

## КРАТКАЯ АННОТАЦИЯ РАБОТЫ

### «Способ получения, структурные особенности и реакционные свойства боридов кобальта для процесса гидролиза $\text{NaBH}_4$ и $\text{NH}_3\text{BH}_3$ »

Озерова Анна Михайловна, Булавченко Ольга Александровна

*Введение.* На протяжении последних 10 лет интенсивно исследуются бориды металлов из-за их уникальных электронных, магнитных и каталитических свойств. В наше время особое внимание уделяется боридам кобальта как дешевым, но эффективным катализаторам гидролиза комплексных гидридов ( $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ ) с целью получения водорода для обеспечения работы портативных энергоустановок [1].

Традиционно нанодисперсные аморфные бориды кобальта получают восстановлением солей кобальта в растворе  $\text{NaBH}_4$  [2]. Исследования показывают, что бориды кобальта, формирующиеся *in situ* из водорастворимой соли кобальта в среде гидролиза  $\text{NaBH}_4$ , проявляют каталитическую активность [3,4]. При этом в системе на первой стадии происходит восстановление ионов кобальта с образованием фазы бориды кобальта  $2\text{Co}^{2+} + 2\text{BH}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co}_2\text{B} \downarrow + \text{HVO}_2 + 2\text{H}^+ + 4,5\text{H}_2 \uparrow$ , которая далее катализирует реакцию гидролиза гидрида  $\text{NaBH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{Co}_2\text{B}} \text{NaBO}_2 + 4\text{H}_2 \uparrow$ .

Недавно нами была показана перспективность использования в качестве катализаторов гидролиза  $\text{NaBH}_4$  оксидных соединений кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$  [4,5]. Установлено, что их каталитическая активность также как и в случае солей кобальта обусловлена восстановлением в реакционной среде с образованием фазы бориды кобальта, которая демонстрирует наилучшие показатели активности и стабильности. Однако, процесс твердофазной трансформации нерастворимых соединений кобальта в среде  $\text{NaBH}_4$ , а также природа активного компонента пока не достаточно изучены. Нет данных о взаимодействии соединений кобальта с другим интересным с точки зрения хранения и получения водорода гидридом – амминбораном ( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ ), хотя он также как  $\text{NaBH}_4$  обладает восстановительными свойствами [6]. Проведение исследований о превращениях соединений кобальта под действием гидридов является необходимым, поскольку синтез каталитически активной фазы непосредственно (*in situ*) в реакционной среде гидролиза  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  значительно упрощает схему приготовления катализаторов.

*Цель работы:* Данная работа направлена на изучение структурных особенностей и каталитических свойств боридов кобальта, формирующихся *in situ*, в реакциях гидролиза  $\text{NaBH}_4$  и  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ .

*Основные задачи:* В ходе работы планируется изучить процессы трансформации, изменение физико-химических и реакционных свойств аморфных боридов кобальта в

условиях процесса гидролиза, при их хранении и термообработке в различных условиях. При синтезе аморфных боридов кобальта планируется варьировать природу исходного соединения кобальта ( $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), состав гидридной среды ( $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ , смесь  $\text{NaBH}_4 + \text{NH}_3\text{BH}_3$ ) и параметры реакции (температура, концентрации реагентов, pH, длительность испытаний и т.п.).

#### *Предполагаемые подходы к решению задач (этапы исследований)*

Свежеприготовленные бориды кобальта, формирующиеся при взаимодействии солей кобальта с раствором  $\text{NaBH}_4$ , являются рентгеноаморфными, дифракционная картина содержит малоинформативную широкую линию при  $2\theta = 45^\circ$ , поэтому их сложно изучать методом РФА. При восстановлении оксидов кобальта образуется ещё более сложная система: аморфная фаза бориды в окристаллизованной оксидной матрице, которая характеризуется большей активностью и стабильностью в реакциях гидролиза  $\text{NaBH}_4$  и  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ . Первые исследования аморфных боридов кобальта методом термического анализа показали, что варьирование параметров синтеза боридов кобальта, их испытаний и обработок приводит к изменению температуры их кристаллизации. При этом изменения наблюдаются и в их каталитической активности. Таким образом, изменение состояния аморфной фазы отражается на процессе ее кристаллизации и реакционных свойствах, поэтому нами предполагается применить метод высокотемпературной рентгеновской дифракции по мере нагревания и кристаллизации аморфной системы, что позволит установить ее фазовый состав. Процесс температурной обработки планируется проводить в различных условиях: в вакууме, на воздухе, в аргоне. Параллельные исследования методом термического анализа и ИК-спектроскопии приведут к более полному пониманию процессов, происходящих при кристаллизации аморфных боридов кобальта, что поможет разобраться в фазовом составе исходной системы. Одновременно будет решаться другая важная задача - изучение влияния степени кристалличности боридов кобальта различных способов получения на их активность в реакциях гидролиза  $\text{NaBH}_4$  и  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ .

Данный подход предполагается применить для исследования боридов кобальта, полученных в зависимости от различных факторов, что позволит оптимизировать условия синтеза наиболее перспективных боридов с точки зрения катализа и предложить эффективную водородгенерирующую систему. Таким образом, в работе планируется:

#### **1. Провести синтез боридов кобальта при варьировании следующих параметров:**

1.1. Природа исходного соединения кобальта. Запланированный цикл работ позволит выявить отличия кобальтборидной системы, формирующейся *in situ* в реакционной среде при испытании  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , в сравнении с традиционными и более изученными боридами кобальта, которые образуются из водорастворимых солей кобальта в растворе  $\text{NaBH}_4$ .

1.2. Природа восстанавливающего агента. Для синтеза боридов кобальта в литературе используют преимущественно раствор  $\text{NaBH}_4$ . Поскольку  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  также как и  $\text{NaBH}_4$  обладает восстановительной активностью [6], мы планируем исследовать возможность его использования для синтеза каталитически активной фазы непосредственно в реакционной среде.

1.3. Характеристики процесса гидролиза, в ходе которого происходит формирование активной кобальтсодержащей фазы и ее дальнейшая трансформация под действием реакционной среды (температура, концентрации реагентов, pH, длительность испытаний и условия хранения и т.д.).

2. Изучить физико-химические свойства образующихся каталитически активных фаз боридов кобальта на стадиях их синтеза, испытания, хранения, а также при термообработке и кристаллизации методами высокотемпературной рентгеновской дифракции и термического анализа.

*Имеющийся научный задел; экспериментальное оборудование:* Ранее выполненные исследования показали, что реакционные свойства солей кобальта в реакции гидролиза  $\text{NaBH}_4$  обусловлены их быстрым восстановлением в реакционной среде с образованием нерастворимой активной фазы боридов кобальта и определяются химической природой аниона. В случае использования в качестве катализаторов оксидов кобальта наблюдаются большие скорости генерации  $\text{H}_2$ . С использованием методов ПЭМ, РФА, ИК-спектроскопии и измерения магнитной восприимчивости удалось показать, что по мере протекания гидролиза  $\text{NaBH}_4$  также наблюдается постепенное восстановление исходного оксида, сопровождающееся накоплением в образце ферромагнитной фазы боридов кобальта, количество которой зависит от степени разрушения  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Установлено, что активность  $\text{Co}_3\text{O}_4$  напрямую связана со скоростью его восстановления и содержанием активной ферромагнитной фазы боридов кобальта. Кроме того, данные бориды кобальта в оксидной матрице  $\text{Co}_3\text{O}_4$  также активны в процессе гидролиза другого гидрида –  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ .

Показано, что критическими факторами, определяющими активность боридов кобальта, формирующихся *in situ* в реакционной среде, являются природа исходного соединения кобальта (изучены свойства широкого ряда водорастворимых солей, гидроксида, основных солей,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiCoO}_2$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  различных способов получения), состав и концентрация гидридной среды ( $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ , смесь  $\text{NaBH}_4 + \text{NH}_3\text{BH}_3$ ), температура реакции и условия контакта катализатора с реакционной средой во время испытаний. Начат цикл работ по изучению состояния активной фазы методами ИК-спектроскопии, РФА, химического и термического анализа.

Для синтеза боридов кобальта и исследования их физико-химических и реакционных свойств имеется все необходимое оборудование и реактивы.

*Использованная литература*

1. C. Wu, F. Wu, Y. Bai, B. Yi, H. Zhang, Mater. Lett. 59 (2005) 1748.
2. G.N. Glavee, K.J. Klabunde, C.M. Sorensen, G.C. Hadjipanayis, Langmuir 9 (1993) 162.
3. S.U. Jeong, R.K. Kim, E.A. Cho, H.-J. Kim, S.-W. Nam, I.-H. Oh, S.-A. Hong, S.H. Kim, J. Power Sources 144 (2005) 129-134.
4. O.V. Komova, V.I. Simagina, O.V. Netskina, D.G. Kellerman, G.V. Odegova, A.V. Ishchenko, N.A. Rudina, Catal. Today 138 (2008) 260.
5. V.I. Simagina, O.V. Komova, A.M. Ozerova, O.V. Netskina, G.V. Odegova, D.G. Kellerman, O.A. Bulavchenko, A.V. Ishchenko, Appl. Catal., A 394 (2011) 86–92.
6. G.C. Andrews, T.C. Crawford, Tetrahedron Lett. 21 (1980) 693.