of an all-solid and all-in-one approach for the hydrolysis of AB, and the work brings unique perspectives for one-shot catalytic systems.

Keywords: ammonia borane; chemical H storage; hydrogen generation; hydrolysis; nanosizing; nickel.



Кивен Лау
Qiwen Lai

Сведения об авторе: д-р хим. наук, научный сотрудник Университета Нового Южного Уэльса, Сидней, Австралия.

Образование: Университет Нового Южного Уэльса со степенью в области химического машиностроения (2014 г.), д-р наук в области химического машиностроения (2018 г.).

Награды: докторская стипендия JSPS для зарубежных исследователей.

Опыт работы: научный сотрудник JSPS в отделе электрохимической конверсии энергии WPI-I2CNER, лаборатория Мацумото, Университет Кюсю, Фукуока, Япония; постдокторант Нанолaborатория материаловедения и энергетики, Университет Нового Южного Уэльса, Сидней, Австралия.

Область научных интересов: хранение водорода в виде сложных гидридов в наноразмерных масштабах; низкотемпературный электролиз воды и топливные элементы.

Публикации: 14 в высокорейтинговых журналах, таких как ChemSusChem, Energy Storage Materials, International Journal of Hydrogen Energy.

Information about the author: Ph.D. in Chemical Engineering, Postdoctoral research fellow at University of New South Wales, Sydney, Australia.

Education: the University of New South Wales with degrees in Chemical Engineering, 2014; Ph.D. in Chemical Engineering, 2018.

Awards: recipient of JSPS Postdoctoral Fellowship for Overseas Researchers.

Experience: JSPS postdoctoral research fellow in WPI-I2CNER Electrochemical Energy Conversion Division, Matsumoto Laboratory, Kyushu University, Fukuoka, Japan; postdoctoral research fellow in Material Energy Research in nanoscale Laboratory, University of New South Wales, Sydney, Australia.

Research interests: hydrogen storage with complex hydrides in nanoscales; low temperature water electrolysis and fuel cell.

Publications: 14 publication in high ranking journals, such as ChemSusChem, Energy Storage Materials, International Journal of Hydrogen Energy.



Кондо-Франсуа
Агей-Зинсу
Kondo-Francois
Aguey-Zinsou

Сведения об авторе: д-р хим. наук, профессор, директор Австралийской ассоциации водородной энергетики, вице-президент Австралийско-французской ассоциации исследований и инноваций, а также соучредитель и технический директор H2Store.

Образование: Университет Бордо I, Университет Прованса, Университет Дени Дидро, Университет Пьера и Марии Кюри: физика (1995 г.), физическая химия (1996 г.), материаловедение (1997 г.), д-р наук в области гетерогенного катализа (2000 г.).

Награды: несколько международных и национальных наград, в том числе Австралийский инженер-новатор в 2018 г.

Опыт работы: Университет Нового Южного Уэльса, Сидней, инженерный факультет; Школа химического машиностроения, профессор (с 2018 г. по настоящее время); заместитель руководителя школы исследований (2016 г. по настоящее время); содиректор совместной австралийско-французской лаборатории IRN-FACES, специализирующейся на водородных технологиях и батареях (с 2019 г.).

Область научных интересов: водородные технологии, включая хранение, электролизеры, топливные элементы и катализ.

Публикации: более 150.

Information about the author: PhD in Catalysis, Professor, Director of the Australian Association for Hydrogen Energy, Vice-President of the Australian French Association for Research and Innovation, and Co-founder and CTO of H2Store.

Education: The University of Bordeaux I, University of Provence, University of Denis Diderot, University Pierre et Marie Cur: with degrees in Physics, 1995; Physical Chemistry, 1996; Materials science, 1997; Ph.D. Heterogeneous Catalysis, 2000.

Awards: recipient of several international and national awards including 2018s' Australia's Most Innovative Engineer.

Experience: University of New South Wales, Sydney, Engineering Faculty, School of Chemical Engineering, Professor, 2018 – present; Deputy Head of School Research, 2016 – present; Co-Director of the Australia-French joint lab IRN-FACES focusing on hydrogen technologies and batteries, 2019 – current.

Research interests: hydrogen technologies including storage, electrolysers, fuel cells, and catalysis.

Publications: more than 150.





Умит Б. Демирчи
Umit B. Demirci

Сведения об авторе: д-р физ.-хим. наук., профессор, 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).

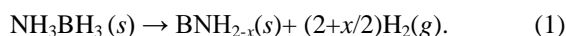
Experience: University of Lyon 1, Faculty of Science, Department of Chemistry, Associate Professor, 2007-2011; University of Montpellier 2, Technical Faculty, Department of Chemistry, Associate Professor, 2011-2015; University of Montpellier, Faculty of Science, Department of Chemistry, Professor, since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

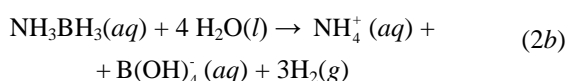
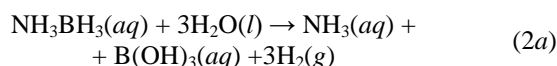
Publications: more than 130.

1. Введение

Аммиак-боран (АБ) NH_3BH_3 играет двоякую роль в области хранения водорода [1]. АБ можно использовать в термолитическом дегидрировании благодаря равному числу протических ($\text{H}^{\delta+}$) и гидридных ($\text{H}^{\delta-}$) водородных соединений, способных вступать в реакцию при температуре выше 100 °С, следуя внутримолекулярным и межмолекулярным процессам [2–4]. Это можно записать в виде глобального уравнения:



Кроме того, АБ можно применять при гидролитическом дегидрировании, так как это соединение обладает способностью к растворимости и хорошей устойчивостью к воде (при $\text{pH} > 7$), а при использовании металлических катализаторов в условиях окислительной среды его гидридные соединения ($\text{H}^{\delta-}$) легко реагируют с протическими ($\text{H}^{\delta+}$) соединениями водорода, содержащегося в воде:



Оба этих метода стали активно изучаться с середины 2000 гг.

Основные усилия в области гидролиза АБ (уравнения 2a, b) были направлены на разработку (высоко)активного металлосодержащего катализатора [7–9], тогда как другие аспекты (например, оптимизация вместимости хранилища, состояние АБ, чистота H_2 , выделение боратов), наоборот, оставлены без внимания [1, 10]. Появилось множество работ, посвященных металлическим катализаторам, в частности, катализаторам на основе кобальта, никеля, меди, рутения, палладия и платины [7–9]. Как правило, катализатор синтезировался отдельно, а перед гидролизом смешивался с АБ. Для достижения высоких значений скорости получения водорода были исследованы катализаторы в виде изолированных наночастиц [11–13], сплавов [16, 17], «ядра-оболочки» [18], боридов [19], нанесенных на различные подложки, такие как графен [14] и металлоорганические каркасные структуры (МОКС) [15], а также на пену или тонкую пленку [20, 21]. Так, например, в работе Ванга и др. [22] опубликован один из лучших результатов использования наночастиц Ni ($2,7 \pm 0,3$ нм), нанесенных на цеолитные имидазолят-ные каркасы ZIF-8. При температуре 25 °С катализатор с удельной площадью поверхности $1\,324,3\text{ м}^2/\text{г}^{-1}$ позволил достичь значения частоты перехода на уровне $85,7\text{ моль}(\text{H}_2)\text{ моль}^{-1}_{\text{cat}}\text{ мин}^{-1}$ в щелочном растворе (0,3М NaOH) АБ (1,215 ммоль в 10 мл). Это свидетельствует о возможности применять недорогие металлы с содержанием никеля в качестве эффективного каталитического элемента при гидролизе АБ.



Точно так же в большинстве экспериментов с гидролизом борогидрида натрия (БН) NaBH_4 ставилась задача изучения катализа [10]. В некоторых из них проведены исследования физического состояния БН [10, 23], то есть способ приведения в контакт БН с катализатором. Наиболее распространенный способ получения водорода путем гидролиза БН – введение водного щелочного раствора БН в твердотельный катализатор [24]. Этот метод применялся также почти исключительно для АБ [7–22]. Альтернативный способ предполагает использование твердотельного БН и катализированного/окисленного водного раствора. В этом случае подойдет водный раствор хлорида кобальта CoCl_2 (предшественник кобальтсодержащего катализатора, полученного *in situ*) [25] или соляная кислота (источник протонов) [26]. Третий способ предполагает применение катализированного БН в твердом состоянии, который представляет собой смесь БН и, например, наночастиц кобальта [27]. Этот способ имеет ряд привлекательных особенностей: он позволяет максимально повысить гравиметрическую емкость хранения водорода для пары БН– H_2O , а также не допускает деактивации

катализатора (например, при одноразовом использовании) [23]. Насколько нам известно, твердотельные катализаторы на основе АБ в научной литературе еще не рассматривались, поэтому внимание в данной статье сфокусировано на них.

В предыдущей статье сообщалось об успешном синтезе тесно связанных наночастиц никеля и АБ (Ni/АБ, рис. 1) [28]. Размеры частиц наноразмерного АБ (в виде белого порошка) колебались в пределах от 20 нм до 160 нм (размер кристалла 42 ± 2 нм), а наночастицы Ni были еще меньше ($1 \div 7$ нм). Полученный твердый материал Ni/АБ серого цвета исследовался на предмет термолитического дегидрирования и частично обратимого хранения водорода. Как отмечалось выше, никель оказывает каталитическое воздействие на процесс гидролиза АБ, следовательно, твердотельное соединение Ni/АБ подходит для гидролитического дегидрирования. В данной статье авторы впервые исследуют материал Ni/АБ и использование тесно связанных каталитических частиц Ni и АБ (Ni/АБ) в качестве универсального твердотельного материала для получения водорода путем гидролиза.



Список обозначений	
<u>Аббревиатуры</u>	
АБ, АВ	Аммиак-боран, NH_3BH_3
АЭС-ИСП	Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой
БН	Борогидрид натрия, NaBH_4
ГПБ	Герметичный перчаточный бокс
ГПВ	Гравиметрическая плотность водорода, %масс.
ИК	Инфракрасный
ИСП-ОЭС	Оптически-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой
МОКС	Металлоорганическая каркасная структура
ПЭМ	Просвечивающая электронная микроскопия
РПД	Рентгеновская порошковая дифрактометрия
РФЭС	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
ЭДРС	Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
ЭС	Энергия связи
ЯМР	Ядерный магнитный резонанс

2. Эксперимент

Ранее уже сообщалось об инкапсуляции наночастиц АВ в матрицу Ni [28]. Эксперименты проводились в герметичном перчаточном боксе (ГПБ), наполненном аргоном (пр-во LCC Technology Solutions Inc.; $\text{O}_2 < 1$ ppm и $\text{H}_2\text{O} < 1$ ppm). На первом этапе наночастицы АБ синтезировались методом анти-преципитации [29, 30]. В большинстве случаев, раствор АБ (NH_3BH_3 97 %; пр-во Sigma-Aldrich) (515 мг в 2,5 мл безводного тетрагидрофурана марки HPLC пр-ва FisherScientific) при температуре 45 °C добавлялся по каплям в 5 мл безводного циклогексана (HPLC; Fisher Scientific) из олеиновой кислоты

(0,025 мл; 99 %; Sigma-Aldrich), поддерживаемого при 15 °C. Смесь выдерживалась в течение 2 ч при температуре 15 °C с частотой вращения 500 об/мин, в результате чего образовывался белый осадок, который восстанавливался центрифугой, дважды промывался циклогексаном и в течение 24 ч сушился под вакуумом (рис. 1а). На втором этапе вместе с наночастицами Ni загружался наноразмерный АБ. Для этого 100 мг измельченных наночастиц АБ в течение 3-х суток смешивалось с 45 мг безводного хлорида никеля (NiCl_2 ; пр-во Ajax Finechem) с частотой вращения 250 об/мин, что привело к образованию серого твердого вещества Ni/АБ (рис. 1а).



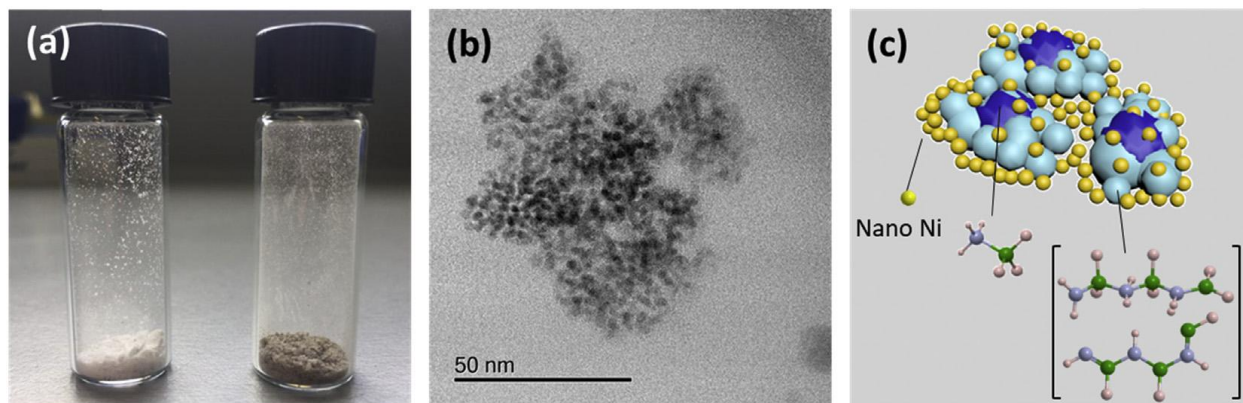


Рис. 1 – а – Снимки наночастиц АБ (белый образец слева) и Ni/АБ (серый образец справа); б – изображение Ni/АБ на ПЭМ; с – схематическое представление нано-доменов Ni/АБ (кристаллические нано-домены АБ, встроенные в матрицу олигомерных структур $[BH_xNH_x]_y$, и изолированные металлические наночастицы Ni)

Fig. 1 – (a) Photograph of the AB nanoparticles (white sample at left) and of Ni/AB (grey sample at right). (b) TEM image of Ni/AB. (c) Schematic representation of Ni/AB (crystalline AB nano-domains embedded within a matrix of oligomeric $[BH_xNH_x]_y$ species and isolated metallic Ni nanoparticles)



Эксперименты по выделению водорода проводились на установке собственного производства с помощью метода перевернутой пробирки. В экспериментальную установку входит трубка Шленка, используемая в качестве реактора, помещенного в термостатированной ванне, ловушка, наполненная водным раствором HCl (0,1 M), для улавливания аммиака NH₃, и перевернутая пробирка, наполненная водой, окрашенной в синий цвет. В ГПБ 35 мг Ni/АБ (MBraunM200B; O₂ < 1 ppm, H₂O < 1 ppm) переносилось в реактор. Выделение водорода началось с добавлением 1 мл воды (подготовленной в Millipore-Milli-Q с удельным сопротивлением >18 Ом·см). Процесс выделения записывался на видео, после чего запись тщательно изучалась, и составлялся график зависимости объема H₂ от времени. Значения скорости выделения водорода, выраженные в мл(H₂)/мин⁻¹ или мл(H₂)г_{Ni}⁻¹/мин⁻¹, рассчитывались путем линеаризации кривых выделения H₂ в диапазоне конверсии от 0 % до 50 %. Для сравнения с данными по никелевым катализаторам, опубликованным ранее в научной литературе, была рассчитана также частота преобразования (моль(H₂) моль⁻¹_{Ni}/мин⁻¹).

Отработанное жидкое топливо, восстановленное после гидролиза, изучалось с помощью ЯМР-спектроскопии (ЯМР-спектрометр (¹¹B) Bruker-AVANCE-300 с измерительной головкой BBO10; 96,29 мгц; 30 °C; D₂O в капилляре; с диаметром трубки ЯМР 10 мм) и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП PerkinElmerOPTIMA 7300). После экстракции водой (в течение 1 недели при температуре 60 °C) полученное твердотельное вещество изучалось на порошковом дифрактометре Bruker D5005 (CuKα-излучение λ = 1,5406 Å). Нерастворимый остаток (состоящий в основном из Ni) отделялся от отработанного жидкого топлива центрифугой (5 мин; 18 000 об/мин), высу-

шивался в течение ночи при температуре 80 °C и изучался вместе со свежеприготовленным Ni/АБ. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДРС) осуществлялись при помощи автоэмиссионной (полевой) пушки Philips CM200 ПЭМ, питающейся от 200 кВ. Для проведения этих анализов вещества диспергировали в циклогексане, подвергали воздействию ультразвука, опрокидывали на углеродистую медную сетку и высушивали в ГПБ, наполненном аргоном. Перемещение под микроскоп производилось предельно быстро, чтобы свести к минимуму воздействие воздуха. Никельсодержащий остаток изучался на порошковом дифрактометре (PANalyticalX'pertMultipurpose; CuKα-излучение λ = 1,5406 Å). Твердотельный материал защищался от окисления воздухом с помощью каптоновой фольги. Инфракрасная спектроскопия проводилась на Фурье-ИК-спектрометре Bruker Vertex 70V, укомплектованном оборудованием PrayingMantis™ для ИК-Фурье-спектроскопии диффузно рассеянного излучения. Материалы загружались в воздушнонепроницаемую камеру в ГПБ, установленную на PrayingMantis™. Спектры в разрешении 1см⁻¹ получали с помощью детектора на основе теллурида кадмия-ртути (МСТ). Химические свойства поверхности наночастиц определяли с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС-спектрометр Thermo Scientific ESCALAB 250Xi пр-ва Великобритании с базовым давлением ниже 2 · 10⁻⁶ Па). Образцы гранул подготавливали внутри наполненного аргоном ГПБ и, чтобы свести к минимуму воздействие воздуха, быстро перемещали в спектрометр. Спектры РФЭС собирались с помощью монохроматического источника рентгеновского излучения AlKα (1486,7 кВ), запитанного на 150 Вт. Сканирование осуществлялось при значении энергии электронов 100 эВ с шагом в 1 эВ. Подробные снимки удалось получить при 20 эВ



с шагом 0,1 эВ. Данные анализировались в программе Advantage.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Эксперименты по гидролизу

В предыдущей работе [28] авторами проведены исследования Ni/АБ на предмет термолитического дегидрирования. Материал состоял из кристаллических (тетрагональная фаза) нано-доменов АБ (20 ± 160 нм; кристаллиты 42 ± 2 нм) встроенных в матрицу олигомерных $[\text{BH}_x\text{NH}_x]_y$ структур ($x < 2$; y – длина цепи) и изолированных металлических (кубических $Fm\bar{3}m$) наночастиц Ni ($1 \div 7$ нм) (рис. 1с). В настоящей работе эксперименты по гидролизу проводились с использованием 35 мг Ni/АБ, состоящего из 24,1 мг АБ и 10,9 мг NiCl_2 (4,9 мг Ni). Весовое соотношение АБ/Ni составило 4,9, молярная концентрация – 9,4. Реакция протекала с избытком воды с молярной концентрацией $\text{H}_2\text{O}/\text{АБ}$ 71. Исходя из уравнений (2а) и (2б) и предполагая полную конверсию 24,1 мг АБ, расчетный объем выделяемого водорода должен составлять 56 мл.

На рис. 2а изображена кривая выделения H_2 из Ni/АБ при температуре 23,5 °С. В нашем эксперименте реакция началась немедленно, без индукционного периода, в течение которого активировались бы каталитические участки. Таким образом, можно утверждать, что до реакции гидролиза каталитические участки Ni/АБ пребывают в каталитически активной форме. Согласно данным [11], в эксперименте по гидролизу, длившемся около 10 мин, самое короткое время индукции монодисперсных наночастиц Ni составило 2 мин, увеличиваясь с уменьшением концентрации АБ. Самый большой период индукции – почти 10 мин – наблюдался в эксперименте с углеродосодержащими наночастицами Ni [31], длящемся менее 28 мин. Анализ углеродосодержащих наночастиц Ni методом РФЭС показал присутствие структур Ni(III) с низкой каталитической активностью ($0,5 \text{ мл}(\text{H}_2) \text{ мин}^{-1}$). В течение индукционного периода эти структуры восстановились в активную форму, что привело к улучшению каталитической активности ($2,7 \text{ мл}(\text{H}_2) \text{ мин}^{-1}$). В эксперименте с наноструктурированным Ni_2P [32] индукционный период оказался короче (менее 30 с). Природа такого улучшения до конца не объяснена.

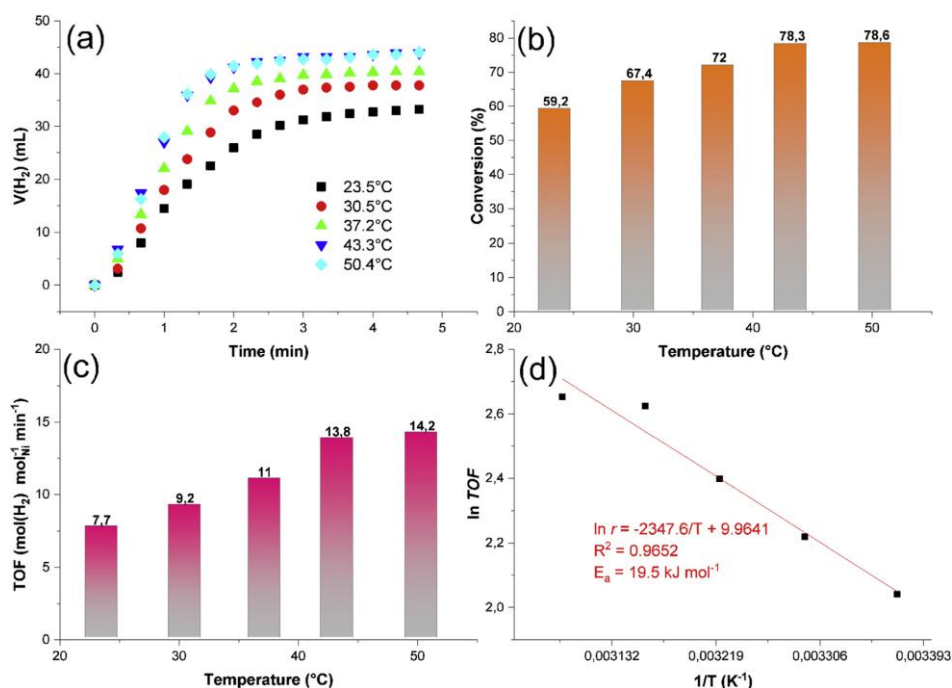


Рис. 2 – а – Кривые выделения H_2 при гидролизе Ni/АБ (35 мг + 1 мл H_2O) при различных температурах; б – изменение температуры конверсии (процентное соотношение полученного H_2 к расчетному объему 56 мл); в – изменение температуры частоты преобразования ($\text{моль}(\text{H}_2) \cdot \text{моль}^{-1}_{\text{Ni}} / \text{мин}^{-1}$); д) определение кажущейся энергии активации E_a (кДж/моль^{-1}) – линейное изменение неперовых логарифмов частот преобразования в зависимости от обратного хода температуры (K^{-1})

Fig. 2 – (a) H_2 evolution curves for the hydrolysis of Ni/АБ (35 mg + 1 mL H_2O) at different temperatures. (b) Temperature evolution of the conversion (percentage of released H_2 in relation to the theoretical volume of 56 mL). (c) Temperature evolution of the turnover frequency (TOF) in $\text{mol}(\text{H}_2) \text{ mol}^{-1}_{\text{Ni}} \text{ min}^{-1}$. (d) Determination of the apparent activation energy (E_a in kJ mol^{-1}): linear evolution of the Napierian logarithms of the turnover frequencies as a function of the reverse of the temperature (in K^{-1})

Кривую выделения H_2 при 23,5 °С (рис. 2а) можно разделить на две части. Первая – быстрая,

где 50 % ожидаемого теоретического объема H_2 выделилось менее чем за 140 с, что соответствует

скорости получения водорода $15,4 \text{ мл}(\text{H}_2)/\text{мин}^{-1}$, или $3 \text{ 143 мл}(\text{H}_2) \text{ г}_{\text{Ni}}^{-1}/\text{мин}^{-1}$ и эквивалентно частоте преобразования $7,7 \text{ моль}(\text{H}_2) \text{ моль}_{\text{Ni}}^{-1}/\text{мин}^{-1}$. Вторая часть кривой демонстрирует значительно меньшую кинетику ($\sim 1 \text{ мл}(\text{H}_2)/\text{мин}^{-1}$), предполагая гидролиз остаточных связей В–Н. В проведенном эксперименте за 7 мин выделено 34,6 мл водорода, что соответствует 59,2 % ожидаемого теоретического объема H_2 . Отработанное топливо (выделенное из нерастворимой фракции прореагировавшего Ni/АБ) восстанавливалось для ЯМР($^{11}\text{В}$)-спектроскопии (рис. 3). Соответствующий спектр характеризовался одним сигналом с центром на 11,5 ppm, приписываемым $\text{В}(\text{OH})_3$ (уравнения 2а и 2b). [6]. Другого сигнала, указывающего на отсутствие непрореагировавших структур ВН_x , не было.

По сравнению с рассмотренными ранее никельсодержащими катализаторами, структура Ni/АБ обладает промежуточной каталитической активностью. Наночастицы Ni, нанесенные на различные углеродсодержащие подложки, характеризовались более высокой, низкой или равной частотой преобразования (напр. $2 \text{ моль}(\text{H}_2) \text{ моль}_{\text{Ni}}^{-1}/\text{мин}^{-1}$, $8,8 \text{ моль}(\text{H}_2) \text{ моль}_{\text{Ni}}^{-1}/\text{мин}^{-1}$ и $41,7 \text{ моль}(\text{H}_2) \text{ моль}_{\text{Ni}}^{-1}/\text{мин}^{-1}$) [11, 31, 33]. То же самое наблюдается в эксперименте с изолированными наночастицами Ni. Например, Умегаки и др. разработали аморфный никелевый катализатор, который можно получить восстановлением структур Ni(II) в водном растворе $\text{NaBH}_4/\text{NH}_3\text{BH}_3$ в присутствии L-аргинина [34]. Лучшее значение частоты преобразования на уровне $2 \text{ моль}(\text{H}_2) \text{ моль}_{\text{Ni}}^{-1}/\text{мин}^{-1}$ оказалось в 3,8 раз меньше значения, полученного для структуры Ni/АБ. В работе Пенга и др. представлены результаты исследования наноструктурированного композита Ni_2P (средний размер 12 нм), способного катализировать гидролиз АБ с частотой преобразования чуть выше $40 \text{ моль}(\text{H}_2) \text{ моль}_{\text{Ni}}^{-1}/\text{мин}^{-1}$ [32]. Таким образом, первые рабочие характеристики, полученные для новой структуры наподобие Ni/АБ, можно считать положительными.

Эксперименты по гидролизу проводились при более высоких температурах (см. рис. 2а). С повышением температуры объем выделяемого водорода увеличился, а значение полной конверсии выросло с 59,2 % при $23,5 \text{ }^\circ\text{C}$ до 78,6 % при $50,4 \text{ }^\circ\text{C}$ (см. рис. 2b). Кроме того, температура благоприятно влияет на скорость выделения водорода (рис. 2c). Например, при температуре $43,3 \text{ }^\circ\text{C}$ ее значение составило $5 \text{ 653 мл}(\text{H}_2) \text{ г}_{\text{Ni}}^{-1}/\text{мин}^{-1}$, что соответствует частоте преобразования $13,8 \text{ моль}(\text{H}_2) \text{ моль}_{\text{Ni}}^{-1}/\text{мин}^{-1}$. Затем с помощью значений скоростей выделения H_2 определяли кажущуюся энергию активации. Исходя из уравнения Аррениуса, составлялись неперевы логарифмы частот преобразования относительно обратного хода температуры (рис. 2d), и получено значение кажущейся энергии активации, которое состави-

ло $19,5 \pm 4,1 \text{ кДж/моль}^{-1}$. Оно примерно сопоставимо со значением, полученным для наночастиц Ni на углеродсодержащей подложке ($28 \pm 4 \text{ кДж/моль}^{-1}$ в диапазоне температур от $25 \text{ }^\circ\text{C}$ до $40 \text{ }^\circ\text{C}$) [11], но значительно ниже большинства полученных до сих пор значений активации энергии: например, $31,6 \text{ кДж/моль}^{-1}$ для наночастиц Ni на углеродсодержащей подложке ($25 \div 55 \text{ }^\circ\text{C}$) [31]; $44,6 \text{ кДж/моль}^{-1}$ для наноструктурированного композита Ni_2P ($0 \div 50 \text{ }^\circ\text{C}$) [32]; $46,3 \text{ кДж/моль}^{-1}$ для Ni_3V на углеродсодержащей подложке ($25 \div 55 \text{ }^\circ\text{C}$) [35]; $51,5 \text{ кДж/моль}^{-1}$ для нанопористого Ni ($25 \div 40 \text{ }^\circ\text{C}$) [36]. Таким образом, подход, при котором наночастицы Ni тесно связаны с наночастицами АБ, может служить отличной стратегией для снижения активационного барьера реакции гидролиза.

3.2. Исследования после гидролиза

Отработанное топливо отделялось от нерастворимой фракции прореагировавшего Ni/АБ центрифугированием и исследовалось в первую очередь на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой (ИСП-ОЭС). Присутствие никеля было обнаружено при концентрации 77 мг/л^{-1} , соответствующей $\sim 1,6 \text{ вес.}\%$ начального количества Ni. Такое незначительное количество Ni в нерастворимой фракции связано, вероятно, с комплексобразованием катионов Ni(II) (см. ниже результаты РФЭС) с участием (поли)боратных групп, что ведет к образованию никель-борных комплексов, таких как $\text{Ni}(\text{O})_2\text{В}(\text{OH})_2$, $\text{NiВO}_2(\text{OH})_2$ или $\text{NiВ}_3\text{O}_4(\text{OH})_3$ [37].

Исследования на ЯМР $^{11}\text{В}$ -спектрометре показали, что в отработанном топливе нет структур ВН_x (в пределах технических возможностей использованного оборудования), что предполагает полное преобразование в $\text{В}(\text{OH})_3$ в результате гидролиза (рис. 3). Затем, чтобы удалить воду, раствор помещали на 1 неделю в термошкаф, поддерживая температуру на $60 \text{ }^\circ\text{C}$, после чего оставшееся белое твердое вещество изучалось на РФЭС-спектрометре (рис. 4). На диаграмме показаны дифракционные пики, которые можно отнести к $\text{В}(\text{OH})_3$ (HighScore № 00-030-0620), что согласуется с результатами ЯМР-спектроскопии (см. рис. 3). Также наблюдались дифракционные пики, принадлежащие NH_4Cl (HighScore № 01-073-0365), образование которого можно объяснить реакцией между группами NH_3 в составе АБ с Cl, выделяемого при реакции АБ с NiCl_2 в процессе синтеза (см. рис. 1c).

Нерастворимая фракция (далее – использованный Ni/АБ) также изучалась и сравнивалась со свежим Ni/АБ (до гидролиза). Результаты ПЭМ (рис. 5) показали, что значительная эволюция морфологии наночастиц Ni произошла в ходе эксперимента по гидролизу с участием темных агломератов, помещенных в серую матрицу.



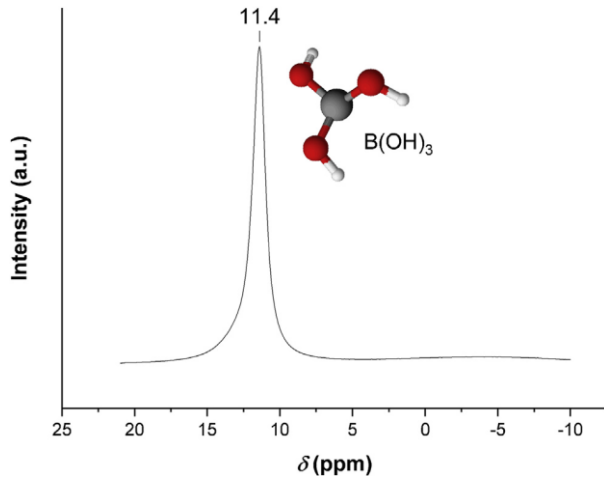


Рис. 3 – ЯМР-спектры (^{11}B) отработанного топлива, восстановленного в процессе гидролиза Ni/AB
Fig. 3 – ^{11}B NMR spectrum of the spent fuel recovered upon the hydrolysis of Ni/AB

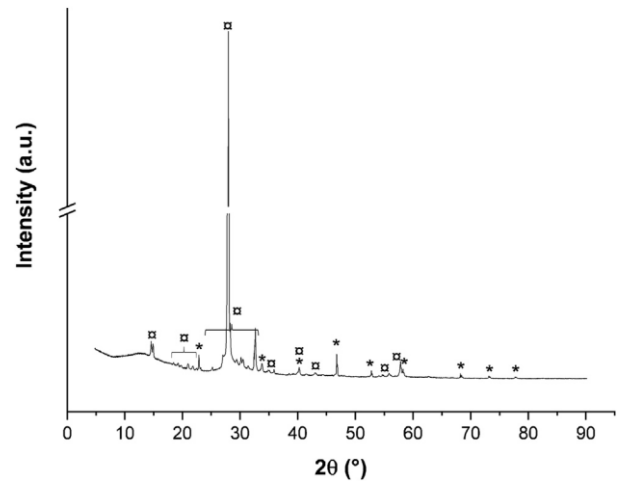


Рис. 4 – РГД снимки отработанного твердого топлива:
 * – пики, приписываемые $\text{B}(\text{OH})_3$
 (№ в HighScore 00-0330-0320); ■ – пики, приписываемые NH_4Cl (№ 01-073-0365)

Fig. 4 – XRD pattern of the solid-state spent fuel. The symbol * shows the peaks attributed to $\text{B}(\text{OH})_3$ (ref. pattern 00-0330-0320) and the symbol ■ shows the peaks attributed to NH_4Cl (ref. pattern 01-073-0365)

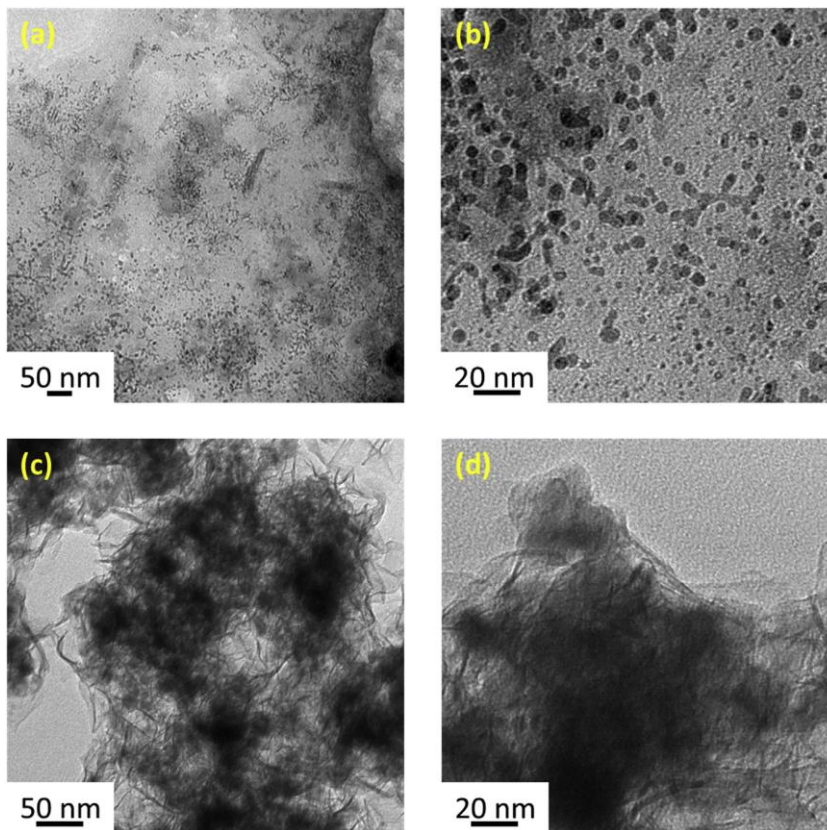


Рис. 5 – Типичные снимки ПЭМ: (a, b) – Ni/AB; (c, d) – использованный Ni/AB
Fig. 5 – Typical TEM images of (a, b) Ni/AB and (c, d) used-Ni/AB

Аналогичные результаты были получены в процессе гидролиза NaNH_4 с участием наночастиц кобальта или никеля [38–40]. Вероятно, темные агломераты представляют собой никельсодержащие агломераты в

виде гидроксида, оксида и борида. Серая матрица напоминает полимерные бораты (сшитые композиты $\text{B}(\text{OH})_3$ и $\text{B}(\text{OH})_4^-$). Присутствие Ni и B в обоих материалах подтвердилось результатами ЭДРС (рис. 6).

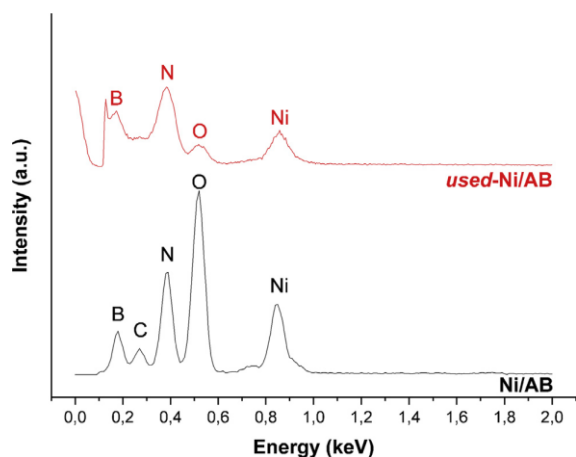


Рис. 6 – Спектры ЭДРС для Ni/AB и использованного Ni/AB
Fig. 6 – EDS spectra of Ni/AB and used-Ni/AB

Использованный Ni/AB исследовался также на ИК-Фурье-спектрометре (рис. 7).

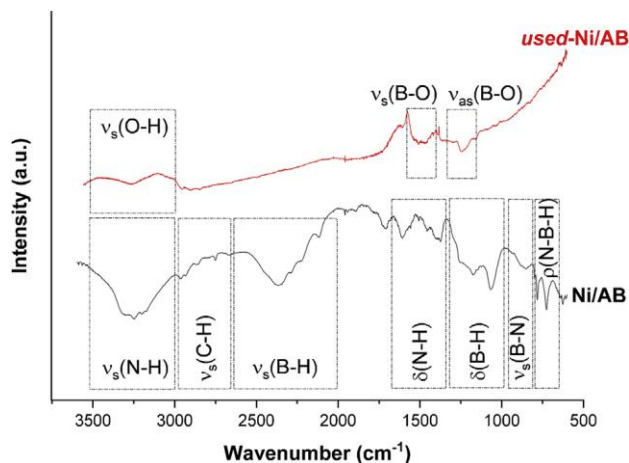


Рис. 7 – ИР-спектры использованного Ni/AB. Для сравнения представлен спектр Ni/AB до гидролиза. Полосам приспаны характеристики: симметричное растяжение пар O–H и N–H при $3\,500 \pm 3\,000\text{ cm}^{-1}$; растяжение C–H при $3\,000 \text{--} 2\,700\text{ cm}^{-1}$; симметричное растяжение B–H при $2\,600 \pm 2\,000\text{ cm}^{-1}$; симметричное растяжение B–O при $1\,450 \text{--} 1\,400\text{ cm}^{-1}$; деформация N–H при $1\,700 \pm 1\,300\text{ cm}^{-1}$; асимметричное растяжение B–O на значении $1\,240\text{ cm}^{-1}$; деформация B–H на $1\,300 \text{--} 1\,000\text{ cm}^{-1}$; симметричное растяжение B–N в интервале $950 \pm 800\text{ cm}^{-1}$; деформация N–B–H при $800 \pm 650\text{ cm}^{-1}$

Fig. 7 – IR spectrum of used-Ni/AB. For comparison, the spectrum of Ni/AB before hydrolysis is shown.

The attributions of the bands are given: e.g. O–H and N–H symmetric stretching at $3500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$; C–H stretching at $3000\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$; B–H symmetric stretching at $2600\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$; B–O symmetric stretching at $1450\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$; N–H deformation at $1700\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$; B–O asymmetric stretching at 1240 cm^{-1} ; B–H deformation at $1300\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$; B–N symmetric stretching at $950\text{--}800\text{ cm}^{-1}$; N–B–H deformation at $800\text{--}650\text{ cm}^{-1}$

Вибрационной полосы B–H (простирающейся до $2\,600 \pm 2\,000\text{ cm}^{-1}$) обнаружено не было, что свидетельствует о полном гидролизе материала. Сигнал на значении $3\,251\text{ cm}^{-1}$ может быть одинаково отнесен к симметричному растяжению как связей O–H, так и связей N–H. В области $1\,450 \pm 1\,400\text{ cm}^{-1}$ наблюдалась

полоса, характерная для симметричного растяжения связей B–O, а на значении $1\,240\text{ cm}^{-1}$ – для их асимметричного растяжения. Таким образом, вполне возможно образование таких побочных продуктов, как $\text{B}(\text{OH})_3$, хотя при этом не исключено присутствие $\text{NH}_4\text{B}(\text{OH})_4$, тетра- и пентаборатов [40, 41].

Дальнейший анализ использованного Ni/AB на порошковом дифрактометре (рис. 8) показал, что материал может считаться преимущественно аморфным, обладающим рядом дифракционных пиков, потенциально соответствующим окисидированному никелю, как например, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, NiO , NiNH_2Cl , а также олеиновой кислоте (используемой при синтезе наночастиц AB), особенно пики в диапазоне между 5°C и 30°C [42].

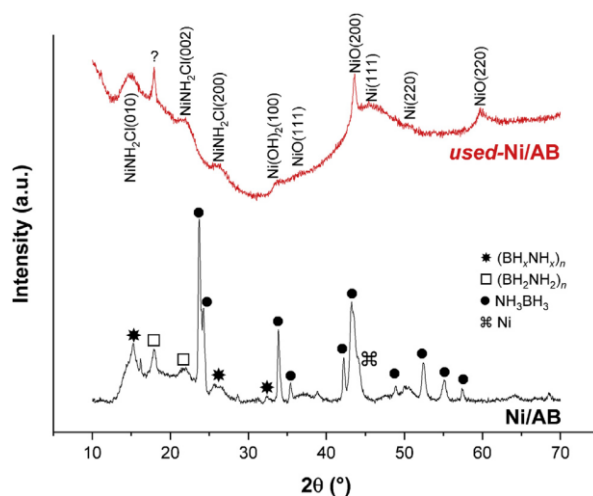


Рис. 8 – Дифрактограммы РГД Ni/AB и использованного Ni/AB. Атрибуция пиков Ni/AB основана на предыдущей работе авторов [28]. Атрибуция использованного Ni/AB носит ориентировочный характер

Fig. 8 – XRD patterns of used-Ni/AB and of Ni/AB.

The attributions of the peaks for Ni/AB are based on our previous work [28]. The attributions that are given for used- Ni/AB are indicative (cf. the text)

Затем определялось химическое состояние использованного Ni/AB, для чего поверхность материала исследовалась на РФЭС-спектрометре (рис. 9), а результаты сравнивались с данными из открытых источников [43].

Энергия связи Ni 2p3/2 (ЭС) характерна для структур Ni(II), отнесенных к $\text{Ni}(\text{OH})_2$. В отличие от Ni/AB, никаких следов Ni^0 обнаружено не было. При $192,5\text{ эВ}$ наблюдался типичный окисидированный бор ($\text{B}(\text{OH})_3$, $\text{B}(\text{OH})_4^-$, B_2O_3), подтвердивший присутствие боратов в использованном Ni/AB. Незначительный сигнал N 1s был замечен при $400,5\text{ эВ}$ и отнесен к соединениям аммония, таким как NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Действительно, рентгеновская порошковая дифрактометрия (РПД) выявила присутствие NH_4Cl в отработанном твердом топливе (рис. 4), в то время как $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ могут образовываться в процессе гидролиза AB.

3.3. Обсуждение

Полученные результаты продемонстрировали эффективность метода смешивания наночастиц АБ ($20 \div 160$ нм) и наночастиц Ni ($1 \div 7$ нм), который позволяет приготовить универсальный твердотельный материал на основе АБ для получения водорода гидролизом при температуре $20 \div 50$ °С. В ходе эксперимента удалось достичь неплохих значений частоты превращения (до $14,2 \text{ моль}(\text{H}_2) \text{ моль}^{-1}_{\text{Ni}}/\text{мин}^{-1}$) и существенного снижения активационного барьера ($19,5 \pm 4,1$).

Исходя из изначального количества АБ, конверсия была ниже 100 %, что объясняется морфологией Ni/AB (см. рис. 1). Как показано на рисунке, наночастицы АБ окружены матрицей олигомеров $[\text{BH}_x\text{NH}_x]_y$, образующихся в процессе синтеза этого композита. По сравнению с количеством H^δ в составе чистого АБ, образование $[\text{BH}_x\text{NH}_x]_y$ в Ni/AB ведет к потере 21,5 % H^δ за счет восстановления изначальной структуры NiCl_2 аммиак-бораном [28]. Поэтому можно предположить, что в АБ и Ni/AB происходит стехиометрия $\text{NH}_2\text{BH}_{2,36}$ (где $2,36 < z < 3$). Другой способ рассчитать количество водорода в Ni/AB – это предположить, что олигомерная матрица $[\text{BH}_x\text{NH}_x]_y$ является полиаминобораном ($x = 2$). В таком случае Ni/AB содержит 36 % структурных единиц NH_3BH_3 и 64 % BH_2NH_2 , что соответствует концентрации водорода на уровне 15,3 вес.%. Однако можно предположить, что в процессе реакции между NiCl_2 и АБ также образуется полииминоборан $[\text{BHNNH}]_y$ ($x = 1$). Следовательно, Ni/AB может состоять из 68 % структурных единиц NH_3BH_3 и 32 % BHNNH . В любом случае, молекулярный состав Ni/AB, действительно, сложнее (например, смесь $[\text{BH}_x\text{NH}_x]_y$ с различными значениями x), чем молекулярный состав чистого АБ.

В отсутствие оптимальных условий (то есть при температуре ниже 40 °С) гидролиз Ni/AB оказался менее успешным. Водород выделялся в основном в первой фазе реакции с конверсией ниже 78 %. Предположительно, гидролизу подверглись не все H^δ в составе Ni/AB. И хотя реакция гидролиза продолжалась, скорость выделения водорода существенно снизилась (как минимум в 15 раз), что можно объяснить морфологией Ni/AB. Поскольку АБ окружен как олигомерами $[\text{BH}_x\text{NH}_x]_y$, так и наночастицами Ni, вполне вероятно, что некоторые АБ попадают в ловушку внутри матрицы Ni, которая также замедляет диффузию воды к ядру Ni/AB и вызывает задержки в растворении и/или в реакции молекул АБ.

Наночастицы Ni в составе Ni/AB катализируют гидролиз связей В–Н. Были определены такие побочные продукты, как $\text{B}(\text{OH})_3$ и NH_4Cl , что соответствует композитам, характерным, как правило, для гидролиза АБ [5–22]. После гидролиза выяснилось, что в матрице боратов возникает процесс окисления (например $\text{Ni}(\text{OH})_2$) и агломерации наночастиц Ni. В отработанном жидком топливе была обнаружена

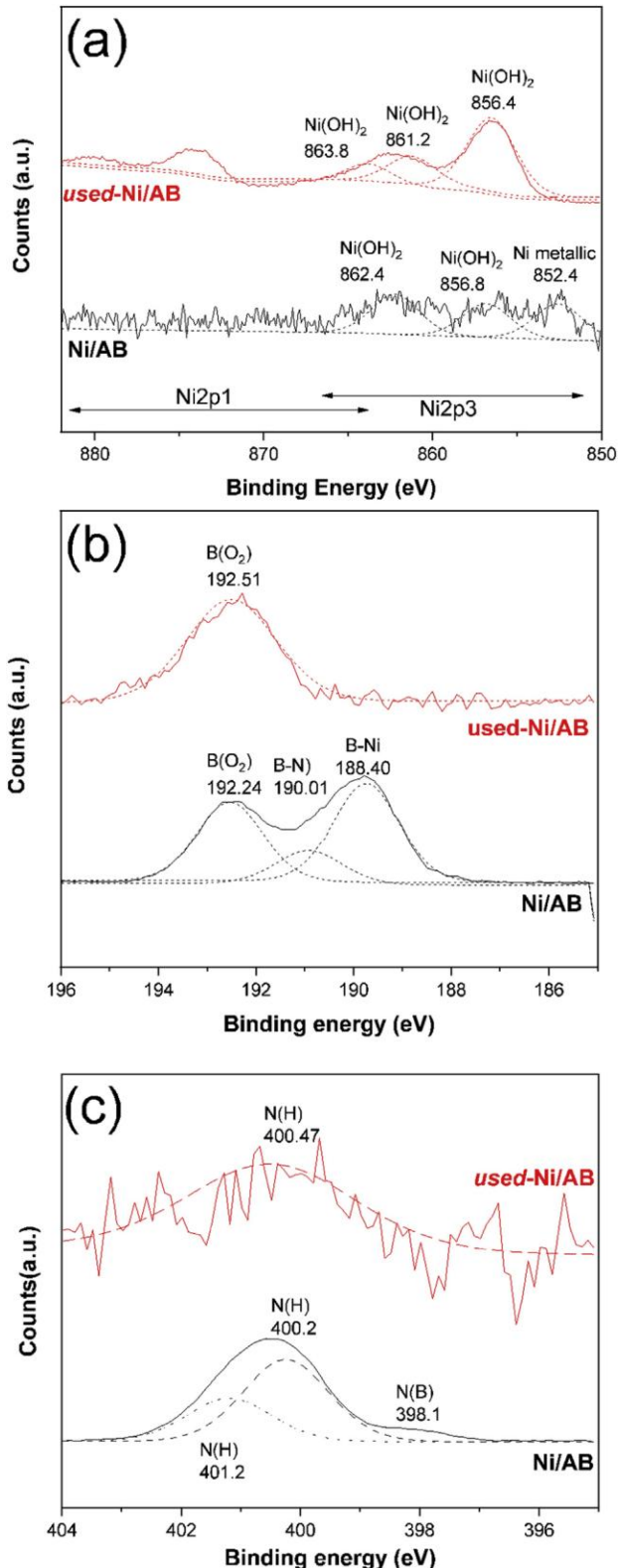


Рис. 9 – РФЭС-спектры использованного Ni/AB: а – Ni 2p; б – В 1s; в – N 1s. Для сравнения, на рисунке представлены спектры Ni/AB до гидролиза. Даны значения ЭС и атрибуты сигналов

Fig. 9 – XPS spectra of used-Ni/AB: (a) Ni 2p; (b) B 1s; (c) N 1s. For comparison, the spectrum of Ni/AB before hydrolysis is shown. The binding energies and the attributions of the signals are given



фракция металла, свидетельствующая о процессе выщелачивания и растворения. В рамках нашей стратегии поведение этого катализатора не вызывает проблем. Ni/АБ рассматривался в качестве универсального материала одноразового использования, что подразумевает процессы восстановления и рециркуляции с целью последующей подготовки новой партии NiCl₂, а затем Ni/АБ. Идея заключается в том, чтобы обеспечить полный цикл утилизации (рис. 10).

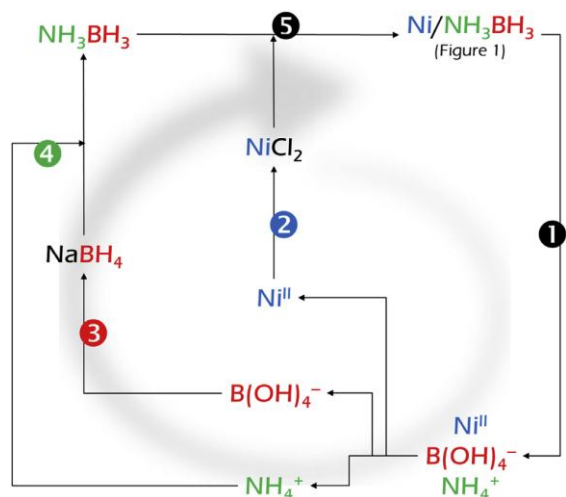


Рис. 10 – Закрытый цикл утилизации гидролитического Ni/АБ при: ① гидролизе Ni/АБ (уравнения 2a и 2b);

- ② рециркуляция NH₄⁺ путем образования аммониевой соли NH₄X и ③ рециркуляция B(OH)₄⁻ путем образования NaBH₄ для ④ синтеза АБ (NaBH₄ + NH₄X → NH₃BH₃ + NaX + H₂); ⑤ приготовления Ni/АБ (как описано в настоящей статье и в [28])

Fig. 10 – Closing the cycle of utilization of hydrolytic Ni/AB: with ① hydrolysis of Ni/AB (Eq. 2(a) and (b)); ② NH₄⁺ recycling via the formation of an ammonium salt NH₄X and ③ B(OH)₄⁻ recycling via the formation of NaBH₄, both for ④ the synthesis of AB (NaBH₄ + NH₄X → NH₃BH₃ + NaX + H₂); ⑤ preparation of Ni/AB as reported herein and in ref. [28]

4. Заключение

Соединение наноразмерного аммиак-борана NH₃BH₃ и никеля (Ni/АБ) проявило себя в качестве эффективного твердотельного материала для производства H₂ путем гидролиза связей В–Н в образце. При контакте Ni/АБ с водой происходит гидролиз и выделение H₂ с высокой скоростью. Тем не менее образец имеет сложный состав: АБ помещен в матрицу олигомеров [BH_xNH_x]_y и наночастиц Ni. Таким образом, реакции нужно проводить при температурах выше 40 °С, чтобы минимизировать ограничения, вызванные медленной диффузией воды к ядру Ni/АБ, и обеспечить тем самым высокую скорость конверсии и получения водорода.

Высокие показатели конверсии (78,3 %) и частоты преобразования (13,8 моль(H₂) моль⁻¹_{Ni}/мин⁻¹) зафиксированы при температуре 43,3 °С, что характе-

ризует наночастицы Ni как неплохие катализаторы в своей области. В ходе экспериментов при температурах 23,5 °С и 50,4 °С кажущаяся энергия активации составила 19,5±4,1 кДж/моль⁻¹. Это ниже большинства значений, опубликованных на сегодняшний день в научной литературе. Если не принимать во внимание избыток воды, то объем водорода, выделенного в результате реакции Ni/АБ с тремя равнозначными объемами воды, позволяет предположить, что гравиметрическая емкость хранения водорода составляет 4,8 вес.%. Дальнейшая оптимизация состава Ni/АБ позволит достичь емкости, близкой к расчетной, которая составляет 6,8 вес.% (уравнения 2a и 2b с весовым соотношением АБ/катализатор, равным 10). Таким образом, использование универсального композита, в котором наночастицы Ni тесно связаны с наночастицами АБ, является эффективным способом проведения гидролиза АБ.

Будущие исследования могут быть направлены на снижение количества никеля, уменьшение размера наночастиц АБ и ограничение образования частично дегидрированных соединений в составе АБ. В долгосрочной перспективе необходимо разработать и оптимизировать процесс восстановления и рециркуляции как побочных продуктов гидролиза, так и каталитического материала.

Благодарности

Исследование проведено при финансовой поддержке в рамках программы грантов Университета Нового Южного Уэльса (UNSW), а также при содействии Управления военно-морских исследований (грант №. ONRG - NICOP - N62909-16-1-2155). Авторы выражают благодарность Аналитическому центру им. Марка Уэйнрайта при Университете Нового Южного Уэльса, Австралия.

Acknowledgments

Financial support by UNSW Internal Research Grant program is gratefully acknowledged as well as the Office of Naval Research (Award No: ONRG - NICOP - N62909-16-1-2155). We appreciate the use of instruments in the Mark Wainwright Analytical Centre at UNSW.

References

- [1] Zhan W.W., Zhu Q.L., Xu Q. Dehydrogenation of ammoniaborane by metal nanoparticles catalysts. *ACS Catal.*, 2016;6:6892–905.
- [2] Zhang Y., Shimoda K., Miyaoka H., Ichikawa T., Kojima Y. Thermal decomposition of alkaline-earth metal hydride and ammonia borane composites. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010;35:12405–9.
- [3] Ahluwalia RK, Peng JK, Hua TQ. Hydrogen release from ammonia borane dissolved in an ionic liquid. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011;35:15689–97.
- [4] Al-Kukhun A., Hwang H.T., Varma A. Mechanistic studies of ammonia borane dehydrogenation. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013;38:169–79.



- [5] Kelly H.C., Marriott V.B. Reexamination of the mechanism of acid-catalyzed amine-borane hydrolysis. The hydrolysis of NH_3BH_3 . *Inorg. Chem.*, 1979;18:2875–8.
- [6] Chandra M., Xu Q. Dissociation and hydrolysis of ammoniaboranewith solid acids and carbon dioxide: an efficient hydrogen generation system. *J. Power Sources*, 2006;159:855–60.
- [7] Jiang H.L., Xu Q. Catalytic hydrolysis of ammonia borane for chemical hydrogen storage. *Catal. Today*, 2011;170:56–63.
- [8] Lu Z.H., Yao Q., Zhang Z., Yang Y., Chen X. Nanocatalysts for hydrogen generation from ammonia borane and hydrazineborane. *J. Nanomater.*, 2014;2014:729029.
- [9] Umegaki T., Xu Q., Kojima Y. Porous materials for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *Materials*, 2015;8:4512–34.
- [10] Lu Z.H., Yao Q., Zhang Z., Yang Y., Chen X. Nanocatalysts for hydrogen generation from ammonia borane and hydrazineborane. *J. Nanomater.*, 2014. 2014:729029(1–11).
- [11] Metin O., Mazumder V., Ozkar S., Sun S. Monodisperse nickel nanoparticles and their catalysis in hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010;132:1468–9.
- [12] Durap F., Caliskan S., Özkaz S., Karakas K., Zahmakiran M. Dihydrogen phosphate stabilized ruthenium(0) nanoparticles: efficient nanocatalyst for the hydrolysis of ammonia-borane at room temperature. *Materials*, 2015;8:4226–38.
- [13] Metin Ö., Duman S., Dinç M., Özkaz S. Oleyamine-stabilized palladium(0) nanoclusters as highly active heterogeneous catalyst for the dehydrogenation of ammonia borane. *J. Phys. Chem. C*, 2011;115:10736–43.
- [14] Cao N., Su J., Luo W., Cheng G. Graphene supported Ru@Co core-shell nanoparticles as efficient catalysts for hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane and methylamine borane. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014;43:47–51.
- [15] Aijaz A., Karkamkar A., Choi YJ, Tsumori N, Ronnebro E, Autrey T, et al. Immobilizing highly catalytically active Pt nanoparticles inside the pores of metal-organic framework: a double solvents approach. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012;134:13926–9.
- [16] Rakap M., Abay B., Tunç N. Hydrolysis of ammonia borane and hydrazine borane by poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)-stabilized CoPd nanoparticles for chemical hydrogen storage. *Turk J. Chem.*, 2017;41:221–32.
- [17] Dhanda R, Kidwai M. Graphene supported RuNi alloy nanoparticles as highly efficient and durable catalyst for hydrolytic dehydrogenation-hydrogenation reactions. *Chem. Select.*, 2017;2:335–41.
- [18] Kalidindi S.B., Sanyal U., Jagirdar B.R. Nanostructured Cu and Cu@Cu₂O core shell catalysts for hydrogen generation from ammonia-borane. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008;10:5870–4.
- [19] Figen A.K. Dehydrogenation characteristics of ammoniaborane via boron-based catalysts (Co–B, Ni–B, Cu–B) under different hydrolysis conditions. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013;38:9186–97.
- [20] Eom K.S., Kim M.J., Kim R.H., Nam D.H., Kwon H.S. Characterization of hydrogen generation for fuel cells via borane hydrolysis using an electroless-deposited Co–P/Ni foam catalyst. *J. Power Sources*, 2010;195:2830–4.
- [21] Fernandes R., Patel N., Edla R., Bazzanella N., Kothari D.C., Miotello A. Ruthenium nanoparticles supported over carbon thin film catalyst synthesized by pulsed laser deposition for hydrogen production from ammonia borane. *Appl. Catal. A Gen.*, 2015;495:23–9.
- [22] Wang C., Tuninetti J., Wang Z., Zhang C., Ciganda R., Salmon L., et al. Hydrolysis of ammonia-borane over Ni/ZIF-8 nanocatalyst: high efficiency, mechanism, and controlled hydrogen release. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017;139:11610–5.
- [23] Delmas J., Laversenne L., Rougeaux I., Capron P., Garron A., Bennici S., et al. Improved hydrogen storage capacity through hydrolysis of solid NaBH₄ catalyzed with cobalt boride. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011;36:2145–53.
- [24] Brack P., Dann S.E., Wijayantha K.G.U. Heterogeneous and homogenous catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of aqueous sodium borohydride (NaBH₄) solutions. *Energy Sci. Eng.*, 2015;3:174–88.
- [25] Manna J., Roy B., Vashistha M., Sharma P. Effect of Co²⁺/BH⁴⁻ ratio in the synthesis of Co–B catalysts on sodium borohydride hydrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014;39:406–13.
- [26] Prosini P.P., Gislou P. A hydrogen refill for cellular phone. *J. Power Sources*, 2006;161:290–3.
- [27] Damjanovic L., Majchrzak M., Bennici S., Auroux A. Determination of the heat evolved during sodium borohydride hydrolysis catalyzed by Co₃O₄. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011;36:1991–7.
- [28] Lai Q., Rawal A., Quadir Z., Cazorla C., Demirci U.B., Aguey-Zinsou K.F. Nanosizing ammonia borane with nickel: a path toward the direct hydrogen release and uptake of B–N–H systems. *Adv. Sust. Syst.*, 2017;1:1700122.
- [29] Christian M.L., Aguey-Zinsou F.K. Core-shell strategy leading to high reversible hydrogen storage capacity for NaBH₄. *ACS Nano*, 2012;6:7739–51.
- [30] Christian M.L., Aguey-Zinsou F.K. Synthesis of core-shell NaBH₄@M (M = Co, Cu, Fe, Ni, Sn) nanoparticles leading to various morphologies and hydrogen storage properties. *Chem. Commun.*, 2013;49:6794–6.
- [31] Zhou L., Zhang T., Tao Z., Chen J. Ni nanoparticles supported on carbon as efficient catalysts for the hydrolysis of ammonia borane. *Nano Res.*, 2014;7:774–81.
- [32] Peng C.Y., Kang L., Cao S., Chen Y., Lin Z.S., Fu W.F. Nanostructured Ni₂P as a robust catalyst for the hydrolytic dehydrogenation of ammonia-borane. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015;54:15725–9.
- [33] Mahyari M., Shaabani A. Nickel nanoparticles immobilized on three dimensional nitrogen-doped graphene as a superb catalyst for the generation of hydrogen



from the hydrolysis of ammonia borane. *J. Mater. Chem. A*, 2014;2:16652–9.

[34] Umegaki T., Xu Q., Kojima Y. Effect of L-arginine on the catalytic activity and stability of nickel nanoparticles for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *J. Power Sources*, 2012;216:363–7.

[35] Shan X., Du J., Cheng F., Liang J., Tao Z., Chen J. Carbon-supported Ni₃B nanoparticles as catalysts for hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014;39:6987–94.

[36] Du J., Cheng F., Si M., Liang J., Tao Z., Chen J. Nanoporous Ni-based catalysts for hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013;38:5768–74.

[37] Graff A., Barrez Z., Baranek P., Bacht M., Benzeith P. Complexation of nickel ions by boric acid or (poly)borates. *J. Solut. Chem.*, 2017;46:25–43.

[38] Kim J.H., Kim K.T., Kang Y.M., Kim H.S., Song M.S., Lee Y.J., et al. Study on degradation of fila-

mentary Ni catalyst on hydrolysis of sodium borohydride. *J. Alloy Comp.*, 2004;379:222–7.

[39] Arzac G.M., Rojas T.C., Fernandez A. Boron compounds as stabilizers of a complex microstructure in a Co-B-based catalyst for NaBH₄ hydrolysis. *Chem. Cat. Chem.*, 2011;3:1305–13.

[40] Janda R., Heller G. IR- and Raman spectra of isotopomer tetra- and pentaborate. *Spectrochim Acta.*, 1980;36A:99–1001.

[41] Andrews L., Burkholder T.R. Infrared spectra of molecular B(OH)₃ and HOBO in solid argon. *J. Chem. Phys.*, 1992;97:7203–10.

[42] Suzuki M., Ogaki T. Crystallization and transformation mechanisms of a, b- and g-polymorphs of ultra-pure oleic acid. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 1985;62:1600–4.

[43] NIST X-ray photoelectron spectroscopy database. 2012. <http://srdata.nist.gov/xps/>. [по данным на 15 января 2018].



Maximizing commercial opportunities and partnerships in the renewable hydrogen & fuel cells industry

We are very excited to announce that the 4th edition of ACI's Hydrogen & Fuel Cells Energy Summit will be taking place in Lisbon, Portugal on the 4-5th March 2020. The two day event will bring together key industry stakeholders from all facets of the hydrogen industry to discuss the required economical and infrastructural innovations for a sustainable future energy carrier. The key discussions will involve monetisation, latest technology implementations, material optimisation, production and transportation with case studies presented from across Europe.

The main objectives of the industry are to:

- Reduce the production cost of hydrogen and fuel cell systems
- Increase the electrical efficiency and the durability of the different fuel cells used
- Use H₂ to support renewable energy source integration and the energy transition

With incredible advances recently in hydrogen it is the best time to explore this booming industry. Join us in Lisbon to discuss the latest innovations, exciting initiatives and the upcoming economic opportunities.

Key topics:

- Overview of the European Hydrogen & Fuel Cells Market
- Opportunity Analysis of Hydrogen for 2040 – Zero and Low Carbon Solutions
- Updates of Projects & Case Studies across Europe
- Developing Energy Storage Technologies to Maximise Renewable Capabilities
- Discussing Hydrogen's Role in Decarbonising Maritime & Port Operations
- Debating the Benefits & Challenges of Converting Natural Gas Networks vs Transporting Stored Hydrogen
- Exploring the Latest Hydrogen Fuel Cell Developments in Heavy Logistics & Commercial Vehicles
- Progression of Hydrogen Fuel Cell Implementation in Passenger Vehicles & Refuelling Stations

<https://www.wplgroup.com/aci/event/hydrogen-fuel-cells-energy-summit/>

