

Водород-генерирующие системы на основе боргидрида натрия

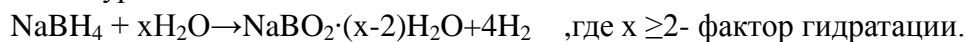
Алексей Владимирович Шиховцев

ФИЦ ПХФ и МХ РАН., ОФМХИЭ группа специальных материалов

В связи с ростом энергопотребления в мире и предъявлением высоких экологических стандартов к производству и хранению энергии, H_2 рассматривается как альтернативный энергоноситель [1–2]. Массовому внедрению и реализации технологий, основанных на водороде, препятствует, в том числе, отсутствие экономически эффективных и безопасных способов хранения водорода. Потенциальными материалами, пригодными для химического хранения водорода, рассматриваются: вода, аммиак, гидразин, бораны, алюмогидриды [3], боргидриды щелочных и щелочноземельных металлов [4], аммиакаты боргидридов металлов [5].

Особое место среди комплексных гидридов, пригодных для получения водорода с высоким выходом, занимает боргидрид натрия. Содержание водорода в $NaBH_4$ составляет 10,58% по массе, он относительно дешев, термодинамически устойчив в широком интервале температур, стабилен на воздухе, его растворы не взрывоопасны, а продукты гидролиза безопасны для окружающей среды и могут быть легко утилизированы.

Простой и энергоэффективный способ – это гидролиз боргидрида натрия, протекающий по уравнению:



Значительное число работ посвящено гидролизу боргидрида натрия в растворах с мольным соотношением $NaBH_4:H_2O$ большим, чем 1:8. Из-за разности в растворимостях $NaBH_4$ и $NaBO_2$ необходимо использовать относительно разбавленные растворы боргидрида натрия (до 15%). Вследствие этого выход водорода ограничен величиной 3,2%, что неудовлетворительно для практического использования.

Теоретически для осуществления полного гидролиза достаточно двух молекул воды на одну молекулу $NaBH_4$ (т.е. $x=2$), выход водорода при этом составит 10,92%. Однако, на практике провести процесс таким образом не удаётся, поскольку продукты реакции также удерживают воду, что снижает выход водорода до 7,34% при $x=4$.

Для проведения исследований получен $NaBH_4 \cdot 2H_2O$. Проведена оценка термической устойчивости полученного комплекса при длительном хранении и повышенных температурах. Определена температурная зависимость давления насыщенного пара H_2O над $NaBH_4 \cdot 2H_2O$ в интервале 0–36°C, позволяющая определить влажность и температуру окружающей среды, при которых работа с $NaBH_4$ или $NaBH_4 \cdot 2H_2O$ не приводит к изменению их фазового состава. Проведено термоаналитическое исследование

$\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в политермических условиях. Рассмотрено влияние катализатора (Co_2V) на процесс термического разложения.

С целью повышения массового выхода водорода рассмотрена возможность использования паров воды, образующихся в процессе работы топливного элемента, для получения гидратированных комплексов или растворов с NaBH_4 . Были изучены скорости поглощения воды NaBH_4 при разных значениях влажности и температуры.

Проведено исследование каталитического гидролиза боргидрида натрия и его водных растворов с мольным соотношением $\text{NaBH}_4:\text{H}_2\text{O}$, равным $1:2 \div 1:4$. В качестве катализатора использовали Co_2V в количестве 3 мас% на NaBH_4 . Полученные результаты позволили оценить оптимальное количество воды, необходимое для достижения максимального массового выхода водорода в реакции боргидрида натрия с водой при разных температурах (табл 1).

Таблица 1 – Количество воды, необходимое для полного гидролиза боргидрида натрия при разных температурах.

Реакция	Температура, °C	Выход H_2 , % (мас%)
$\text{NaBH}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2$	40	7,28
$\text{NaBH}_4 + 3.5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaBO}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2$	80	7,93
$\text{NaBH}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2$	120	8,4

Для избежания образования жидкой фазы при гидролизе боргидрида натрия проведено исследование взаимодействия боргидрида натрия с ненасыщенными парами воды в зависимости от температуры (табл. 2).

Таблица 2 – Результаты хроматографического анализа при взаимодействии боргидрида натрия с ненасыщенными парами воды.

Температура, °C	Пик H_2 (мВ)	Пик H_2 (об.%)	Пик H_2O (мВ)	Пик H_2O (об.%)
100	нет	нет	1,5	2,3
150	6	0,12	1,2	1,84
200	24	0,4	1,1	1,69
250	136	2,8	нет	нет
300	240	4,9	нет	нет

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что для разработки химического источника с высоким выходом водорода необходимо поддерживать температуру в зоне реакции от 250 °C.

Литература

1. B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher // Int. J. HydrogenEnergy, 2007, 32, 1121.
2. L. Luconi, G. Tuci, G. Giambastiani, A. Rossin, M. Peruzzini // Int. J. HydrogenEnergy, 2019, 44, 25746.
3. M. Diwan, V. Diakov, E. Shafirovich, A. Varma // Int. J. Hydrogen Energy, 2008, 33, 1135.
4. R. Wu, Z. Ren, X. Zhang, Y. Lu, H. Li, M. Gao, H. Pan, Y. Liu // J. Phys. Chem. Lett., 2019, 10, 1872.

5. S. Zhao, B. Xu, N. Sun, Z. Sun, Y. Zeng, L. Meng // *Int. J. Hydrogen Energy*, 2015, 40, 8721.