

**Лесік С.М.**

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

**Іваненко І.М.**

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

## КОМПОЗИТНИЙ НІКЕЛЬ-ФЕРИТОВИЙ КАТАЛІЗАТОР ГІДРОЛІЗУ БОРОГІДРИДУ НАТРІЮ

*В умовах стрімкого розвитку науки і техніки значна нестача енергії є однією з ключових проблем сучасності. Традиційні енергетичні ресурси, такі як нафта, вугілля, природний газ, ядерна та гідроенергія досягли піку свого видобування. До того ж їх використання і перетворення супроводжується значними кліматичними змінами та забрудненням навколишнього середовища. Все більше країн намагаються перейти на нетрадиційні відновлювальні енергетичні джерела, але кількість ультрафіолету у сонячній енергетиці та кінетична енергія вітру у вітроенергетиці також обмежені. В цьому розрізі найбільшу увагу сучасності привертає водень, ресурс з найвищою енергетичною щільністю, перетворення якого не супроводжується шкідливими викидами. Транспортування чистого водню на великі відстані супроводжується високою вибухонебезпечністю, що є обмежуючим фактором широкого розповсюдження цієї технології. Для генерації водню запропоновано модельну гетерогенну каталітичну окисно-відновну реакцію гідролізу борогідриду натрію. Як каталізатор застосовували композитний нікелевий ферит на матриці з активного вугілля, який синтезували золь-гель методом за різних умов температурної обробки. Рентгеноструктурні дослідження синтезованих зразків підтвердили формування цільової фази кубічної сингонії нікелевого фериту та продемонстрували незначну залежність розміру кристаліту від зміни температури прожарювання, від 25 до 22 нм за температур від 400 до 600 °С, відповідно. Встановлено, що найвищу каталітичну активність проявляє каталізатор NFC1, отриманий за температури прожарювання 400 °С. Каталітична активність цього зразку описувалася показником виділення водню, який складав 800, 2080 та 2180 см<sup>3</sup>/(хв·г<sub>кат</sub>) за температури реакції 60, 70 та 80 °С, відповідно. Встановлено, що підвищення температури реакції до 70 °С значно пришвидшує процес гідролізу борогідриду натрію, а подальше збільшення температури впливає менш суттєво.*

**Ключові слова:** нікель ферит, золь-гель технологія, каталіз, гідроліз, борогідрид натрію, шпінель.

**Постановка проблеми.** Однією з основних проблем, з якою стикається сучасний світ є вичерпність запасів викопних ресурсів, видобування та перетворення яких, супроводжується зміною кліматичних умов та забрудненням навколишнього середовища. Постійний зростаючий розвиток сучасної електроніки та техніки, в умовах зростання кількості населення, потребує все більше електроенергії. Як видно з рис. 1, традиційні ресурси, такі як нафта, вугілля, природний газ, ядерна та гідроенергія досягли піку генерації [1]. Та лише генерація з відновлювальних джерел енергії зросла вдвічі за 5 останні роки.

Вирішення цієї проблеми потребує пошуку екологічно чистих, відновлювальних та безпечних джерел енергії. У цьому контексті велику увагу привертає водень, проста сполука утворена двома атомами Гідрогену. Водень має ряд важли-

вих переваг над іншими потенційними енергоносіями: безвідходне перетворення в чисту енергію, яка супроводжується утворенням чистої водяної пари; висока щільність енергії, яка характеризується теплотворною здатністю 120 000 000 Дж/кг; широка варіативність виділення, адже водень може бути отриманий з великої кількості різних сполук. Така велика щільність енергії супроводжується серйозними ризиками при роботі з цим газом, адже вибухонебезпечність водню ускладнює транспортування цього відновлювального носія енергії на великі відстані.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Існує декілька способів збереження та транспортування водню, основні з яких наведено в табл. 1 [2]. Стиснений до тисяч атмосфер водень є найбільш екологічним способом, але представляє високу вибухонебезпечність. Кріоконсервова-

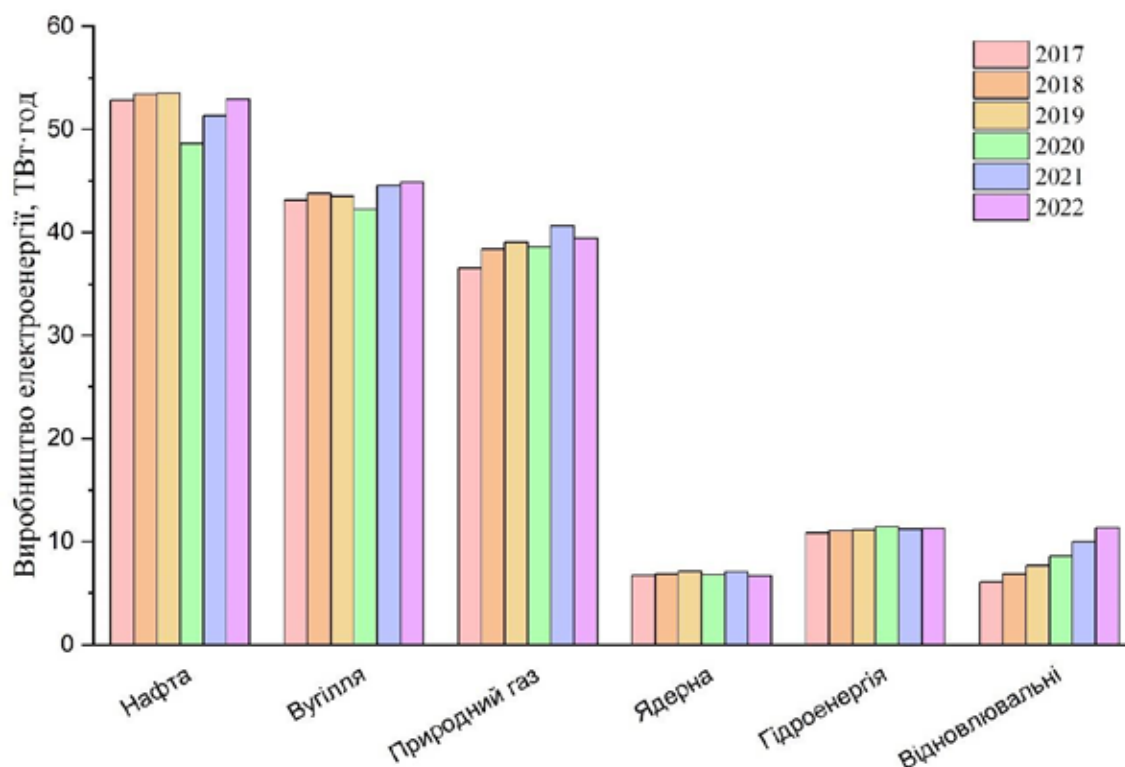


Рис. 1. Світове виробництво електроенергії з різних джерел

Таблиця 1

## Методи збереження та транспортування водню [2]

Фізичні				
Стиснений $H_2$		Кріоконсервований $H_2$		Рідкий $H_2$
Матеріальні				
Адсорбційний ( $MoF_5$ )	Органічний ( $(CH_2)_4-CH-CH_3$ )	Інтерметалічні гідриди ( $LaNi_5H_6$ )	Комплексні гідриди ( $NaAlH_4$ )	Тетраборогідриди ( $NaBH_4$ )

ний водень більш безпечний носій енергії, але потребує значних енерговитрат для досягнення температури  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ . Найбільш безпечним фізичним способом збереження та транспортування є зрідження водню, яке досягається за температур  $-253\text{ }^\circ\text{C}$  та нижче і супроводжується найбільшими енергетичними втратами. Для уникнення вибухонебезпечності чистого водню розроблені матеріальні способи, які дозволяють зберігати водень у безпечних сполуках та виділяти водень у місці використання. До того ж матеріальні способи дозволяють зменшити енерговитрати та зберегти достатній рівень екологічності процесу виділення водню. Адсорбційний та органічний способи потребують використання високих температур виділення водню:  $300\text{ }^\circ\text{C}$  і вище. Інтерметалічні та комплексні способи супроводжуються утворенням побічних продуктів під час виділення

водню, які економічно недоцільно відновлювати для повторного використання.

Тетраборогідридний спосіб вважається найбільш перспективним, адже дозволяє отримувати водень за технологічно низьких температур у присутності каталізаторів з неблагородних металів [3, с. 8]. Цей процес супроводжується утворенням метаборату, який легко відновлюється до вихідного борогідриду натрію для повторного використання.

Ця реакція ендотермічна, тому її швидкість підвищується з підвищенням температури (рис. 2) [4, с. 1197].

Швидкість реакції зростає з підвищенням вихідної концентрації борогідриду натрію (рис. 3) та дози каталізатора (рис. 4) [5, с. 29621]. Підвищення швидкості виділення водню в 7 разів досягається збільшенням вихідної концентрації  $NaBH_4$  з 1 до 7,5 %.

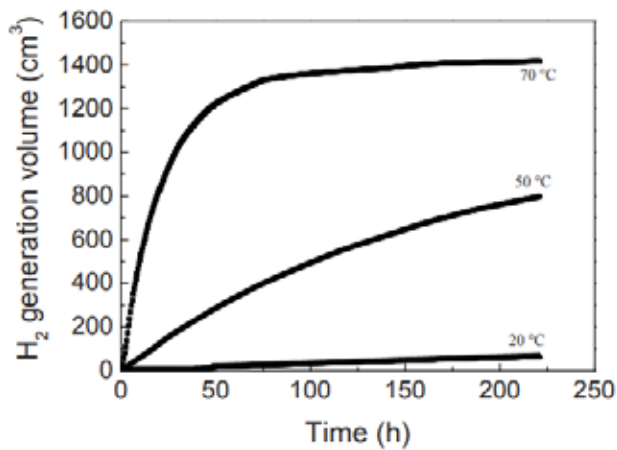


Рис. 2. Об'єм виділеного водню в часі за різних температур [4, с. 1197]

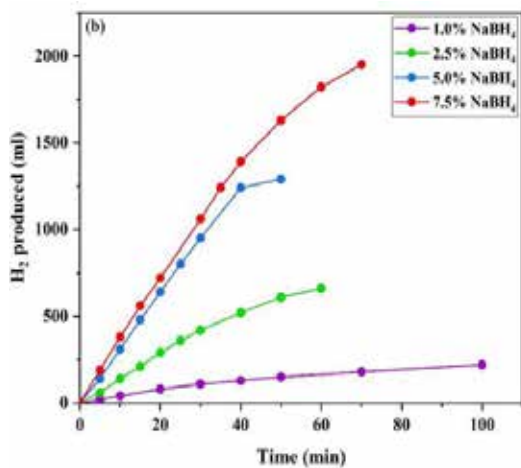


Рис. 3. Залежність об'єму виділеного водню від часу реакції за різних вихідних концентрацій борогідриду натрію [5, с. 29621]

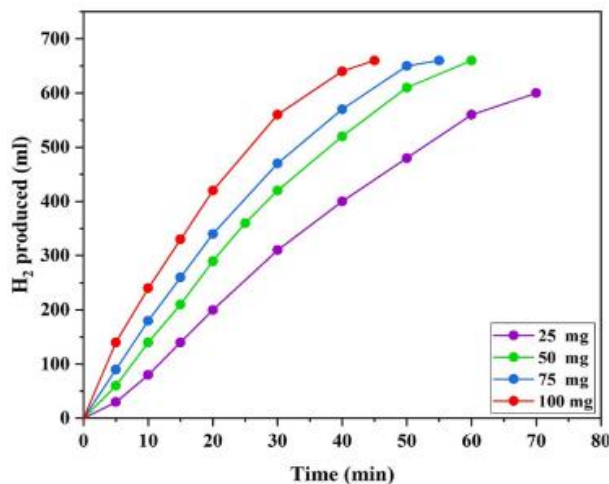


Рис. 4. Залежність об'єму виділеного водню від часу реакції за різної дози каталізатору [5, с. 29623]

Платина та рубідій є найактивнішими каталізаторами реакції гідролізу борогідриду натрію, але їх висока вартість та обмежені запаси перешкоджають їх широкому використанню [3, с. 5]. Показник виділення водню у присутності FeO сягає  $325 \text{ см}^3/(\text{хв} \cdot \Gamma_{\text{кат}})$  [5, с. 29623]. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> пришвидшує гідроліз борогідриду натрію лише втричі [6, с. 43].

Нікелеві ферити вважаються перспективними каталізаторами цього процесу, що пов'язано з одночасною присутністю в них іонів Me<sup>2+</sup> та Me<sup>3+</sup>, які утворюють каталітично активну редокс-пару. Наприклад, у присутності CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, показник виділення водню сягає  $622 \text{ см}^3/(\text{хв} \cdot \Gamma_{\text{кат}})$  [7, с. 13065],  $1500 \text{ см}^3/(\text{хв} \cdot \Gamma_{\text{кат}})$  [8, с. 23467] та  $1810 \text{ см}^3/(\text{хв} \cdot \Gamma_{\text{кат}})$  [9, с. 128287]. Широко вживаний та загальновідомий фотокаталізатор TiO<sub>2</sub> та композити на його основі (NiO/TiO<sub>2</sub>, SmO/TiO<sub>2</sub> та Sm/NiO/TiO<sub>2</sub>) майже не демонструють каталітичної активності, їх показник виділення водню знаходиться на рівні  $7-8 \text{ см}^3/(\text{хв} \cdot \Gamma_{\text{кат}})$  [10, с. 247]. Чистий NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> дозволяє отримувати водень з показником  $184 \text{ см}^3/(\text{хв} \cdot \Gamma_{\text{кат}})$  [11, с. 3977], а композитний NiB/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> –  $300-766 \text{ см}^3/(\text{хв} \cdot \Gamma_{\text{кат}})$  [11, с. 3978].

Синергетичний ефект нанесення каталітичного активного нікелевого фериту на матрицю активованого вугілля підтвердили в процесі видалення барвника Конго червоного. Композитний нікелевий ферит з вмістом 20 % вуглецю демонстрував підвищену у 2,18 разів каталітичну активність у модельному процесі [12, с. 11633].

**Постановка завдання.** Метою досліджень є синтез композитного нікелевого фериту з високою каталітичною активністю в реакції генерування водню. Для досягнення мети було вирішено наступні завдання: проаналізовано сучасний стан досліджень нікелевих феритів та їх композитів; підбрано та відпрацьовано ефективний метод синтезу; з'ясовано вплив умов синтезу на фазовий склад; досліджено каталітичну активність; встановлено взаємозв'язок між умовами синтезу, структурно-кристалічними параметрами та каталітичною активністю.

**Виклад основного матеріалу.** Композитні нікелеві ферити синтезовано золь-гель методом. Вихідний розчин приготовано шляхом розчинення кристалогідратів Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O та Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O з молярним співвідношенням [Ni<sup>2+</sup>]:[Fe<sup>3+</sup>] = 1:2 у дистильованій воді. До вихідного розчину додавали: 1) цитратну кислоту, виходячи із розрахункового співвідношення катіони Me : цитратна кислота = 1:1; 2) активоване вугілля, виходячи із розрахункового співвідношення нікелевий ферит : АВ = 1:1. Отриману суміш повільно упа-

ривали при постійному перемішуванні за температури 80 °С до утворення гелю. Останній висушували за температури 230 °С протягом 3 годин. Отриманий ксерогель прожарювали за температур 400, 500 та 600 °С впродовж 2 годин в інертному

середовищі, а синтезовані зразки названі NFC1, NFC2 та NFC3, відповідно.

Інфрачервоний спектр композитного нікелевого фериту NFC2 (рис. 5) демонструє дві смуги поглинання, що відповідають коливанням тетра-

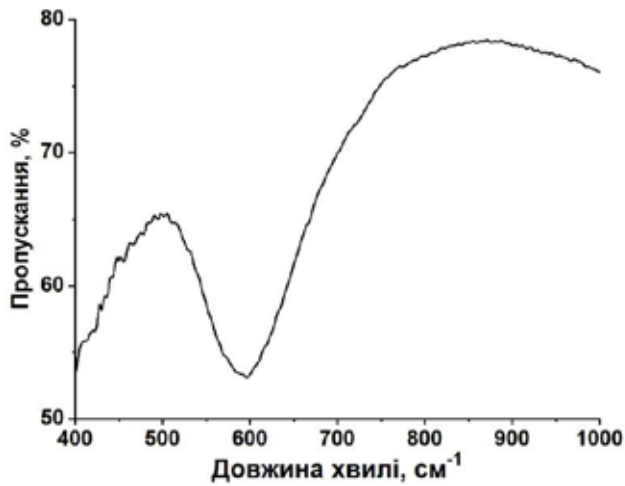


Рис. 5. Інфрачервоний спектр зразку NFC2

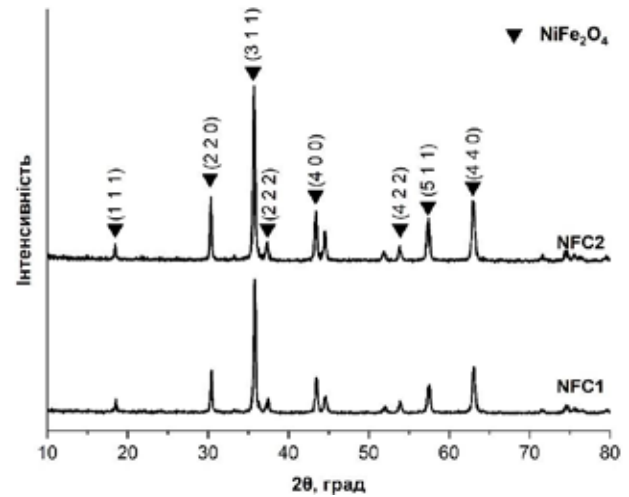


Рис. 6. Дифрактограми синтезованих зразків

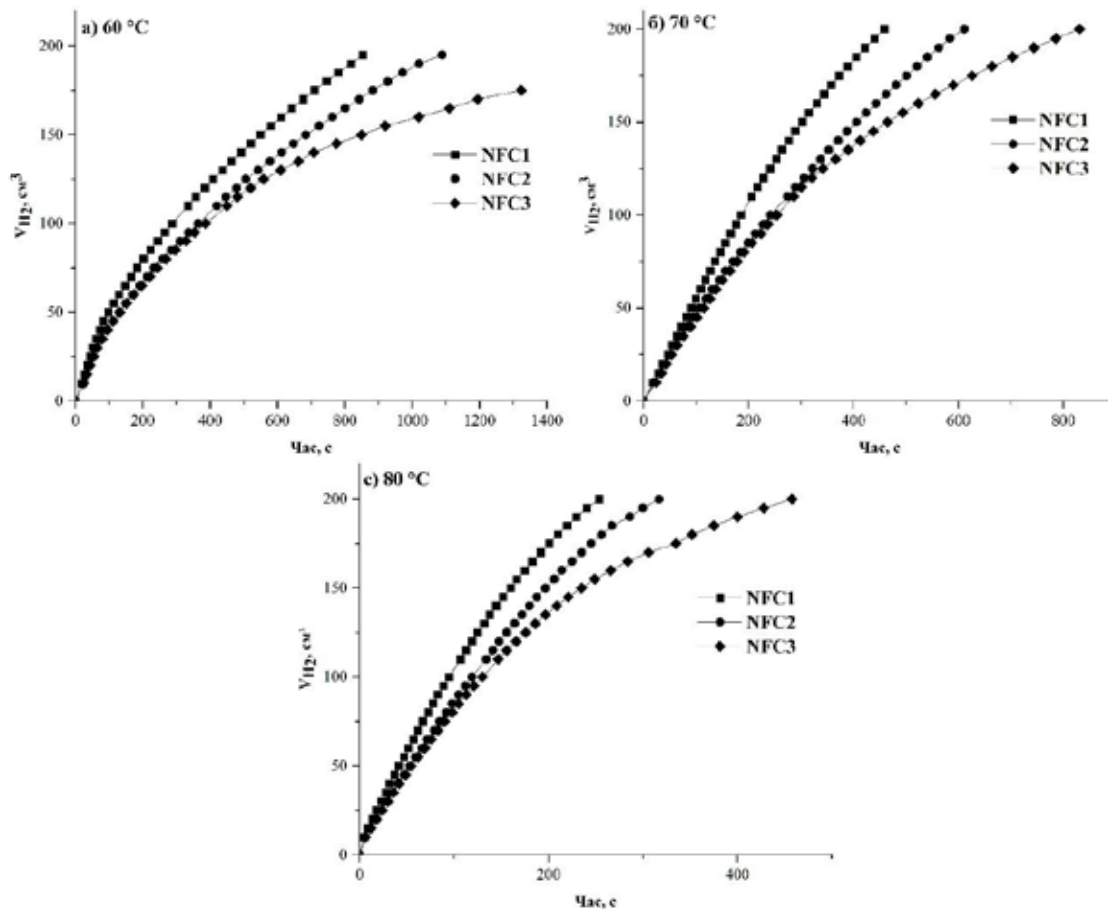


Рис. 7. Залежність об'єму виділеного водню від часу реакції за температур: 60 °С (а), 70 °С (б) та 80 °С (в)

Показник виділення водню, константа Арреніуса та енергія активації

Зразок	Температура, °C	ПВВ, см <sup>3</sup> /(хв·г <sub>кат</sub> )	$k_0$ , с <sup>-1</sup>	$E_a$ , кДж/моль
NFC1	60	800	4,74·10 <sup>5</sup>	53
	70	2080		
	80	2180		
NFC2	60	710	2,86·10 <sup>5</sup>	53
	70	1470		
	80	1710		
NFC3	60	600	9,86·10 <sup>4</sup>	50
	70	1330		
	80	1420		

едричних (500 см<sup>-1</sup>) та октаедричних (590 см<sup>-1</sup>) положень, що підтверджує шпінельну структуру синтезованого зразку.

Дифрактограми синтезованих зразків підтверджують утворення цільової фази нікелевого фериту кубічної сингонії (рис. 6). Збіжність характеристичних піків зі стандартною РФА картою JCPDS 10-0325 свідчить про високу чистоту синтезованих композитних нікелевих феритів. Розмір їх кристалітів зменшувався з 25 до 22 нм з підвищенням температури прожарювання від 400 до 600 °C.

Каталітичну активність композитних нікелевих феритів досліджували на волюмометричній установці. Умови досліджень: доза каталізатору 0,01 г, концентрація борогідриду натрію 1 % (0,1 г), температура реакції 60, 70 та 80 °C, час вимірювань не більше 15 хв. Результати досліджень представлені у вигляді залежності об'єму виділеного водню від часу реакції (рис. 7). Як видно з рис. 7, швидкість виділення водню зростає зі збільшення температури реакції. У присутності композитного нікелевого фериту, прожареного за нижчої температури, водень генерувався активніше.

Результати розрахунку показника виділення водню (ПВВ), константи Арреніуса ( $k_0$ ) та енергії активації ( $E_a$ ) представлені у табл. 2. З наведених

даних видно, що підвищення температури реакції з 60 до 70 °C дозволяє підвищити швидкість виділення водню в 2–2,5 рази, в той час, як підвищення температури з 70 до 80 °C прискорює швидкість виділення водню лише на 5–15 %. Отримані значення енергії активації практично не залежать від умов синтезу і добре узгоджуються з літературними даними [11, с. 3978].

**Висновки.** Відпрацьовано умови синтезу композитного нікелевого фериту з активованим вугіллям модифікованим золь-гель методом, який дозволяє отримувати NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> кубічної сингонії без побічних фаз (за даними рентгенівської дифракції) зі структурою зворотної шпінелі (за результатами інфрачервоної спектроскопії).

Встановлено, що синтезовані композитні нікелеві ферити з активованим вугіллям демонструють високу каталітичну активність в реакції виділення водню шляхом гідролізу борогідриду натрію у порівнянні з відомими літературними даними, що вочевидь викликано збільшенням питомої площі каталізатору. Найвищу каталітичну активність з показником виділення водню 2080 см<sup>3</sup>/(хв·г<sub>кат</sub>) за температури реакції 70 °C продемонстрував композит, отриманий за найнижчої температури прожарювання, яка становила 400 °C.

#### Список літератури:

1. Electricity Mix. *Our World in Data*. URL: <https://ourworldindata.org/electricity-mix>
2. Hydrogen Storage. *Energy.gov*. URL: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage>
3. Abdelhamid H. N. A review on hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021. Vol. 46, no. 1. P. 726–765. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.186>
4. Vilarinho-Franco T., Tenu R., Delmas J. Lifetime Analysis of a Hydrogen Generator by Hydrolysis of Sodium Borohydride. *Energy Procedia*. 2013. Vol. 36. P. 1192–1201. URL: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.07.135>
5. Ekinci A. Positive roles of microwave irradiation in hydrogen production from hydrolysis of sodium borohydride using iron oxide catalyst synthesized with watermelon seed peel extract by green method. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2023. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.04.166>

6. Sahiner N., Yasar A. O., Aktas N. H<sub>2</sub> generation from NaBH<sub>4</sub> methanolysis via magnetic field sensitive ionic liquid coated silica particles as catalyst. *Surfaces and Interfaces*. 2017. Vol. 8. P. 36–44. URL: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2017.04.006>
7. Tang M., Xia F., Gao C. Preparation of magnetically recyclable CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/RGO for catalytic hydrolysis of sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016. Vol. 41, no. 30. P. 13058–13068. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.034>
8. Zhang E., Xu R., Wang L. One-pot synthesis of magnetic copper ferrite nanocubes for hydrogen production by hydrolysis of sodium borohydride. *Ceramics International*. 2023. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.04.178>
9. Alshammari H.A., Alshammari K., Alhassan S. Low temperature sol-gel synthesis of copper zinc ferrite for hydrogen catalytic hydrolysis of sodium borohydride. *Materials Chemistry and Physics*. 2023. P. 128287. URL: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.128287>
10. Avanash A.C., Ashif H., Faheem A.S. Preparation and application of Sm–Ni oxide doped TiO<sub>2</sub> nanofiber as catalyst in hydrogen production from sodium borohydride hydrolysis. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2015. Vol. 484. P. 242–252. URL: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.08.007>
11. Liang Z., Li Q., Li F. Hydrogen generation from hydrolysis of NaBH<sub>4</sub> based on high stable NiB/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. Vol. 42, no. 7. P. 3971–3980. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.10.115>
12. Zhu H.-Y., Jiang R., Huang S.-H. Novel magnetic NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/multi-walled carbon nanotubes hybrids: Facile synthesis, characterization, and application to the treatment of dyeing wastewater. *Ceramics International*. 2015. Vol. 41, no. 9. P. 11625–11631. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.05.122>

#### Lesik S.M., Ivanenko I.M. COMPOSITE NICKEL-FERRITE CATALYST FOR HYDROLYSIS OF SODIUM BOROHYDRIDE

*In the conditions of rapid development of science and technology, a significant lack of energy is one of the key problems of our time. Traditional energy resources such as oil, coal, natural gas, nuclear and hydropower have reached peak production. In addition, their use and transformation is accompanied by significant climatic changes and environmental pollution. More and more countries are trying to switch to non-traditional renewable energy sources, but the amount of ultraviolet in solar energy and the kinetic energy of the wind in wind energy are also limited. In this context, hydrogen, a resource with the highest energy density, the transformation of which is not accompanied by harmful emissions, attracts the most attention today. Transportation of pure hydrogen over long distances is accompanied by high explosiveness, which is a limiting factor for the wide spread of this technology. A model heterogeneous catalytic redox reaction of sodium borohydride hydrolysis is proposed for hydrogen generation. Composite nickel ferrite on a matrix of activated carbon, which was synthesized by the sol-gel method under different conditions of temperature treatment, was used as a catalyst. X-ray structural studies of the synthesized samples confirmed the formation of the target phase of cubic syngonia of nickel ferrite and demonstrated a slight dependence of the crystallite size on the change in the firing temperature, from 25 to 22 nm at temperatures from 400 to 600 °C, respectively. It was established that the highest catalytic activity is shown by the NFC1 catalyst, obtained at a calcination temperature of 400 °C. The catalytic activity of this sample was described by the rate of hydrogen evolution, which was 800, 2080, and 2180 cm<sup>3</sup>/(min·hcat) at reaction temperatures of 60, 70, and 80 °C, respectively. It was established that increasing the reaction temperature to 70 °C significantly accelerates the hydrolysis of sodium borohydride, and a further increase in temperature has a less significant effect.*

**Key words:** nickel ferrite, sol-gel technology, catalysis, hydrolysis, sodium borohydride, spinel.