

[0000-0002-6885-3662] **І. М. Іваненко**, канд. хім. наук, доцент
e-mail: i.ivanenko@kpi.ua

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ГЕНЕРУВАННЯ ВОДНЮ ШЛЯХОМ ГІДРОЛІЗУ БОРОГІДРИДІВ

Пошук чистої енергії для заміни енергії викопного палива є актуальною проблемою сучасності. Водень вважається придатним кандидатом для виробництва чистого та стійкого палива через його доступність, високу щільність енергії та відсутність забруднення. Відносно безпечним і недорогим способом отримання достатньої кількості водню є гідроліз борогідридів. Так, наприклад, борогідрид натрію має високу гравіметричну щільність енергії 9300 Вт·год/кг; містить ~10,6 мас.% водню і його розчин може вивільнити 90 % і більше стехіометричної кількості водню через реакцію гідролізу, яку можна проводити в умовах навколишнього середовища. При використанні відповідного каталізатора можна не тільки прискорити реакцію гідролізу NaNH_2 , але й регулювати кількість виділеного водню і швидкість його утворення.

У статті розглядаються такі важливі аспекти, як перспективність водних лужних розчинів борогідриду натрію для рідиннофазного хімічного зберігання водню, особливо в низькотемпературних паливних елементах, а також його місце в загальному ланцюгу водневої енергетики. Обговорюються методи вимірювання об'єму водню під час гідролізу борогідриду натрію; аналізується рН розчинів борогідриду натрію та його вплив на швидкість гідролізу. Розкриваються чотири найбільш вживані механізми реакції гідролізу борогідриду натрію.

Ключові слова: відновлювальна енергія, воднева енергетика, борогідрид натрію, напіврозклад, механізм реакції.

Вступ. Величезний попит на енергію останніми роками викликає швидке зменшення запасів викопного палива та збільшення викидів парникових газів у навколишнє середовище. Перехід від невідновлюваних ресурсів, таких як викопне паливо, до відновлюваної енергії на сьогодні розглядається як рішення для пом'якшення проблем енергетичної кризи та зменшення залежності від вуглецевмісного викопного палива для сталого майбутнього [1, 2]. Водень як екологічно чистий носій енергії розглядається як один із ключових сировинних компонентів для широкомасштабного застосування у відновлюваних джерелах енергії та ефективного розподілу енергії, зокрема в поєднанні з технологією паливних елементів [3, 4]. Однак широке впровадження водневої економіки все ще стикається з кількома проблемами, які пов'язані з його чистим виробництвом, ефективним зберіганням, безпечним і економічним розподілом.

Ключова проблема зберігання і транспортування водню через його вибухонебезпечність може бути вирішена декількома способами, одним з яких є використання борогідридів з подальшим їх гідролізом. Борогідриди –

негорючі й екологічно чисті сполуки як в сухому, так і в розчиненому стані з високим відношенням щільності енергії до маси і є чудовим матеріалом для зберігання водню. Реакція гідролізу борогідридів є рідиннофазним каталітичним гетерогенним процесом з виділенням тепла, а продукт їх розкладання, метабора, може бути використаний надалі як накопичувач водню. Швидкість розкладання борогідридів можна регулювати і контролювати за допомогою відповідного каталізатора. Питанню розробки нових та оптимізації традиційних каталізаторів гідролізу та/або розкладання борогідридів присвячено чимало наукових досліджень, за результатами яких лише на ScienceDirect надруковано майже 75 тисяч статей. Однак більшість з них зосереджена на характеристиці отриманих каталітично-активних матеріалів, а також на вивченні кінетики процесу вивільнення водню з борогідридів. Лише окремі одиничні роботи вивчали значення і перспективи борогідридної водневої енергетики; мало хто зосереджувався на механізмі цього хімічного процесу і, найцікавіше, дослідження впливу рН на кінетику цільового каталітичного процесу відбувалось

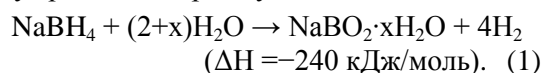
при повному ігноруванні явища самогідролізу і саморозкладання борогідридів.

У зв'язку з цим **метою** представленої оглядової статті було не висвітлення основних традиційних аспектів відомого каталітичного процесу гідролізу та/або розкладання борогідридів, а зосередження на тих важливих його нюансах, яким в опублікованих наукових працях майже не приділено уваги. Для цього вирішувалися такі **задачі дослідження**: охарактеризувати перспективність водних лужних розчинів борогідриду натрію для рідиннофазного хімічного зберігання водню, особливо в низькотемпературних паливних елементах, а також його місце в загальному ланцюгу водневої енергетики; представити методи вимірювання об'єму водню під час гідролізу борогідриду натрію; проаналізувати рН розчинів борогідриду натрію та його вплив на швидкість гідролізу; висвітлити механізми реакції гідролізу борогідриду натрію.

Виклад основного матеріалу. Опис методу. Гідроліз борогідридів являє собою вельми перспективний фізико-хімічний процес для генерування та/або зберігання водню. Борогідрид натрію (NaBH_4), також відомий як тетрагідроборат натрію, є одним з найбільш вивчених і досліджених вихідних матеріалів для цього процесу.

Вихідні дані. Індустріальне виробництво NaBH_4 реалізується методом Брауна-Шлезінгера за допомогою реакції гідриду натрію з триметилборатом ($4\text{NaH} + \text{B}(\text{OCH}_3)_3 \rightarrow \text{NaBH}_4 + 3\text{NaOCH}_3$) за температури 523-553 К. Інший промисловий процес, метод Байера, використовує мелене боросилікатне скло, натрій і водень ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 7\text{SiO}_2 + 16\text{Na} + 8\text{H}_2 \rightarrow 4\text{NaBH}_4 + 7\text{Na}_2\text{SiO}_3$), а отриманий NaBH_4 екстрагується з борогідрид-силікатної суміші рідким аміаком під тиском.

Методика експериментів. NaBH_4 є одним з найбільш привабливих і широко використовуваних матеріалів завдяки своїй високій водневій ємності. Хімічне рівняння (1) описує реакцію гідролізу NaBH_4 [5]:



У рівнянні (1) x відповідає надлишку води і в реакції за температури, нижчої 100°C , кожний моль продукту зазвичай містить 2 моли води, що означає $x=2$.

Процес гідролізу NaBH_4 має повільну швидкість, особливо за кімнатної температу-

ри. Кислоти, а також платинові, паладієві, рутенієві та інші металічні каталізатори її значно прискорюють. Швидкість цієї реакції сильно залежить від робочої температури. На основі каталізатора оксиду кобальту, насиченого вуглецем, ($\text{C-Co}_3\text{O}_4$) максимальна швидкість утворення водню становить 5430 мл/(хв·г) при 47°C , тоді як при 27°C відповідна швидкість утворення водню становить лише 1176 мл/(хв·г) [5].

Загальна схема експериментів. Борогідрид натрію має високу гравіметричну щільність енергії, що становить ~ 9300 Вт·год/кг. Реакцію гідролізу NaBH_4 для отримання водню можна реалізовувати в умовах навколишнього середовища. Розчин NaBH_4 може вивільнити 90 % стехіометричної кількості водню в результаті реакції гідролізу. NaBH_4 можна вважати «розщеплювачем води», оскільки 50 % утвореного водню виробляється саме з води. Цю реакцію можна використовувати в матеріалознавстві для приготування наночастинок, для екологічних застосувань, таких як видалення нітросполук та розкладання барвників. Водень, отриманий в результаті гідролізу борогідридів, може бути використаний для енергетичних застосувань, таких як двигуни внутрішнього згоряння, системи живлення паливних елементів, включаючи елементи з полімерним електролітом, мембранний паливний елемент (PEMFC), прямий борогідридний паливний елемент (DBFC) і невеликі портативні енергетичні пристрої, які можуть живити невеликі пристрої, такі як стільниковий телефон і незакріплена антена транспортних засобів тощо.

Результати досліджень.

Загальний ланцюг водневої енергетики. Ланцюг водневої промисловості в найбільш загальному вигляді включає п'ять послідовних складових: виробництво водню, зберігання та постачання водню, його розподілення, водневні паливні елементи та застосування, як показано на рисунку 1. Серед цих складових частин водневої енергетики перша (the upstream) і остання (the downstream) розвинені високою мірою, особливо це стосується виробництва водню та паливних елементів з протонообмінною мембраною (PEMFC) (див. рисунок 1). Технологія ж зберігання і доставки водню (the midstream) все ще є слабким місцем у загальному ланцюгу водневої промисловості, що має негативний вплив на комерційний розвиток водневої енергетики [5].

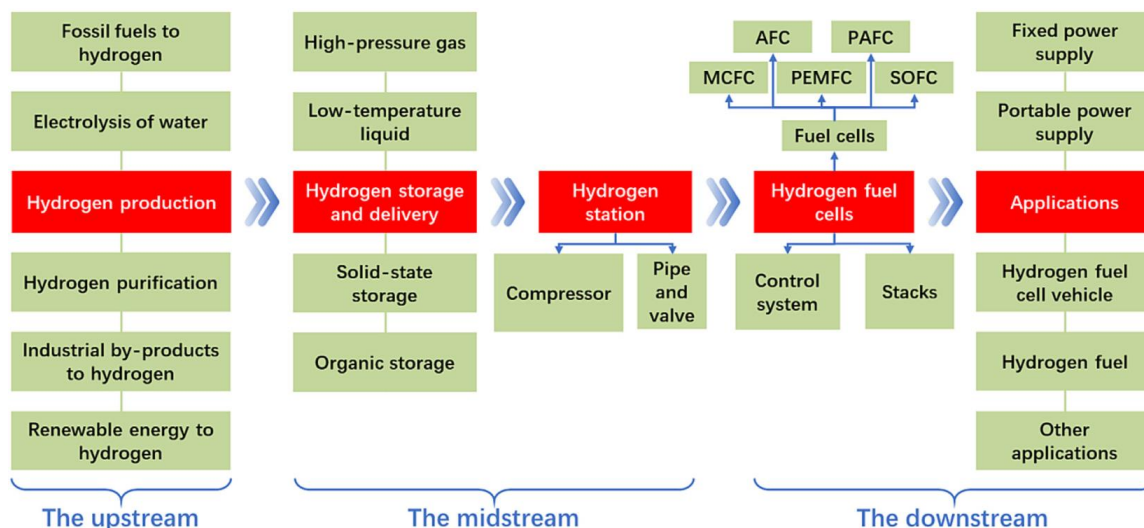


Рисунок 1. Ланцюг водневої енергетики [5]

Твердотільні накопичувачі водню можна розділити на фізикосорбційні та хемосорбції залежно від характеру взаємодії між газоподібним воднем і твердими матеріалами, як показано на рисунку 2 [5]. Електрохімічне зберігання водню також відноситься до твердотільного накопичування водню. Електрохімічний метод фактично зберігає іони водню як мобільні заряди, що використовуються в оборотних батареях, а не в паливних елементах. Фізична сорбція газоподібного водню

відбувається на розвиненій поверхні матеріалів завдяки силам Ван-дер-Ваальса. Типові матеріали для фізикосорбції включають металоорганічні каркаси, клатратні гідрати, цеоліти та матеріали на основі карбону. Під час процесу хемосорбції газоподібний водень хімічно реагує з твердими матеріалами, утворюючи стабільні гідриди, які можна класифікувати на три категорії: елементні гідриди, інтерметалічні гідриди та складні гідриди (див. рисунок 2) [5].

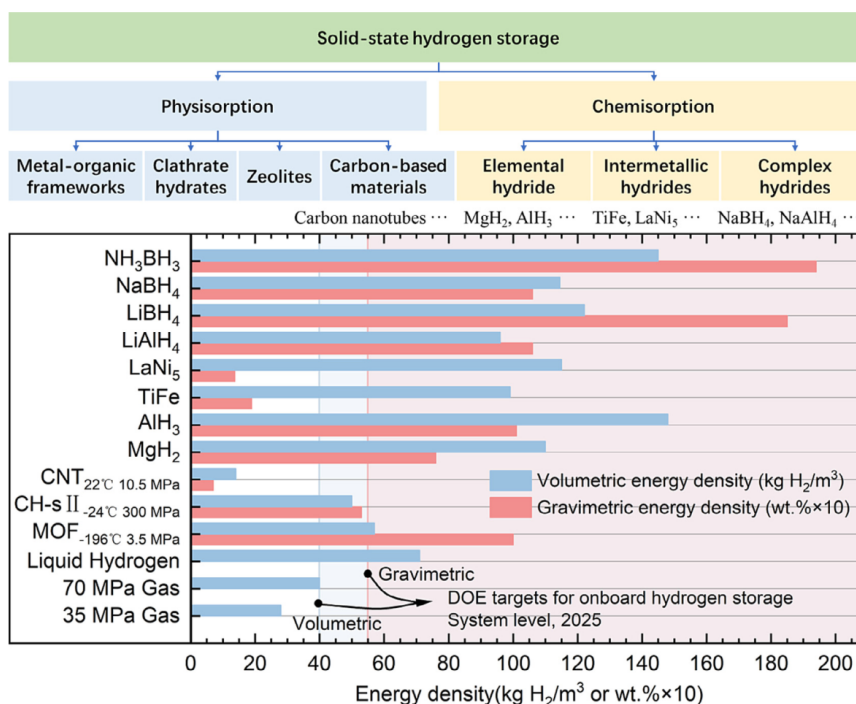
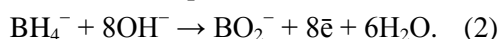


Рисунок 2. Технологія твердотільного зберігання водню та порівняння густини енергії, отримуваної різними методами [5]

Хімічні гідриди являють собою надійні джерела для виробництва та/або зберігання водню; є перспективними для отримання водню шляхом гідролізу і можуть забезпечити вимоги для промислового застосування. Вивільнений водень може бути використаний для енергетичних застосувань, таких як двигуни внутрішнього згоряння, металоповітряні джерела живлення та системи живлення паливних елементів, включаючи полімерну електролітну мембрану та борогідридні паливні елементи, а також невеликі портативні енергетичні пристрої, які можуть жити невеликі пристрої, такі як стільниковий телефон, безпілотні літальні апарати [2-3].

Зокрема борогідрид натрію (NaBH_4) має високу гравіметричну щільність енергії 9300 Вт·год/кг; містить ~10,6 мас.% водню (H_2) і його розчин може вивільнити 90 % і більше стехіометричної кількості H_2 через реакцію гідролізу, яку можна проводити в умовах навколишнього середовища.

Борогідрид натрію для водневої енергетики. Водні лужні розчини борогідриду натрію (тетрагідроборат натрію, NaBH_4) є дуже перспективними для рідиннофазного хімічного зберігання водню, особливо в низькотемпературних паливних елементах. Розчин NaBH_4 можна використовувати безпосередньо як рідке паливо для прямого борогідридного паливного елемента, робота якого базується на анодному електроокисненні борогід-аніонів BH_4^- , згідно з реакцією (2) [6]:



Також борогідрид натрію можна використовувати як «непряме паливо» для паливного елемента, фактично як носій водню. У цьому випадку пара $\text{NaBH}_4\text{-H}_2\text{O}$ дегідрується шляхом гідролізу відповідно до рівняння (3) у присутності відповідного каталізатора, а утворений газоподібний водень надалі окиснюється на аноді паливного елемента [6]:



Спосіб генерування водню шляхом гідролізу борогідриду натрію (NaBH_4) як одна з альтернатив резервуарам водню під тиском привернув велику увагу завдяки своїй негорючості, нетоксичності, високому вмісту водню (10,8 % за масою), стабільності в лужному розчині, легкому вивільненню H_2 , що не міс-

ить CO , шляхом гідролізу в присутності каталізатора навіть за кімнатної температури та рециркуляції побічних продуктів реакції [7].

Теоретично один моль NaBH_4 реагує з двома молями води з утворенням в результаті реакції гідролізу чотирьох молей водню. Однак система $\text{NaBH}_4\text{-H}_2\text{O}$ має кілька недоліків. Основним є зниження ефективності зберігання, пов'язане з утворенням гідратованого борату натрію як побічного продукту реакції, для розчинення якого необхідна велика кількість надлишку води [8]. Відповідно, гравіметрична ємність водню зменшується від 10,8 до 7,3 і 5,5 мас.% для $x = 2$ і 4 згідно з рівнянням (1) [8].

Крім того, концентрація NaBH_4 за температури 25 °C має бути нижчою 16 г на 100 г H_2O через низьку розчинність борату натрію (28 г на 100 г H_2O) [9]. Ефективність зберігання системи $\text{NaBH}_4\text{-H}_2\text{O}$ може значно знизитися після додавання стабілізатора (зазвичай NaOH), який необхідний для пригнічення самогідролізу, коли водень не потрібен. Незважаючи на це, натрій борогідрид все ще має потенціал застосування у нішевих і портативних паливних елементах, хоча міністерство енергетики США не надало жодних рекомендацій щодо застосувань NaBH_4 у бортових і транспортних засобах [7, 9].

При використанні відповідного каталізатора можна не тільки прискорити реакцію гідролізу NaBH_4 , але й регулювати кількість виділеного H_2 і швидкість його утворення.

Методи вимірювання об'єму водню під час гідролізу борогідриду натрію. Каталітичну активність матеріалу можна оцінити за допомогою вимірювання об'єму водню, що утворюється під час гідролізу NaBH_4 . Це можна зробити кількома методами, включаючи прилади для вимірювання виділення газу, водозабірний метод і електронні ваги з високою точністю.

Найпоширенішим методом вимірювання об'єму виділеного водню є простий, дешевий, але достатньо точний метод витіснення води. Існують різні конструкції установок та апаратів для проведення реакції гідролізу в лабораторних умовах, в основному з використанням скляного посуду, як це показано на рисунку 3 [1].

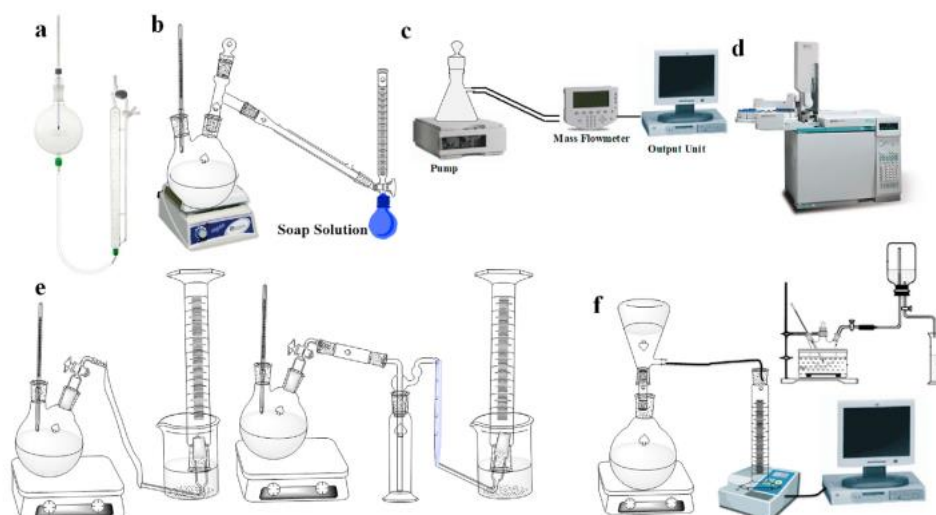


Рисунок 3. Методи вимірювання об'єму водню, що виділяється під час гідролізу NaBH_4 :

a) прилад для виділення газу; b) бульбашковий витратомір; c) масовий витратомір; d) газовий хроматограф; e) установка витіснення води; f) установка водовідведення [1]

pH розчинів борогідриду натрію та його вплив на швидкість гідролізу. Розчини борогідриду натрію у воді мають лужну реак-

цію; значення pH залежить від концентрації і зростає зі збільшенням вмісту NaBH_4 , як показано в таблиці 1 [10].

Таблиця 1. Значення pH розчинів борогідриду натрію за температури 24 °C [10]

Концентрація, моль/дм ³	0,01	0,1	1
pH	9,56 ± 0,02	10,05 ± 0,02	10,48 ± 0,02

Швидкість гідролізу NaBH_4 сильно залежить від pH. В кислотах гідроліз NaBH_4 відбувається практично спонтанно, а в сильно

лужному діапазоні розчини NaBH_4 порівняно стабільні за нормальних умов, як показано в таблиці 2 [10, 11].

Таблиця 2. Період напіврозкладу NaBH_4 за температури 25 °C [10, 11]

pH	4,0	5,0	5,5	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0	14,0
$t_{(1/2)}$	3,7	37	0,12	0,37	3,7	36,8	6,1	61,4	10,2	4,3	42,6	426
	млхв	млхв	хв	хв	хв	хв	хв	хв	год	діб	діб	діб

Кінетика гідролізу NaBH_4 описується рівнянням псевдопершого порядку, а залежність швидкості гідролізу від pH і температури розраховується за допомогою емпіричної формули (4) [12-16]:

$$\log(t_{1/2}) = pH - (0,034 \cdot T - 1,92). \quad (4)$$

Механізм реакції. Один із перших механізмів був запропонований у 2002 р. Кojіма та ін. [17], які повідомили про свій погляд на гідроліз BH_4^- у присутності Pt-каталізатора на LiCoO_2 -носії. Автори припустили, що BH_4^- адсорбується на Pt, тоді як H_2O адсорбується на носії, відповідно до моделі Ленгмюра–

Хіншелвуда. Потім адсорбовані частинки взаємодіють, внаслідок чого гідриди BH_4^- і протони молекул H_2O реагують з утворенням чотирьох еквівалентів H_2 , тоді як атоми кисню молекули води зв'язуються з атомом бору аніону BH_4^- . Кojіма з колегами запропонували утворення BO_2^- як кінцевого продукту. Оскільки пізніше авторами [18, 19] було доведено, що B(OH)_4^- є більш термодинамічно стабільною сполукою, ніж BH_4^- , і її утворення є більш вірогідним, то механізм процесу можна описати, як зображено на рисунку 4.

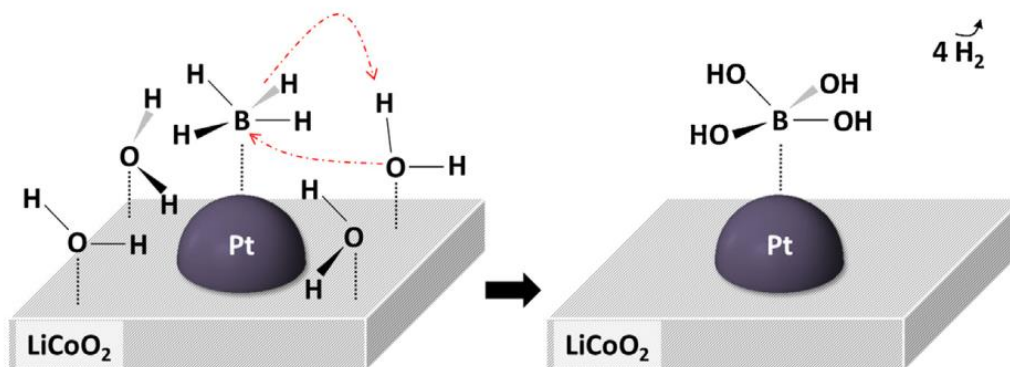


Рисунок 4. Схематичне зображення гідролізу BH_4^- і H_2O на Pt-LiCoO_2 [6, 17]

Liu та ін. [20] також досліджували гідроліз борогідриду натрію за допомогою Pt-LiCoO_2 . Використовували рентгенівське поглинання і підтвердили механізм, запропонований Kojima та ін. Для платини, нанесеної на Co_3O_4 , Hung et al. [21] повідомили про каталітичний механізм, натхненний попереднім, де Co_3O_4 відіграє порівнянну роль LiCoO_2 . Механізм, запропонований усіма цими авторами, узгоджується з моделлю Ленгмюра–Хіншелвуда, де обидва реагенти адсорбуються на поверхні каталізатора і реагують з утворенням H_2 і B(OH)_4^- .

Andrieux та ін. [22] продемонстрували справедливість бімолекулярного механізму Ленгмюра–Хіншелвуда в умовах їхнього експерименту та запропонували відповідну схему реакції гідролізу борогідриду натрію у присутності наночастинок кобальту (рисунок 5). Каталітичний процес включає два різні адсорб-

ційні центри, позначені як А і В. Вважається, що адсорбційні центри А є такими багатими на електрони елементами, як $\text{O}^{\delta-}$ або Co^0 , тоді як центри В є електронодефіцитними, як $\text{Co}^{\delta+}$. Гідроліз чотирьох гідридів BH_4^- відбувається один за одним шляхом взаємодії з одним адсорбованим H_2O для кожного гідриду. Проте автори сумнівались щодо можливої десорбції проміжних продуктів реакції, кінетики елементарних стадій, природи адсорбційних центрів і каталітичної поверхні. Припускалось, що гідроліз чотирьох молекул гідриду буде реалізовано з чотирма різними адсорбованими молекулами H_2O при адсорбції аніона BH_4^- . При порівнянні механізмів Kojima та ін. [17] і Andrieux та ін. [22] помітно, що перша група неявно припускає, що адсорбційними центрами А є металева Pt, а центрами В – електродефіцитний Li або Co (рисунки 4 і 5).

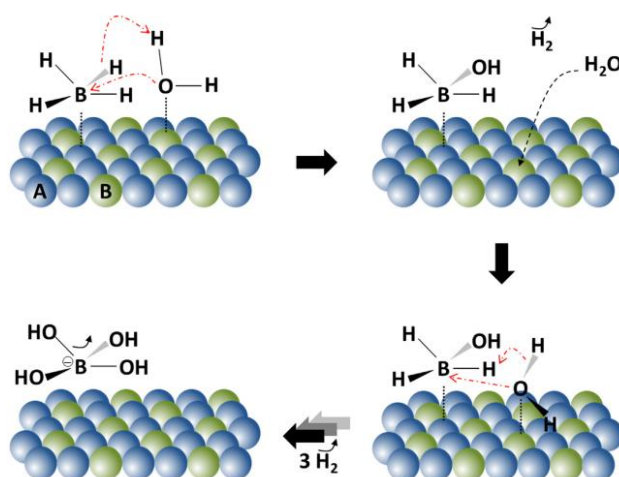


Рисунок 5. Схематичне зображення механізму Ленгмюра–Хіншелвуда, запропонованого Andrieux та ін. [22] для пояснення поверхневої каталітичної активності наночастинок кобальту [6]

У 2006 р. Guella та ін. [23] повідомили про альтернативний механізм. За допомогою ^{11}B ЯМР вони довели, що гідроліз BH_4^- є ступінчастою реакцією (рисунок 6). Першим кроком є дисоціативна адсорбція BH_4^- на двох поверхневих Pd-центрах, під час якої один з B–H-зв'язків гомолітично руйнується з утворенням BH_3^- і H. На другому етапі адсорбована

BH_3^- і H реагують з однією вільною молекулою H_2O і утворюють проміжний аніон $\text{BH}_3(\text{OH})^-$, який десорбується, а також молекулу H_2 . На третьому (і останньому) етапі $\text{BH}_3(\text{OH})^-$ піддається гідролізу швидше, ніж сам BH_3^- . Перший і другий кроки цього механізму узгоджуються з моделями Міхаеліса–Ментен і Елей–Ридел.

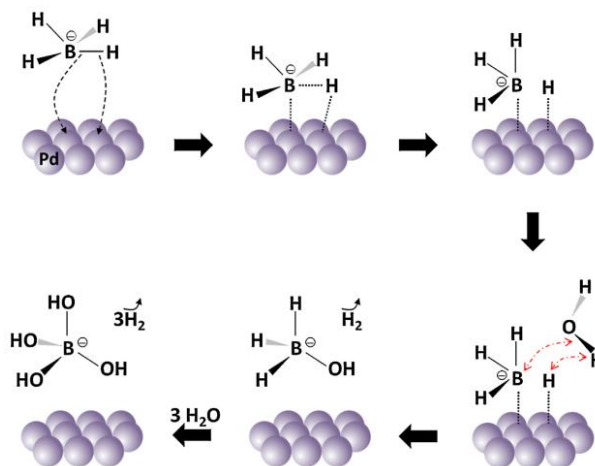


Рисунок 6. Схематичне зображення механізму Міхаеліса–Ментен, який враховує гідроліз BH_4^- на Pd-катализаторі [6, 23]

Дещо інший механізм запропонували R. Pen˜a-Alonso та ін. [24] для Pt або Pd, закріплених на функціоналізованих вуглецевих нанотрубках (рисунок 7). Вони винайшли, що BH_4^- зазнає оборотної дисоціативної адсорбції на двох металевих центрах (M_I та M_{II}), внаслідок чого BH_3^- адсорбується на M_I , а H адсорбується на M_{II} . Негативний заряд BH_3^- переходить на водень завдяки високій провідності вуглецевої матриці. Адсорбований гідрид потім реагує з одним $\text{H}^{\delta+}$ однієї з вільних молекул

H_2O і вивільняє H_2 . Отриманий OH^- реагує з адсорбованим BH_3 , поки той переносить свої залишкові гідриди на вільний поверхневий центр M_{II} , формуючи адсорбовані $\text{BH}_2(\text{OH})^-$. Реакція продовжується аналогічним чином, доки не сформуються $\text{B}(\text{OH})_4^-$ і чотири молекули H_2 . Подібну послідовність реакції пропонували Holbrook and Twist з важкою водою D_2O на початку 1970-х для катализаторів – боридів кобальту і нікелю [25].

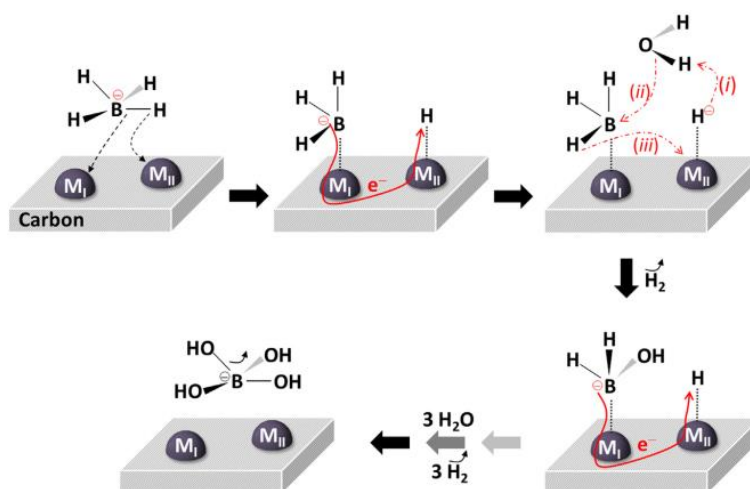


Рисунок 7. Схематичне зображення механізму Міхаеліса–Ментен, запропонованого R. Pen˜a-Alonso та ін. [24] для пояснення каталітичної активності Pt та Pd [6]

Вальтер та ін. [26] дослідили вищезазначену послідовність реакції і запропонували вираз для швидкості реакції, що враховував залежність концентрації аніонів OH^- . Вони довели перший порядок реакції, який підтвердився і за BH_4^- .

Обговорення результатів. Реакція гідролізу борогідридів дозволяє досягти високої щільності енергії не тільки за підвищених температур і тисків, а й за нормальних умов, що вказує на її великий потенціал для портативних пристроїв. За останні десятиліття багато дослідників досягли великих успіхів у дослідженні цього процесу, а також у розробці різноманітних як металічних, так і неметалічних каталізаторів цього процесу. В основному ці дослідження були зосереджені на вивченні кінетики реакції, а також на підготовці каталізаторів, включаючи скринінг активних компонентів, та на методах їх приготування.

Загальним недоліком переважної більшості опублікованих досліджень кінетики гідролізу та/або розкладання борогідридів, незалежно від використовуваного каталізатора і умов лабораторної реалізації цього процесу, є ігнорування явища самогідролізу та/або саморозкладання борогідридів. Це значно викривляє реальну картину кінетики, ускладнює об'єктивну оцінку інтенсивності процесу генерування водню та унеможливує порівняння каталітичної активності синтезованих та/або досліджуваних каталізаторів.

Єдиним шляхом вирішення цієї проблеми є проведення і вивчення гідролізу борогідридів у сильно лужному середовищі (рН 13,0-14,0) при безперервному контролі рН досліджуваного робочого розчину.

Висновки. У статті оприлюднена спроба відійти від стандартного шаблонного підходу висвітлення важливого і вельми перспективного процесу генерування водню шляхом гідролізу борогідридів, що демонструє наукову новизну представленої роботи.

Практичну цінність роботи можна описати наступним чином. Охарактеризовано перспективність водних лужних розчинів борогідриду натрію для рідиннофазного хімічного зберігання водню, особливо в низькотемпературних паливних елементах. Представлено методи вимірювання об'єму водню під час гідролізу борогідриду натрію. Зосереджено

увагу на необхідності дослідження впливу рН на кінетику цільового каталітичного процесу, враховуючи явище самогідролізу і саморозкладання борогідридів. Висвітлено чотири основні механізми реакції гідролізу борогідриду натрію.

Список використаних джерел / References

- [1] H. N. Abdelhamid, "A review on hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 1, Jan., pp. 726-765, 2021.
- [2] I. Ivanenko, and A. Ruda, "Cobalt, nitrogen-doped carbons as catalysts for sodium borohydride hydrolysis: role of surface chemistry", *Journal of Materials Science*, vol. 57, no. 27, June, pp. 1994-2011, 2022.
- [3] G. Diao, H. Li, I. Ivanenko, and T. Dontsova, "Nickel and cobalt effect on properties of MWCNT-based anode for Li-ion batteries", *Applied Nanoscience*, vol. 10, no. 4, March, pp. 4839-4845, 2020.
- [4] I. Ivanenko, A. Voronova, I. Astrelin, and Y. Romanenko, "Structural and catalytic properties of Ni-Co spinel and its composites", *Bulletin of Materials Science*, vol. 42, no. 4, May, pp. 172-179, 2019.
- [5] J. Yao, Z. Wu, H. Wang, F. Yang, J. Ren, and Z. Zhang, "Application-oriented hydrolysis reaction system of solid-state hydrogen storage materials for high energy density target: A review", *Journal of Energy Chemistry*, vol. 74, Nov., pp. 218-238, 2022.
- [6] U. B. Demirci, and Ph. Miele, "Reaction mechanisms of the hydrolysis of sodium borohydride: A discussion focusing on cobalt-based catalysts", *Comptes Rendus Chimie*, vol. 17, no. 7-8, July-Aug., pp. 707-716, 2014.
- [7] D. Xu, Y. Zhang, and Q. Guo, "Research progress on catalysts for hydrogen generation through sodium borohydride alcoholysis", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 9, Jan., pp. 5929-5946, 2022.
- [8] U. B. Demirci, O. Akdim, J. Andrieux, J. Hannauer, R. Chamoun, and P. Miele, "Sodium borohydride hydrolysis as hydrogen generator: Issues, state of the art

- and applicability upstream from a fuel cell", *Fuel Cell*, vol. 10, no. 3, June, pp. 335-350, 2010.
- [9] Y. Shang, and R. Chen, "Hydrogen storage via the hydrolysis of NaBH₄ basic solution: Optimization of NaBH₄ concentration", *Energy Fuels*, vol. 20, no. 5, May, pp. 2142-2148, 2006.
- [10] Rohm and Haas, Eds., *Sodium borohydride digest*. Rohm and Haas Company. Synthesis & Process Applications, Oct. 2003.
- [11] K. N. Mochalov, V. S. Chain, and G. G. Gil'manshin, "Kinetic studies on intermediate steps of BH₄ hydrolysis", *Kinetics and Katalisys*, vol. 6, pp. 541-545, 1965.
- [12] J. A. Gardiner, and J. W. Collat, "Kinetics of the stepwise hydrolysis of tetrahydroborate ion", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 87, pp. 1692-1700, 1965.
- [13] J. A. Gardiner, and J. W. Collat, "Polarography of the tetrahydroborate ion. The effect of hydrolysis on the system", *Inorganic Chemistry*, vol. 4, pp. 1208-1212, 1965.
- [14] F. T. Wang, and W. L. Jolly, "Kinetic study of the intermediates in the hydrolysis of the hydroborate ion", *Inorganic Chemistry*, vol. 11, pp. 1933-1941, 1972.
- [15] L. A. Levine, and M. M. Kreevoy, "Solvent isotope effects on tetrahydridoborate hydrolysis", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 94, pp. 3346-3349, 1972.
- [16] L. M. Abts, J. T. Langland, and M. M. Kreevoy, "Role of water in the hydrolysis of tetrahydroborate(1-) ion", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 97, pp. 3181-3185, 1975.
- [17] K. Kojima et al., "Hydrogen generation using sodium borohydride solution and metal catalyst coated on metal oxide", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 27, no. 10, Oct., pp. 1029-1034, 2002.
- [18] E. Y. Marrero-Alfonso, J. R. Gray, T. A. Davis, and M. A. Matthews, "Minimizing water utilization in hydrolysis of sodium borohydride: The role of sodium metaborate hydrates", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 18, Oct., pp. 4723-4730, 2007.
- [19] J. Andrieux et al., "Revision of the NaBO₂-H₂O phase diagram for optimized yield in the H₂ generation through NaBH₄ hydrolysis", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 7, Apr, pp. 5798-5810, 2012.
- [20] R. S. Liu et al., "Investigation on mechanism of catalysis by Pt-LiCoO₂ for hydrolysis of sodium borohydride using X-ray absorption", *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 112, pp. 4870-4888, 2008.
- [21] T. F. Hung et al., "An alternative cobalt oxide-supported platinum catalyst for efficient hydrolysis of sodium borohydride", *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, no. 32, pp. 11754-11759, 2011.
- [22] J. Andrieux, U. B. Demirci, and P. Miele, "Langmuir-Hinshelwood kinetic model to capture the cobalt nanoparticles-catalyzed hydrolysis of sodium borohydride over a wide temperature range", *Catalysis Today*, vol. 170, no. 1, July, pp. 13-19, 2011.
- [23] G. Guella, C. Zanchetta, B. Patton, and A. Miotello, "New insights on the mechanism of palladium-catalyzed hydrolysis of sodium borohydride from ¹¹B NMR measurements", *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 34, Aug., pp. 17024-1757, 2006.
- [24] R. Pen˜a-Alonso, A. Sicurelli, E. Callone, G. Carturan, and R. Raj, "A picoscale catalyst for hydrogen generation from NaBH₄ for fuel cells", *Journal of Power Sources*, vol. 165, no. 1, Feb., pp. 315-323, 2008.
- [25] K. A. Holbrook, and P. J. Twist, "Hydrolysis of the borohydride ion catalysed by metal-boron alloys", *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, vol. 0, pp. 890-894, 1971.
- [26] J. C. Walter, A. Zurawski, D. Montgomery, M. Thornburg, and S. Revankar, "Sodium borohydride hydrolysis kinetics comparison for nickel, cobalt, and ruthenium boride catalysts", *Journal of Power Sources*, vol. 179, no. 1, Apr., pp. 335-339, 2008.

I. M. Ivanenko, Ph. D., Associate Professor
e-mail: i.ivanenko@kpi.ua
National Technical University of Ukraine
"Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"

HYDROGEN GENERATION BY HYDROLYSIS OF BOROHYDRIDS

The search for clean energy to replace fossil fuel energy is an urgent problem of our time. Hydrogen is considered a suitable candidate for the production of pure and stable fuel due to its availability, high energy density and lack of contamination. The hydrolysis of borohydrides is a relatively safe and inexpensive way to obtain a sufficient amount of hydrogen. So, for example, sodium borohydride has a high gravimetric energy density of 9300 Wh/kg; contains ~10.6 wt.% of hydrogen, and its solution can release 90% or more of the stoichiometric amount of hydrogen through a hydrolysis reaction that can be carried out under ambient conditions. When using the appropriate catalyst, it is possible not only to accelerate the NaBH_4 hydrolysis reaction, but also to regulate the amount of hydrogen released and the rate of its formation.

A lot of scientific research has been devoted to the development of new catalysts and optimization of traditional ones for the hydrolysis and/or decomposition of borohydrides, which have resulted in the publication of nearly seventy-five thousand articles on ScienceDirect alone. However, most of them are focused on the characterization of the obtained catalytically active materials, as well as on the study of the kinetics of the process of hydrogen release from borohydrides. Only individual works studied the significance and prospects of borohydride hydrogen energy; few people focused on the mechanism of this chemical process, and, most interestingly, the study of the influence of pH on the kinetics of the target catalytic process took place while completely ignoring the phenomenon of self-hydrolysis and self-decomposition of borohydrides.

In this regard, the purpose of the presented review article hasn't been to highlight the main traditional aspects of the known catalytic process of hydrolysis and/or decomposition of borohydrides, but to focus on those important nuances, which are almost not paid attention to in published scientific works. For this, the following research tasks have been solved: to characterize the prospects of aqueous alkaline solutions of sodium borohydride for liquid-phase chemical storage of hydrogen, especially in low-temperature fuel cells, as well as its place in the general chain of hydrogen energy; to present the methods of measuring the volume of hydrogen during the hydrolysis of sodium borohydride; to analyze the pH of sodium borohydride solutions and its effect on the rate of hydrolysis; to highlight the mechanisms of reaction of sodium borohydride hydrolysis.

Keywords: renewable energy, hydrogen energy, sodium borohydride, half-decomposition, reaction mechanism.

Стаття надійшла 05.01.2023

Прийнято 05.02.2023