

КРАТКАЯ АННОТАЦИЯ РАБОТЫ

«Поиск активных фотокатализаторов для процесса гидролиза и гидротермолиза NH_3BH_3 на основе наноструктурированного TiO_2 »

*Кайль Николай Леонидович
Филиппов Тихон Николаевич*

Введение

На сегодняшний день все острее встает вопрос поиска альтернативных источников энергии и топлива в связи с постоянно растущим потреблением энергии и требованиями экологической безопасности в мире. Одним из возможных решений данной проблемы может выступать водородная энергетика, поскольку водород (H_2) является лидером по количеству энергии, приходящейся на единицу массы [1]. Кроме того, при проведении процесса окисления водорода в топливных элементах единственным продуктом является вода, что позволяет решить многие экологические задачи зеленой химии.

Одной из проблем для повсеместного использования топливных элементов является отсутствие компактной системы для хранения и генерации H_2 , поскольку используемые сейчас способы его хранения не удовлетворяют как массогабаритным, так и эксплуатационным требованиям. Решением данной проблемы могут выступать неорганические гидриды, являющиеся лидерами по гравиметрическому содержанию H_2 . Среди таких гидридов амминборан (NH_3BH_3) является наиболее перспективным, поскольку содержит 19,6 мас. % H_2 , стабилен при стандартных условиях, как на воздухе, так и в водном растворе, и способен выделять H_2 при сравнительно низкой температуре внешнего нагрева. Выделение H_2 из NH_3BH_3 можно осуществлять различными способами: при проведении термолиза (ступенчатый процесс, при котором первая молекула H_2 выделяется при $\sim 110^\circ\text{C}$, вторая при $\sim 150^\circ\text{C}$ и третья в районе 1170°C , причем при температуре выше 120°C процесс характеризуется образованием побочных токсичных борсодержащих газовых продуктов), каталитического гидролиза (процесс при котором выделяется три молекулы H_2 в условиях окружающей среды) и гидротермолиза (процесс характеризуется высокой скоростью генерации и выходом H_2 за счет сопряжения высокоэкзотермического процесса гидролиза и термолиза NH_3BH_3). Согласно полученным ранее данным, при гидротермолизе NH_3BH_3 достигается высокий показатель гравиметрической емкости по H_2 в 7,7 мас. %, что превышает требование на 2015 год.

Совсем недавно в литературе [2,3,4] (первая опубликована в 2013 году) было показано, что использование фотокатализа может быть альтернативой известным способам получения водорода из NH_3BH_3 . В данных работах продемонстрировано повышение эффективности выделения H_2 в видимой и УФ области спектра в процессе гидролиза NH_3BH_3 . В качестве фотокатализаторов были использованы оксиды молибдена, вольфрама, титана, а также

сульфид кадмия и другие соединения, обладающие плазмонным резонансом [2,5,6,7].
Данных о применении фотокатализаторов для процесса гидротермолиза нет.

Цель работы

Установление основных закономерностей процессов гидролиза и гидротермолиза NH_3BH_3 под воздействием света различной длины волны при варьировании свойств фотокатализаторов на основе наноструктурированного диоксида титана. Проведенное исследование позволит оптимизировать состав фотокатализатора и способ получения H_2 из композиций « $\text{NH}_3\text{BH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ » под действием света. На данный момент в литературе аналогичных исследований не представлено.

Основные задачи

1. Синтез ряда фотокатализаторов на основе наноструктурированного диоксида титана (нанотрубки и наностержни) и их исследование различными физическими методами (UV-Vis спектроскопия, РФЛА, БЭТ, ПЭМВР, РФА и др.)
2. Изучение активности полученных фотокатализаторов в кинетике выделения H_2 в ходе процессов гидролиза и гидротермолиза NH_3BH_3 при облучении светом с различной длиной волны.

Предполагаемые подходы к решению задач (этапы исследований)

- 1) Модернизация имеющейся лабораторной установки для проведения процесса под облучением в определенном диапазоне длин волн.
- 2) Исследование кинетики газовыделения H_2 в полученных композициях при варьировании концентрации NH_3BH_3 , состава и способа приготовления катализатора, длины волны подающего излучения и температуры проведения процесса.
- 3) Анализ полученных кинетических данных в соответствии с физико-химическими свойствами фотокатализаторов.
- 4) Подбор условий, приводящих к максимальному выходу и скорости выделения H_2 из композиций « $\text{NH}_3\text{BH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{фотокатализатор}$ ».

Имеющийся научный задел:

Кайль Н. Л. в составе Лаборатории исследования гидридных соединений на протяжении четырех лет активно исследует реакционные свойства NH_3BH_3 и водородгенерирующие композиции на его основе. Отработана методика проведения кинетических измерений при выделении H_2 из NH_3BH_3 в процессах гидролиза, термолиза и гидротермолиза. Разработана и опубликована методика по изучению стабильности водородгенерирующих композиций на основе NH_3BH_3 [8]. Показана перспективность исследования термолиза и гидротермолиза NH_3BH_3 при его контакте с TiO_2 [8,9].

Филиппов Т. Н. – сотрудник Группы фотокатализа, в течение четырех лет занимается синтезом и исследованием различных фотокатализаторов, а также проведением

фотокаталитических реакций под действием света с различной длиной волны [10]. Отработаны методики синтеза наноструктурированного диоксида титана с варьируемыми параметрами. Специализируется на синтезе модифицированного диоксида титана, активного в видимой области спектра.

Объединение опыта и накопленных знаний авторов будет способствовать успешной реализации проекта.

Экспериментальное оборудование:

Термостат НААКЕ К20; Магнитная мешалка с внутренним датчиком температур RCT ИКАТРОН ETS-D4 Fuzzy; Источники излучения – диоды (с длиной волны 365, 450, 520 нм, электрическая мощность – 30-100 Вт); Ксеноновая лампа высокого давления (имитация солнечного света); Спектрофотометр - Cary 100 Scan UV Visible Spectrophotometer.

Использованная литература:

-
- 1 Y. Demirel. Energy. Green Energy and Technology. Springer-Verlag London Ltd. XX P. 27 – 70, 2012.
 - 2 Z. Lou, Q. Gu, L. Xu, Y. Liao, C. Xue. Surfactant-free synthesis of plasmonic tungsten oxide nanowires with visible-light-enhanced hydrogen generation from ammonia borane // Chem. Asian J., V. 10, I. 6, P. 1291 – 1294, 2015.
 - 3 B. Pant, H. R. Pant, M. Park, Y. Liu, J.-W. Choi, N. A. M. Barakat, H.-Y. Kim. Electrospun CdS–TiO₂ doped carbon nanofibers for visible-light-induced photocatalytic hydrolysis of ammonia borane // Catalysis Communications, V. 50, P. 63 – 68, 2014.
 - 4 A. Yousef, N. A. M. Barakat, M. H. EL-Newehy, M. M. Ahmeda, H. Y. Kim. Catalytic hydrolysis of ammonia borane for hydrogen generation using Cu (0) nanoparticles supported on TiO₂ nanofibers // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, V. 470, P. 194 – 201, 2015.
 - 5 M. Kanehara, H. Koike, T. Yoshinaga, T. Teranishi. Indium tin oxide nanoparticles with compositionally tunable surface plasmon resonance frequencies in the near-IR region // J. Am. Chem. Soc. V. 131, P. 17736 – 17737, 2009.
 - 6 I. Kriegel, C. Jiang, J. Rodriguez-Fernández, R. D. Schaller, D. V. Talapin, E. da Como, J. Feldmann. Tuning the excitonic and plasmonic properties of copper chalcogenide nanocrystals // J. Am. Chem. Soc. V. 134, P. 1583 – 1590, 2012.
 - 7 H. Cheng, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita. Surfactant-free nonaqueous synthesis of plasmonic molybdenum oxide nanosheets with enhanced catalytic activity for hydrogen generation from ammonia borane under visible light // Angew. Chem. Int. Ed., V. 53, P. 2910 – 2914, 2014.
 - 8 O. V. Komova, V. I. Simagina, N. L. Kayl, G. V. Odegova, O. V. Netskina, Y. A. Chesalov, A. M. Ozerova. Improved low-temperature hydrogen generation from NH₃BH₃ and TiO₂ composites pretreated with water // Int. J. Hydr. Energy, V. 38, P. 6442 – 6449, 2013.
 - 9 Н. Л. Кайль, О. В. Комова, О.В. Нецкина, Г. В. Одегова, А. М. Озерова, В. И Симагина. Влияние TiO₂ на эффективность низкотемпературной генерации H₂ из твердофазных композиций на основе NH₃BH₃ // Химия в интересах устойчивого развития. Т. 22, С. 603 – 611, 2014
 - 10 P. A. Kolinko, T. N. Filippov, D. V. Kozlov, V. N. Parmon. Ethanol vapor photocatalytic oxidation with uranyl modified titania under visible light: Comparison with silica and alumina journal of photochemistry and photobiology A: chemistry V. 250, P. 72– 77, 2012.