

УДК 544.01

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ БОРОГИДРИД-ИОНА НА НИКЕЛЕВОМ ЭЛЕКТРОДЕ:
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

В. О. Романова ✉, **А. В. Романов**, **А. В. Чуриков**, **И. М. Гамаюнова**, **М. А. Чуриков**

*Саратовский государственный университет
410012, Россия, Саратов, ул. Астраханская, 83*

✉E-mail: nikanor_verona@mail.ru
Поступила в редакцию 16.06.14 г.

Проведено исследование анодного окисления борогидрид-иона BH_4^- на каталитически активном никелевом электроде методами потенциостатического включения, гальваностатического включения, циклической вольтамперометрии и ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием. Установлен состав ряда интермедиатов процесса электроокисления BH_4^- -иона и механизм разложения борогидрида, схема которого включает следующие основные стадии: $\text{BH}_4^- \rightarrow \text{BH}_3(\text{OH})^- \rightarrow \text{BH}_2(\text{OH})_2^- \rightarrow \text{BH}(\text{OH})_3^- \rightarrow \text{B}(\text{OH})_4^-$. Установлены закономерности кинетики электроокисления BH_4^- -иона на Ni-электроде. Коэффициент диффузии BH_4^- -иона в водном растворе при температуре 25 °С, измеренный электрохимическими методами, составил от $5.3 \cdot 10^{-5}$ до $1.6 \cdot 10^{-5}$, среднее значение $2 \cdot 10^{-5}$ см²/с.

Ключевые слова: борогидриды, ИК-спектроскопия, циклическая вольтамперометрия, потенциостатический и гальваностатический методы, водородная энергетика.

**ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF BOROHYDRIDE-ION ON NICKEL ELECTRODE:
A STUDY BY THE METHOD OF IR-SPECTROSCOPY**

V. O. Romanova ✉, **A. V. Romanov**, **A. V. Churikov**, **I. M. Gamayunova**, **M. A. Churikov**

Saratov State University, 83, Astrakhanskaya str., Saratov, 410012, Russia

✉E-mail: nikanor_verona@mail.ru
Received 16.06.14

The study of the anodic oxidation of borohydride-ion BH_4^- on catalytically active nickel electrode by methods of potentiostatic inclusion, galvanostatically inclusion, cyclic voltammetry and infrared spectroscopy with Fourier transformation. The composition of some intermediates of the process of electrochemical oxidation of BH_4^- and the mechanism of decomposition of borohydride, which includes the following basic stages: $\text{BH}_4^- \rightarrow \text{BH}_3(\text{OH})^- \rightarrow \text{BH}_2(\text{OH})_2^- \rightarrow \text{BH}(\text{OH})_3^- \rightarrow \text{B}(\text{OH})_4^-$, is determined. The regularities of the kinetics of the electrochemical oxidation of BH_4^- – ion Ni-electrode is determined. The diffusion coefficient BH_4^- -ion in aqueous solution at a temperature of 25 °C, measured by electrochemical methods, ranges from $5.3 \cdot 10^{-5}$ to $1.6 \cdot 10^{-5}$, the average value of $2 \cdot 10^{-5}$ cm²/s.

Key words: borohydride, IR-spectroscopy, cyclic voltammetry, potentiostatic and galvanostatic methods, hydrogen energy.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к борогидридным топливным элементам (ТЭ) обусловлен их высокой теоретической энергией: 9.3 Вт·ч/г для электрохимической системы NaBH_4/O_2 ; 6.5 Вт·ч/г для системы KBH_4/O_2 при 8-электронном окислении борогидрид-иона ($8\text{e}^-/\text{BH}_4^-$). Стандартный электродный потенциал пары $\text{VO}_2^-/\text{BH}_4^-$ на 1.24 В отрицательнее стандартного потенциала водородного электрода. Борогидриды могут быть легко гидролизваны с образованием газообразного H_2 , потому соли MeBH_4 привлекательны в качестве источника водорода для водородных ТЭ [1–4]. К сожалению, эти многообещающие характеристики пока не реализованы в полной мере [5], что связано с рядом причин: 1) в борогидридном ТЭ прямого действия (DBFC) пробле-

матично достичь оптимального соотношения активных компонентов BH_4^- : OH^- : H_2O в составе воднощелочных топливных смесей [6–10]; 2) всегда существует возможность протекания неконтролируемого гидролиза BH_4^- с потерей газообразного H_2 ; 3) потенциал анодного окисления BH_4^- -иона имеет компромиссную природу, зависит от каталитических и поверхностных свойств анода, из-за чего оказывается существенно положительнее теоретической величины. Анализ направлений повышения энергетических характеристик борогидридных ТЭ путём ингибирования побочных процессов электроокисления BH_4^- -иона и разработки эффективных каталитических систем представлен в ряде обзоров [11–15].

Хотя первые варианты DBFC были предложены ещё в 1960 г., а реакции анодного окисления BH_4^- и сопутствующие процессы гидролиза неоднократно

но исследовались, нет единого мнения о механизме электроокисления BH_4^- на различных металлах, что объясняется трудностью фиксации интермедиатов [2, 16]. Установление стадий электроокисления важно как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения при выяснении причин ограниченности энергетических и мощностных характеристик DBFC. В большинстве посвящённых этой проблеме работ [17–21] исследуется электроокисление BH_4^- -иона на платиновых и золотых электродах как наиболее распространённых электрокатализаторах [13, 22–24]. Высокая стоимость подобных материалов побуждает искать другие, более доступные, каталитические системы [25–29]. Одним из материалов, обладающих высокой каталитической активностью по отношению к борогидрид-иону, является металлический никель. Процесс электроокисления BH_4^- на каталитически активном никелевом электроде пока не изучен в полной мере [16, 25, 26]. Причиной неопределённости часто является отсутствие надёжных экспериментальных доказательств присутствия того или иного интермедиата [2].

В данной работе механизм электроокисления BH_4^- -иона на никелевом электроде исследован методом инфракрасной (ИК) спектроскопии с Фурье-преобразованием (FTIR) с целью достоверной фиксации образующихся интермедиатов, кинетические закономерности электрохимического окисления борогидрида исследованы методами циклической вольтамперометрии (ЦВА), потенциостатического и гальваностатического включения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процесс электрохимического окисления BH_4^- -иона изучался в растворах, содержащих анионы OH^- и BH_4^- . Использовались водные растворы, специально приготовленные из химически чистых реактивов NaBH_4 , NaOH , NH_3BH_3 , H_3BO_3 , NaBO_2 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (производители «ЭКРОС» и «Авиабор», Россия) и дистиллированной воды, не содержащей растворенного углекислого газа. Взвешивание проводили на лабораторных электронных цифровых весах ВЛТ-150-П (точность взвешивания ± 0.001 г). Точный состав растворов рассчитывался с учётом содержания основного вещества в реактивах. Анионный состав всех анализируемых растворов представлен в табл. 1.

Электрохимические измерения выполнялись на установке «Модуль ЕМ-04» (производитель НТФ «Вольта», Россия) в стеклянных ячейках, содержащих поставляемый с прибором никелевый вращающийся дисковый электрод (ВДЭ) в тефлоновой оболочке с видимой площадью поверхности торца

0.19 cm^2 , оксидно-ртутный HgO/Hg электрод сравнения и вспомогательный электрод ЭПЛ-02. Объём исследуемого раствора составлял 10 мл. Поверхность никелевого электрода перед каждым измерением очищалась в 0.1 М растворе HCl .

Таблица 1

Характеризация анализируемых растворов: состав, плотность, концентрация

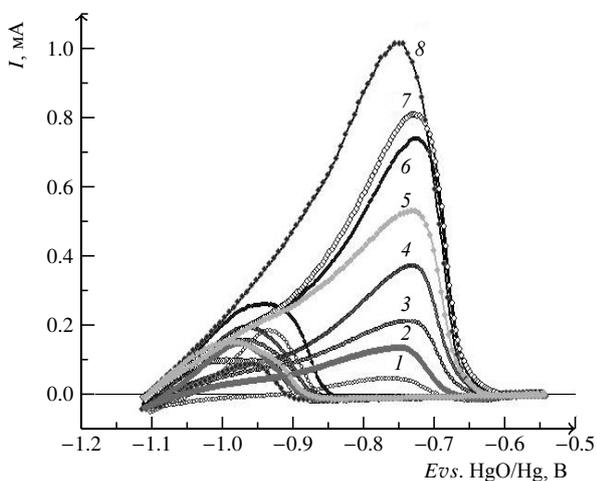
Номер раствора	моль/л		ρ , г/мл	мас. %		ммоль/г	
	$[\text{OH}^-]$	$[\text{BH}_4^-]$		OH^-	BH_4^-	OH^-	BH_4^-
1	3.00	0.05	1.113	4.583	0.067	2.694	0.045
2	5.00	0.10	1.178	7.217	0.126	4.244	0.085
3	5.00	0.50	1.179	7.212	0.629	4.241	0.424
4	5.00	1.00	1.180	7.206	1.258	4.237	0.847
5	5.00	1.50	1.181	7.199	1.885	4.233	1.270

Циклические вольтамперограммы регистрировались в интервале потенциалов $-1.0 \div -0.5$ В (vs. HgO/Hg) при скоростях развёртки $v = 0.04 \div 2$ мВ/с в режиме IR_{om} компенсации. Все потенциалы в тексте приведены относительно стандартного электрода сравнения HgO/Hg . Метод гальваностатического включения применялся в режиме 26 мкА/ cm^2 без IR_{om} компенсации; длительность токового импульса составляла 100 с; период возмущающего воздействия сменялся бестоковым периодом длительностью 500 с. Потенциостатическая микрополяризация рабочего электрода осуществлялась в режиме IR_{om} компенсации включением малых ступенек потенциала $\Delta E = 20$ мВ. Хроноамперограммы представляли собой быстрый всплеск тока с последующим убыванием его до нуля за время порядка единиц минут или десятков минут. Развёртку потенциала, а также скачки тока и потенциала задавали потенциостатом ПИ-50-1. Отклик электрода в виде транзиентов потенциала и тока фиксировали устройством компьютерной регистрации данных Flash-Recorder-SD (производитель «ADClab», Россия).

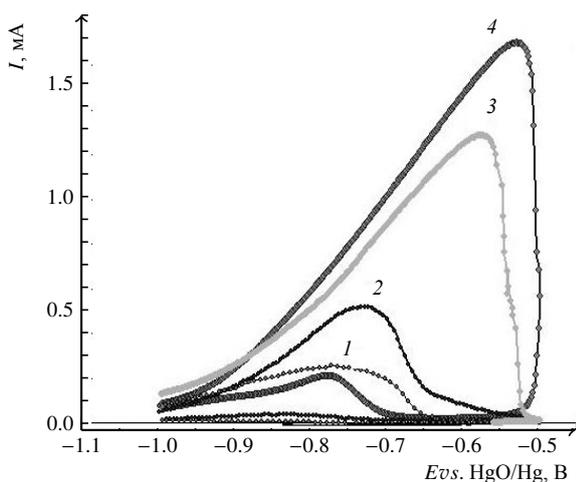
ИК-спектры анализируемых растворов и растворов сравнения были сняты на FTIR спектрометре высокого разрешения Irtaffinity-1 (производитель SHIMADZU, Япония) в диапазоне $7000\text{--}450$ cm^{-1} при разрешении 4 cm^{-1} . В качестве растворов сравнения использовались раствор 1 (для получения информации о связи В–Н), 0.05 М H_3BO_3 , 0.05 М NaBO_2 и 0.05 М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (табл. 1) (для получения информации о связи В–О). Интерпретация ИК-спектров проводилась на основании справочных и литературных данных. Моделирование ИК-спектров интермедиатов процесса разложения борогидрида проводилось с использованием программы CHEM Office 11 с расчётным блоком GAMESS.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс электроокисления BH_4^- -иона необратим. На циклических вольтамперограммах, полученных в щелочных растворах NaBH_4 (рис. 1, а, б), обнаруживаются чёткие анодные максимумы тока как при анодном смещении потенциала, так и при обратном сканировании потенциала в катодную сторону. Следует отметить, что появление анодного максимума на ЦВА при обратном сканировании потенциала более выражено при низких скоростях развёртки (рис. 1, а) и небольших концентрациях борогидрида в растворе (рис. 1, б). Увеличение скорости развёртки потенциала v приводит к постепенному сдвигу вправо анодных пиков, при этом амплитуда анодного пика на катодной ветви кривой постепенно уменьшается (см. рис. 1, а).



а



б

Рис. 1. Циклические вольтамперограммы никелевого электрода, полученные при различных скоростях сканирования потенциала v , мВ/с: 1 – 0.04, 2 – 0.05, 3 – 0.1, 4 – 0.2, 5 – 0.25, 6 – 0.4, 7 – 0.5, 8 – 2 (раствор 1) (а) и различных концентраций BH_4^- -иона: 1 – раствор 2; 2 – раствор 3; 3 – раствор 4; 4 – раствор 5 ($v = 0.2$ мВ/с) (б). Скорость вращения ВДЭ 1000 об/мин

С целью идентификации интермедиатов, образующихся в процессе электроокисления BH_4^- на никелевом электроде, был применён метод FTIR. Для установления характеристических волновых чисел, соответствующим группам связей В–О и В–Н, были сняты ИК-спектры растворов сравнения (рис. 2, а).

Для растворов соединений, содержащих связь В–О (рис. 2, а, кривые 1–3), характерно наличие общих спектральных линий. Так, полоса поглощения ($600\text{--}690\text{ см}^{-1}$) соответствует либрационным неплоскостным колебаниям В–О групп [$\nu(\text{B}_3\text{--O})$] [30]. Данная спектральная линия перекрывается с широкой полосой с максимумом около 70 см^{-1} , которая относится к либрационным [$\nu(\text{O--H})$] колебаниям молекулы H_2O [31]. Полоса при 668 см^{-1} относится к H_3BO_3 [32], также наблюдается слабый пик поглощения, характерный для валентных симметричных $\sim 906\text{ см}^{-1}$ [$\nu_s(\text{B}_3\text{--O})$] [33] и ассиметричных $\sim 1360\text{ см}^{-1}$ [$\nu_{as}(\text{B}_3\text{--O})$] колебаний связи В–О [34] ($\text{B}_n\text{--O}$ – означает бор с координационным числом, равным n , где $n = 3, 4$).

На ИК-спектрах всех растворов сравнения присутствует полоса поглощения $\sim 1650\text{ см}^{-1}$, ответственная за деформационные колебания молекул воды [$\delta(\text{H--O--H})$] [32, 35, 36].

В качестве исследуемого раствора был взят раствор состава 1 с низкой концентрацией BH_4^- -иона (табл. 1). На ИК-спектре этого раствора помимо набора спектральных линий, характерных для борогидрида натрия $\sim 2314\text{--}2335\text{ см}^{-1}$ [$\nu(\text{B--H})$] [11, 37], присутствует полоса при 1080 см^{-1} [17, 34, 37], соответствующая деформационным ассиметричным колебаниям [$\delta_{as}(\text{B--H})$].

Широкая область $3090\text{--}3630\text{ см}^{-1}$ [30, 33] ответственна за валентные колебания гидроксильных групп [$\nu(\text{O--H})$], связанных за счёт внутри – и межмолекулярных водородных связей. На ИК-спектре щелочного раствора NaBH_4 следует отметить также и узкую спектральную линию при 3668 см^{-1} , соответствующую валентным колебаниям гидроксид-иона OH^- . Такое поведение характерно для NaOH [32].

На рис. 2, представлены результаты мониторинга электроокисления BH_4^- на никелевом электроде методом ИК-спектроскопии. Анодное смещение потенциала в процессе вольтамперометрии исследуемого борогидридного раствора сопровождается изменением интенсивности спектральных линий, обусловленных либрационными, деформационными или валентными колебаниями связей В–О, В–Н и О–Н групп: 680 см^{-1} [$\nu(\text{B}_3\text{--O})$]; 960 см^{-1} [$\delta_s(\text{B--H})$], 1360 см^{-1} ($\nu_{as}(\text{B}_3\text{--O})$); 1080 см^{-1}

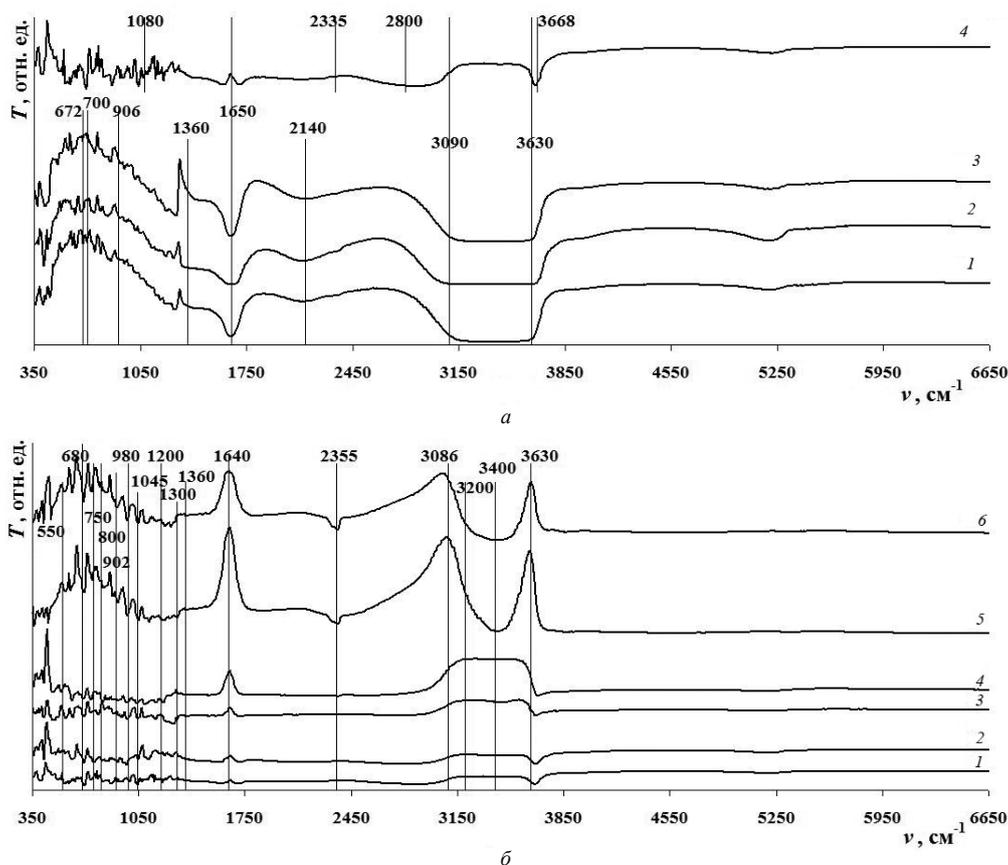


Рис. 2. ИК-спектры растворов сравнения: 1 – 0.05 М H_3BO_3 , 2 – 0.05 М NaBO_2 , 3 – 0.05 М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 4 – раствор 1 и раствора 1, полученного на никелевом ВДЭ при различных потенциалах относительно HgO/Hg (E , В): 1 – минус 1.108, 2 – минус 0.977, 3 – минус 0.857 В, 4 – минус 0.737, 5 – минус 0.617, 6 – минус 0.501 (б). Скорость вращения ВДЭ 1000 об/мин, скорость сканирования потенциала 0.2 мВ/с

($\delta_{as}(\text{B-H})$); 1635 cm^{-1} ($\delta(\text{H-O-H})$); 2361 cm^{-1} ($\nu(\text{B-H})$); $3060\text{--}3630 \text{ cm}^{-1}$ $\nu\text{O-H}$ [11, 17, 18, 30–38].

Наибольший интерес представляют зависимости интенсивности спектральных полос, обусловленных деформационными или валентными колебаниями связей В–О; В–Н и О–Н групп, от потенциала (рис. 3). Согласно этим зависимостям, при смещении потенциала в сторону больших значений наблюдается уменьшение интенсивности спектральных линий, обусловленных плоскими деформационными колебаниями маятникового типа [$\delta(\text{B-H})$] (960 cm^{-1}) и симметричными [$\delta_s(\text{B-H})$] (1080 cm^{-1}) деформационными колебаниями групп В–Н плоской молекулы BH_3 (D_{3h} симметрия) [18] и увеличение поглощения в области $3200\text{--}3400 \text{ cm}^{-1}$, характерной для валентных колебаний внутри – и межмолекулярных водородных связей гидроксильных групп ($\nu(\text{O-H})$). В системе уменьшается количество молекул BH_3 и увеличивается концентрация В–О ($1350\text{--}1400 \text{ cm}^{-1}$) [38] и О–Н частиц (3410 cm^{-1}). Практически при всех потенциалах присутствует широкая область поглощения $1200\text{--}1250 \text{ cm}^{-1}$ (колебания В–Н групп [$\delta(\text{BO-H})$]), интенсивность кото-

рой при смещении потенциала от -0.977 до -0.501 В значительно уменьшается и может быть отнесена к интермедиату $\text{BH}_3(\text{OH})^-$, который одним из первых образуется в результате разложения борогидрида [4]. Данный интермедиат достаточно устойчив [39], вследствие чего он присутствует практически при всех потенциалах, и его наличие подтверждалось методом ЯМР [4]. Доказательства наличия $\text{BH}_3(\text{OH})^-$ как одного из промежуточных продуктов окисления борогидрид-иона, представлены также в работах [17, 18], в которых исследование электроокисления BH_4^- проводилось *in situ* FTIR-методом на Au – и Pt-электродах.

При потенциалах -0.977 и -0.857 В присутствуют пики поглощения при 550 cm^{-1} [$\delta(\text{B}_4\text{-O})$], 800 cm^{-1} [$\nu_s(\text{B}_4\text{-O})$], 1200 cm^{-1} ([$\delta(\text{BO-H})$]), а также характерные для борогидрида 1640 cm^{-1} ([$\delta(\text{H-O-H})$]), 2355 cm^{-1} ($\nu(\text{B-H})$) [40]; и широкая область при $3200\text{--}3400 \text{ cm}^{-1}$ [$\nu(\text{O-H})$]. Наличие пиков поглощения при $\sim 550 \text{ cm}^{-1}$, 800 cm^{-1} и 1200 cm^{-1} связано с присутствием интермедиата состава $\text{BH}_2(\text{OH})_2^-$.

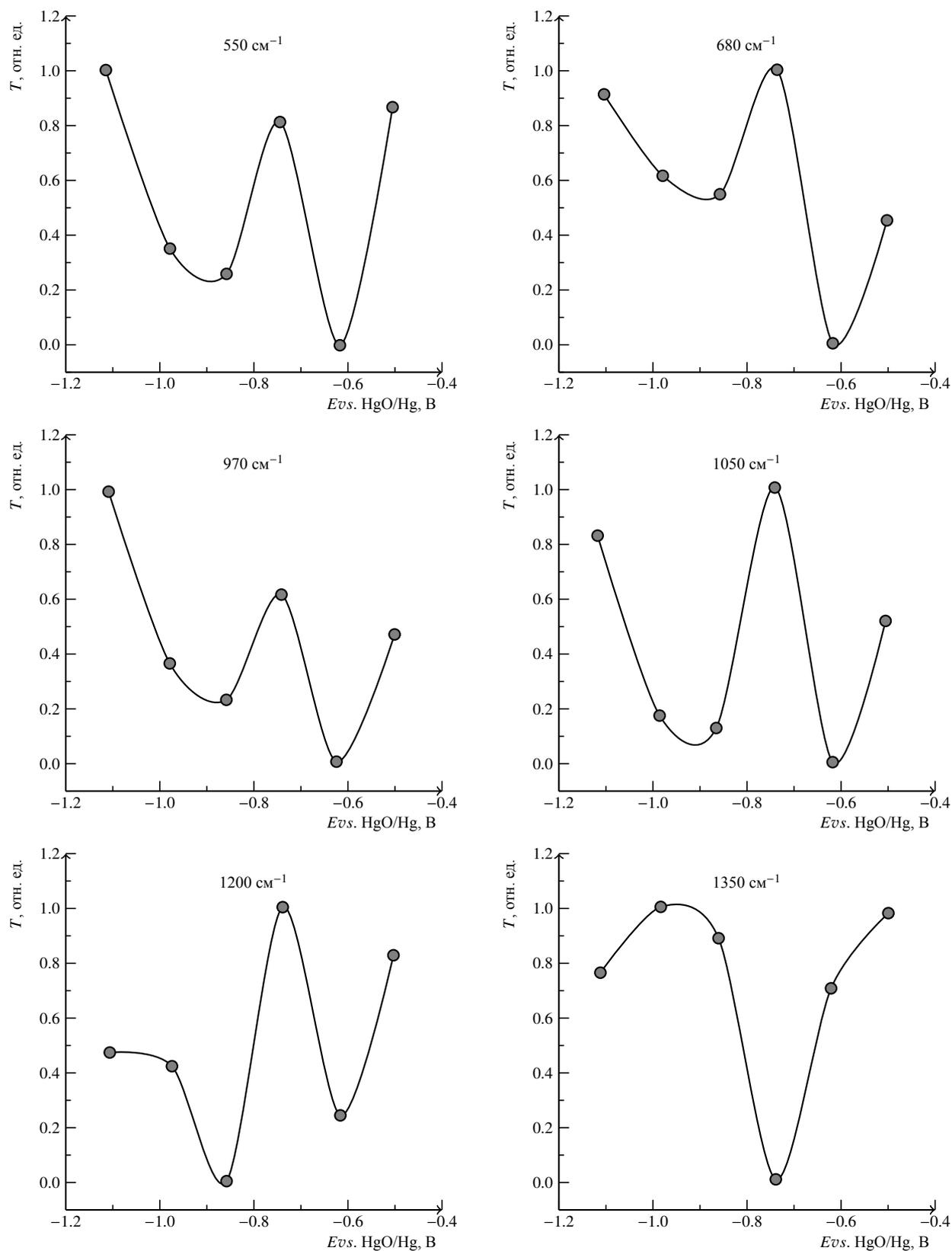
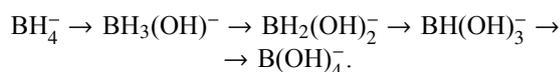


Рис. 3. Изменение интенсивностей спектральных линий, соответствующих группам связей В-О, В-Н и О-Н, при сканировании потенциала никелевого электрода

В интервале потенциалов от -0.736 до -0.617 В наблюдается трансформация ИК-спектра: резко увеличивается поглощение в областях $3050\text{--}3650$ и 1654 см^{-1} (валентные и деформационные колебания воды), а также наблюдается значительное уменьшение интенсивности пиков поглощения в области $2330\text{--}2350\text{ см}^{-1}$, характерных для борогидрида, что связано с частичным его окислением до $\text{ВН}(\text{ОН})_3^-$ [36]. При потенциале -0.617 В наблюдается увеличение поглощения В–О групп при $\sim 1350\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ [$\nu_{as}(\text{В}_3\text{--O})$], также присутствуют пики поглощения в длинноволновой области $\sim 750\text{ см}^{-1}$ [$\nu_s(\text{В}_4\text{--O})$], 902 см^{-1} [$\nu_s(\text{В}_3\text{--O})$], 980 см^{-1} [$\delta_s(\text{В--H})$], 1045 см^{-1} [$\nu_{as}(\text{В}_4\text{--O})$], и характерные для борогидрида при 1640 см^{-1} [$\delta(\text{H--O--H})$], 2355 см^{-1} ($\nu(\text{В--H})$); широкая область $3200\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ [$\nu(\text{O--H})$]. Полученные значения характерных волновых чисел могут быть отнесены к промежуточному интермедиату окисления борогидрида $\text{ВН}(\text{ОН})_3^-$, который также достаточно стабилен [39].

Следует отметить, что превращение ВН_4^- в $\text{ВН}_3(\text{ОН})^-$ обусловлено не только электроокислением, но и гидролизом борогидрида на каталитически активной поверхности никелевого электрода, что подтверждается близостью к 1 интенсивности соответствующих этому интермедиату спектральных линий, полученных в растворе 1 до начала анодной поляризации электрода (см. рис. 2, б, 3). Подобный механизм окисления ВН_4^- -иона через окисление интермедиата $\text{ВН}_3(\text{ОН})^-$, сопровождающееся образованием H_2 на поверхности Ni-электрода, согласуется с результатами работ [40–43].

Согласно представленным данным, процесс электроокисления борогидрида является стадийным и протекает согласно схеме



С целью изучения кинетики электроокисления ВН_4^- в работе представлены результаты исследования электрохимического окисления борогидрида методами циклической вольтамперометрии (ЦВА), потенциостатического и гальваностатического включения. Данные методы позволяют оценить один из важнейших параметров электрохимического процесса окисления борогидрида, протекающего на каталитически активном никелевом электроде, а именно коэффициент диффузии ВН_4^- .

Циклическая вольтамперометрия на вращающемся дисковом электроде

На рис. 1 представлены циклические вольтамперограммы никелевого электрода в щелочном рас-

творе борогидрида натрия при различных скоростях развёртки потенциала и концентрациях соли. Как видно из рисунка, амплитуда тока в пике, проявляющемся при анодном направлении сканирования потенциала (I_p), возрастает как при увеличении скорости развёртки потенциала (см. рис. 1, а), так и при увеличении концентрации ВН_4^- -иона (см. рис. 1, б), причём в последнем случае потенциал, соответствующий максимальному току, смещается в сторону более положительных значений, так как требуется больше времени для достижения полного истощения приэлектродного пространства [41].

Зависимость I_p от ВН_4^- представляет собой прямую, выходящую из начала координат (рис. 4), т. е. подчиняется уравнению Рэндлса–Шевчика (табл. 2, уравнение (1)), что позволило оценить величину коэффициента диффузии борогидрид-иона, которая составила $1.7 \cdot 10^{-5}\text{ см}^2/\text{с}$. Использование функции $I_p - \nu^{1/2}$ вместе с угловым наклоном b тафельской зависимости процесса электроокисления ВН_4^- -иона на Ni-электроде (рис. 5) также позволило рассчитать значение коэффициента диффузии по уравнению 2 (см. табл. 2).

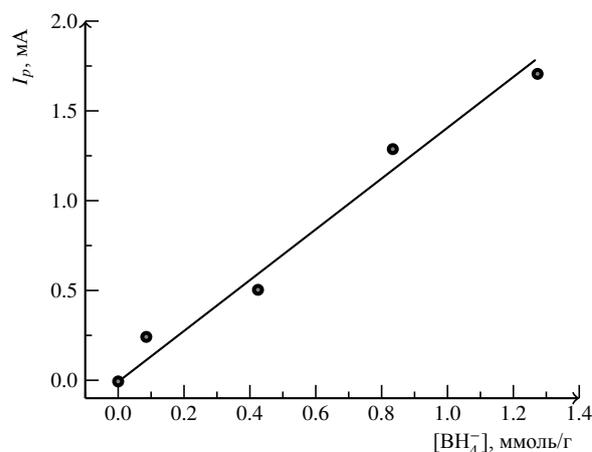


Рис. 4. Концентрационная зависимость максимума тока электроокисления ВН_4^- -иона на никелевом электроде, $\omega = 1000$ об./мин, $\nu = 0.2$ мВ/с

Эволюция потенциодинамических кривых в зависимости от скорости вращения ВДЭ представлена на рис. 6, б. Обработка этих данных в координатах $I_p, \omega^{-1/2}$ приведена на рис. 6, б. Экстраполяция зависимости $I_p - \omega^{-1/2}$ к $\omega \rightarrow \infty (\omega^{-1/2} \rightarrow 0)$ позволяет получить значение $\frac{1}{i_k}$, где i_k – ток в отсутствие влияния процесса массопереноса. Отклонение графика зависимости $I_p - \omega^{-1/2}$ от прямой линии свидетельствует о замедленной стадии переноса электронов, а также может быть обусловлено образованием адсорбированных интермедиатов на поверхности никелевого

электрода, таких как BH_3ads , $\text{BH}_3\text{OH}_{\text{ads}}^-$ [1]. Использование уравнения Коутецкого–Левича (см. табл. 2, уравнение (3)) дало значение $D = 2.2 \cdot 10^{-5}$ см²/с. (Определение вязкости раствора проводилось согласно методике, представленной в [44]).

Таблица 2

Значения коэффициента диффузии BH_4^- -иона, полученные разными электрохимическими методами

Метод	D , см ² /с
Циклическая вольтамперометрия на вращающемся дисковом электроде уравнение Рэндлса-Шевчика	
$I_p = -0.446nFS c_b \left(\frac{nFvD}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$	$1.7 \cdot 10^{-5}$
$I_p = (3 \times 10^5)nS \left(\frac{2.3RT}{bF} \right)^{\frac{1}{2}} c_b D^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} \quad (2)$	$2.7 \cdot 10^{-5}$
уравнение Коутецкого-Левича	
$I_p = -0.62nFS D^{\frac{2}{3}} \omega^{\frac{1}{2}} v^{-\frac{1}{6}} c_b \quad (3)$	$2.2 \cdot 10^{-5}$
Гальваностатическое включение	
$\Delta E_i = \Delta E_0(i) \pm \frac{2iRT}{n^2 F^2 c_b} \sqrt{\frac{t}{\pi D}} \quad (4)$	$5.3 \cdot 10^{-5} - 1.6 \cdot 10^{-5}$
Потенциостатическое включение уравнение Котрелла	
$i(t) = nFc_b \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$	$2.1 \cdot 10^{-5}$

Примечание. * I_p – ток в пике, n – число электронов участвующих в электродном процессе, F – число Фарадея, S – площадь электрода, c_b – объёмная концентрация BH_4^- , v – скорость развёртки потенциала, D – коэффициент диффузии, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, b – наклон тафельской зависимости, ω – скорость вращения электрода, v – кинематическая вязкость раствора, ΔE_i – поляризация электрода под током, ΔE_0 – начальный скачок потенциала, i – плотность тока, t – время от момента включения импульса

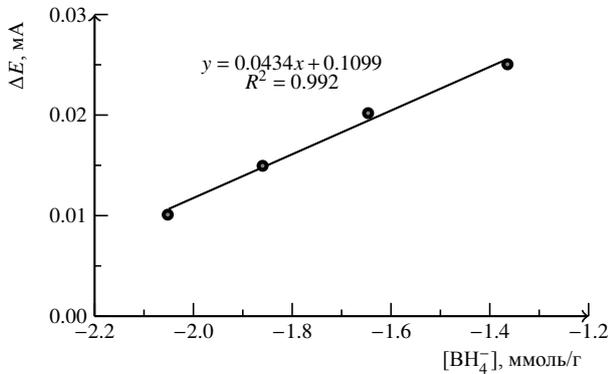


Рис. 5. Тафельская зависимость тока электроокисления BH_4^- -иона на никелевом электроде, полученная при исследовании раствора 1

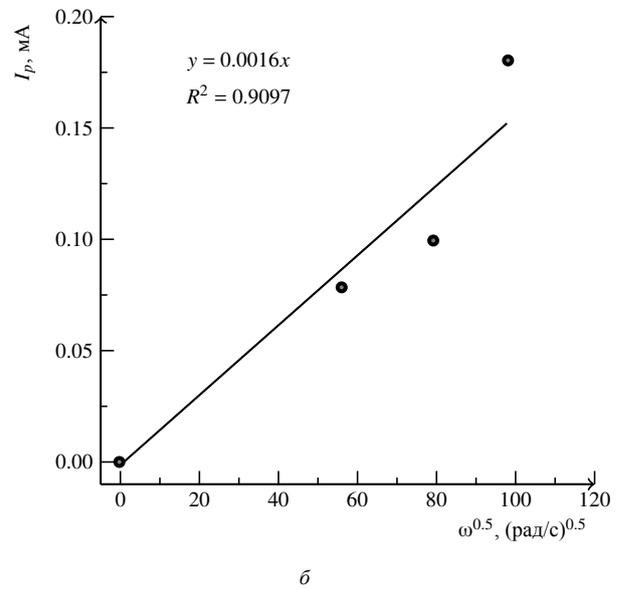
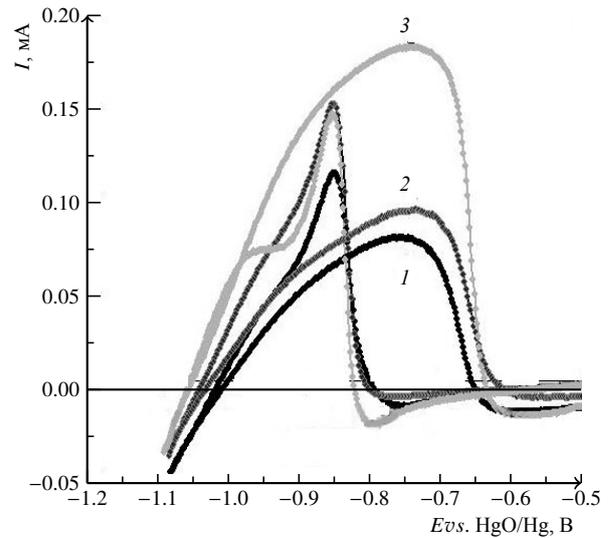


Рис. 6. Эволюция потенциодинамических кривых, полученных в растворе 1, в зависимости от скорости вращения ВДЭ, об/мин: 1 – 500, 2 – 1000, 3 – 1500 (а) и зависимость тока пика ЦВА от скорости вращения ВДЭ в координатах Левича (б)

Гальваностатическое включение

При включении анодного тока в момент времени $t = 0$ концентрация потенциалопределяющих частиц BH_4^- в гомогенном растворе изменяется во времени в соответствии с законом Фика вследствие их электроокисления на поверхности никелевого электрода. Решение задачи полубесконечной диффузии при соответствующих краевых условиях и учёте связи потенциала с концентрацией потенциалопределяющих частиц даёт уравнение хронопотенциограммы (уравнение (4)), представленное в табл. 2, согласно которому вычисленное значение $D(\text{BH}_4^-)$ лежит в диапазоне $1.6 \cdot 10^{-5} - 5.3 \cdot 10^{-5}$ см²/с.

Потенциостатическое включение

В случае скачкообразного изменения потенциала электрода возникает импульс тока, постепенно уменьшающийся во времени до нуля. В первом приближении кинетика спада тока в пределе $t \rightarrow \infty$ может быть описана уравнением Коттрелла (см. табл. 2 уравнение (5)), согласно которому вычисленное значение $D(\text{BH}_4^-)$ составляет $2.1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, что хорошо согласуется с результатами, полученными методами циклической вольтамперометрии, гальваностатического включения и литературными данными [2, 45, 46].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом ИК-спектроскопии был изучен механизм электроокисления борогидрида на каталитически активном никелевом электроде. В качестве модельного раствора был взят раствор с низким содержанием потенциалопределяющих частиц (состав: $[\text{OH}^-] = 3 \text{ моль/л}$, $[\text{BH}_4^-] = 0.05 \text{ моль/л}$). В ходе

работы был установлен состав ряда интермедиатов процесса электроокисления BH_4^- , одним из которых является $\text{BH}_3(\text{OH})^-$, образующийся также и в результате конкурирующей реакции – каталитического гидролиза. Механизм электрохимического превращения борогидрида имеет стадийный характер и включает в себя следующие превращения: $\text{BH}_4^- \rightarrow \text{BH}_3(\text{OH})^- \rightarrow \text{BH}_2(\text{OH})_2^- \rightarrow \text{BH}(\text{OH})_3^- \rightarrow \text{B}(\text{OH})_4^-$. На основе зависимостей интенсивности спектральных полос, соответствующих группам связей В-О, В-Н и О-Н, от потенциала были установлены области формирования того или иного интермедиата. Кинетика процесса электроокисления борогидрида изучалась методами циклической вольтамперометрии, гальваностатического и потенциостатического включения. С помощью классических уравнений электрохимической кинетики определено значение коэффициента диффузии BH_4^- -иона, которое согласуется с литературными данными.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-03-31802 мол_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Finkelstein D. A., Mota N. D., Cohen J. I., Abruna H. D. Rotating disk electrode (RDE) investigation of BH_4^- and BH_3OH^- electro-oxidation at Pt and Au: implications for BH_4^- fuel cell // J. Phys. Chem. C. 2009. Vol. 113. P. 19700–19712.
2. Iotov Ph. I., Kalcheva S. V., Bond A. M. Kinetic and mechanistic evaluation of tetrahydroborate ion electro-oxidation at polycrystalline gold // Electrochim. Acta. 2009. Vol. 54. P. 7236–7241.
3. Amendola St. A., Onnerud P., Kelly M. T., Petillo Ph. J., Sharp-Goldman St. L., Binder M. A novel high power density borohydride-air cell // J. Power Sources. 1999. Vol. 84. P. 130–133.
4. Churikov A. V., Gamayunova I. M., Zapsis K. V., Churikov M. A., Ivanishchev A. V. Influence of temperature and alkalinity on the hydrolysis rate of borohydride ions in aqueous solution // Intern. J. Hydrogen Energy. 2012. Vol. 37, iss. 1. P. 335–344.
5. Чуриков А. В., Иванищев А. В., Зансис К. В., Сычева В. О. Топливные элементы, использующие борогидридное топливо // Электрохим. энергетика. 2009. Т. 9, № 3. С. 117–127.
6. Churikov A. V., Zapsis K. V., Ivanishchev A. V., Sychova V. O. Temperature-induced transformation of the phase diagrams of ternary systems $\text{NaBH}_4 + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$ and $\text{KBH}_4 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$ // J. Chem. & Eng. Data. 2011. Vol. 56, N.5. P. 2543–2552.
7. Churikov A. V., Zapsis K. V., Khramkov V. V., Churikov M. A., Gamayunova I. M. Temperature-induced transformation of the phase diagrams of ternary systems $\text{NaBO}_2 + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$ and $\text{KBO}_2 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$ // J. Chem. & Eng. Data. 2011. Vol. 56, № 3. P. 383–389.
8. Churikov A. V., Zapsis K. V., Khramkov V. V., Churikov M. A., Smotrov M. P., Kazarinov I. A. Phase diagrams of ternary systems $\text{NaBH}_4 + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{KBH}_4 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaBO}_2 + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$, and $\text{KBO}_2 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$ at -10°C // J. Chem. & Eng. Data. 2011. Vol. 56, № 1. P. 9–13.
9. Чуриков А. В., Зансис К. В., Храмков В. В., Чуриков М. А., Гамаюнова И. М. Влияние температуры на растворимость трёхкомпонентных систем $\text{NaBO}_2\text{--NaOH--H}_2\text{O}$ и $\text{KBO}_2\text{--KOH--H}_2\text{O}$ // Электрохим. энергетика. 2011. Т. 11, № 1. С. 3–12.
10. Чуриков А. В., Зансис К. В., Храмков В. В., Смотров М. П., Чуриков М. А., Казаринов И. А. Диаграммы растворимости тройных систем $\text{NaBH}_4\text{--NaOH--H}_2\text{O}$, $\text{KBH}_4\text{--KOH--H}_2\text{O}$, $\text{NaBO}_2\text{--NaOH--H}_2\text{O}$ и $\text{KBO}_2\text{--KOH--H}_2\text{O}$ при -10°C // Электрохим. энергетика. 2010. Т. 10, № 4. С. 170–176.
11. Santos D. M.F., Sequeira C. A. C. Sodium borohydride as a fuel for the future // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2011. Vol. 15. P. 3980–4001.
12. Liu B. H., Li Z. P. Current status and progress of direct borohydride fuel cell technology development // J. Power Sources. 2009. Vol. 187. P. 291–297.
13. Ma J., Choudhury N. A., Sahai Y. A comprehensive review of direct borohydride fuel cells // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2010. Vol. 14. P. 183–199.
14. Ponce de Leon C., Walsh F. C., Pletcher D., Browning D. J., Lakeman J. B. Direct borohydride fuel cells // J. Power Sources. 2006. Vol. 155. P. 172–181.
15. Merino-Jimenez I., Ponce de Leon C., Shab A. A., Walsh F. C. Developments in direct borohydride fuel cells and remaining challenges // J. Power Sources. 2012. Vol. 219. P. 339–357.
16. Dong H., Feng R., Ai X., Cao Y., Yang H., Cha Ch. Electrooxidation mechanisms and discharge characteristics of borohydride on different catalytic metal surfaces // J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109. P. 10896–10901.
17. Concha B. M., Chatenet M., Coutanceau C., Hahn F. In situ infrared (FTIR) study of the borohydride oxidation reaction // Electrochem. Commun. 2009. Vol. 11. P. 223–226.
18. Lim F. H. B., Pasqualetti A. M., Concha M. B. M., Chatenet M., Ticianelli E. A. Borohydride electrooxidation on Au and Pt electrodes // Electrochimica Acta. 2012. Vol. 84. P. 202–212.
19. Concha B. M., Chatenet M. Direct oxidation of sodium borohydride on Pt, Ag and alloyed Pt–Ag electrodes in basic media. Part I: Bulk electrodes // Electrochimica Acta. 2009. Vol. 54. P. 6119–6129.

20. Concha B. M., Chatenet M., Maillard F., Ticianelli E. A., Lima F. H.B., Lima R. B. In situ infrared (FTIR) study of the mechanism of the borohydride oxidation reaction // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. Vol. 12. P. 11507–11516.
21. Concha B. M., Chatenet M., Ticianelli E. A., Lima F. H.B. In Situ Infrared (FTIR) study of the mechanism of the borohydride oxidation reaction on smooth Pt electrode // *J. Phys. Chem. C.* 2011. Vol. 115 (25). P. 12439–12447.
22. Jarnard R., Salomon J., Martinent-Beaumont A., Coutanceau C. Life time test in direct borohydride fuel cell system // *J. Power Sources.* 2009. Vol. 193. P. 779–787.
23. Martins J. I., Nunes M. C., Koch R., Martins L., Bazaaroui M. Electrochemical oxidation of borohydride on platinum electrodes: The influence of thiourea in direct fuel cells // *Electrochim. Acta.* 2007. Vol. 52. P. 6443–6449.
24. Atwan M. H., Macdonald C. L.B., Northwood D. O., Gyenge E. L. Colloidal Au and Au-alloy catalysts for direct borohydride fuel cells: Electrocatalysis and fuel cell performance // *J. Power Sources.* 2006. Vol. 158. P. 36–44.
25. Liu B. H., Li Z. P., Suda S. Electrocatalysts for the anodic oxidation of borohydrides // *Electrochim. Acta.* 2004. Vol. 49. P. 3097–3105.
26. Wang K., Lu J., Zhuang L. A Current-Decomposition study of the borohydride oxidation reaction at Ni electrodes // *J. Phys. Chem. C.* 2007. Vol. 111. P. 7456–7462.
27. Feng R. X., Dong H., Cao Y. L., Ai X. P., Yang H. X. Agni-catalyzed anode for direct borohydride fuel cells // *Intern. J. Hydrogen Energy.* 2007. Vol. 32. P. 4544–4549.
28. Feng R. X., Dong H., Wang Y. D., Ai X. P., Cao Y. L., Yang H. X. A simple and high efficient direct borohydride fuel cell with MnO₂-catalyzed cathode // *Electrochem. Commun.* 2005. Vol. 7. P. 449–452.
29. Hong J., Fang B., Wang Ch., Currie K. Intrinsic borohydride fuel cell/battery hybrid power sources // *J. Power Sources.* 2006. Vol. 161. P. 753–760.
30. Ozerova A. M., Simagina V. I., Komova O. V., Netskina O. V., Odegova G. V., Bulavchenko O. A., Rudina N. A. Cobalt borate catalysts for hydrogen production via hydrolysis of sodium borohydride // *J. Alloys and Compounds.* 2012. Vol. 513. P. 266–272.
31. Nakanishi K. Infrared absorption spectroscopy. Practical. San Francisco: Holden-Day Inc., 1962.
32. Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Hoboken, New Jersey: A John Wiley & Sons, Inc., 1988.
33. Казицына Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979.
34. Chou Ch.-Ch., Lee D.-J., Chen B.-H. Hydrogen production from hydrolysis of ammonia borane with limited water supply // *Intern. J. Hydrogen Energy.* 2012. Vol. 37. P. 15681–15690.
35. Mitchell J., Smith D. M. Aquametry. A Treatise on Methods for the Determination of Water. Pt. 1, 2nd ed. New York: Wiley, 1977.
36. Eisenberg D., Kauzmann W. The Structure and Properties of Water. Oxford: Clarendon Press, 1973.
37. Мальцева Н. Н., Хаин В. С. Борогидрид натрия. Свойства и применение. М.: Наука, 1985.
38. Concha M. B. M., Chatenet M., Lima F. H. B., Ticianelli E. A. In situ Fourier transform infrared spectroscopy and on-line differential electrochemical mass spectrometry study of the NH₃BH₃ oxidation reaction on gold electrodes // *Electrochim. Acta.* 2013. Vol. 89. P. 607–615.
39. D'Ulivo I. A., Dédina J., Mester Z., Sturgeon R. E., Wang Q., Welz B. Mechanisms of chemical generation of volatile hydrides for trace element determination // *Pure Appl. Chem.* 2011. Vol. 83. P. 1283–1340.
40. Smith J., Seshadri K. S., White D. Infrared spectra of matrix isolated BH₃-NH₃, BD₃-ND₃, and BH₃-ND₃ // *J. Molecular Spectroscopy.* 1973. Vol. 45. P. 327–337.
41. Santos D. M. F., Sequeira C. A. C. Cyclic voltammetry investigation of borohydride oxidation at a gold electrode // *Electrochim. Acta.* 2010. Vol. 55. P. 6775–6781.
42. Krishnan P., Yang T.-H., Advani S. G., Prasad A. K. Rotating ring-disc electrode (RRDE) investigation of borohydride electro-oxidation // *J. Power Sources.* 2008. Vol. 182. P. 106–111.
43. Chatenet M., Molina-Concha M. B., Diard J.-P. First insights into the borohydride oxidation reaction mechanism on gold by electrochemical impedance spectroscopy // *Electrochim. Acta.* 2009. Vol. 54. P. 1687–1693.
44. Чуриков А. В., Ивануцев А. В., Гамаюнова И. М., Ушаков А. В., Чуриков М. А. Методика расчета плотности, вязкости и электропроводности растворов Na(K)BH₄-Na(K)BO₂-Na(K)OH-H₂O, используемых в водородной энергетике // *Электрохим. энергетика.* 2010. Т. 10, № 3. С. 109–115.
45. Chatenet M., Molina-Concha M. B., El-Kissi N., Parrou G., Diard J.-P. Direct rotating ring-disk measurement of the sodium borohydride diffusion coefficient in sodium hydroxide solutions // *Electrochim. Acta.* 2009. Vol. 54. P. 4426–4435.
46. Colominas S., McLafferty J., Macdonald D. D. Electrochemical studies of sodium borohydride in alkaline aqueous solutions using a gold electrode // *Electrochim. Acta.* 2009. Vol. 54. P. 3575–3579.

REFERENCES

1. Finkelstein D. A., Mota N. D., Cohen J. I., Abruna H. D. Rotating disk electrode (RDE) investigation of BH₄⁻ and BH₃OH⁻ electro-oxidation at Pt and Au: implications for BH₄⁻ fuel cell. *J. Phys. Chem. C.* 2009, vol. 113, pp. 19700–19712.
2. Iotov Ph. I., Kalcheva S. V., Bond A. M. Kinetic and mechanistic evaluation of tetrahydroborate ion electro-oxidation at polycrystalline gold. *Electrochimica Acta.* 2009, vol. 54, pp. 7236–7241.
3. Amendola St. A., Onnerud P., Kelly M. T., Petillo Ph. J., Sharp-Goldman St. L., Binder M. A novel high power density borohydride-air cell. *J. Power Sources.* 1999, vol. 84, pp. 130–133.
4. Churikov A. V., Gamayunova I. M., Zapsis K. V., Churikov M. A., Ivanishchev A. V. Influence of temperature and alkalinity on the hydrolysis rate of borohydride ions in aqueous solution. *Intern. J. Hydrogen Energy.* 2012, vol. 37, iss. 1, pp. 335–344.
5. Churikov A. V., Ivanishchev A. V., Zapsis K. V., Sychova V. O. Toplivnye elementy, ispol'zuyuschie borogidridnoe toplivo [Fuel cells using fuel borohydride]. *Elektrokhimicheskaya Energetika [Electrochemical energetics].* 2009, vol. 9, no. 3, pp. 117–127. (in Russian).
6. Churikov A. V., Zapsis K. V., Ivanishchev A. V., Sychova V. O. Temperature-induced transformation of the phase diagrams of ternary systems NaBH₄ + NaOH + H₂O and KBH₄ + KOH + H₂O. *J. Chem. & Eng. Data.* 2011, vol. 56, no.5, pp. 2543–2552.
7. Churikov A. V., Zapsis K. V., Khramkov V. V., Churikov M. A., Gamayunova I. M. Temperature-induced transformation of the phase diagrams of ternary systems NaBO₂ + NaOH + H₂O and KBO₂ + KOH + H₂O. *J. Chem. & Eng. Data.* 2011, vol. 56, no. 3, pp. 383–389.
8. Churikov A. V., Zapsis K. V., Khramkov V. V., Churikov M. A., Smotrov M. P., Kazarinov I. A. Phase diagrams of ternary systems NaBH₄ + NaOH + H₂O, KBH₄ + KOH + H₂O, NaBO₂ + NaOH + H₂O, and KBO₂ + KOH + H₂O at -10 °C. *J. Chem. & Eng. Data.* 2011, vol. 56, no. 1, pp. 9–13.
9. Churikov A. V., Zapsis K. V., Khramkov V. V., Churikov M. A., Gamayunova I. M. Vliyaniye temperatury

- na rastvorimost' trehkompentnyh sistem $\text{NaBO}_2\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ i $\text{KBO}_2\text{-KOH-H}_2\text{O}$ [Temperature-induced transformation of the phase diagrams of ternary systems $\text{NaBO}_2 + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$ and $\text{KBO}_2 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$]. *Elektrokhimicheskaya Energetika [Electrochemical energetics]*. 2011, vol. 11, no. 1, pp. 3–12 (in Russian).
10. Churikov A. V., Zapsis K. V., Khramkov V. V., Smotrov M. P., Churikov M. A., Kazarinov I. A. Diagrammy rastvorimosti troynyh sistem $\text{NaBH}_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$, $\text{KBH}_4\text{-KOH-H}_2\text{O}$, $\text{NaBO}_2\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ i $\text{KBO}_2\text{-KOH-H}_2\text{O}$ pri -10°C [Phase diagrams of ternary systems $\text{NaBH}_4 + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{KBH}_4 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaBO}_2 + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$, and $\text{KBO}_2 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$ at -10°C]. *Elektrokhimicheskaya Energetika [Electrochemical energetics]*. 2010, vol. 10, no. 4, pp. 170–176 (in Russian).
 11. Santos D. M.F., Sequeira C. A.C. Sodium borohydride as a fuel for the future. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2011, vol. 15, pp. 3980–4001.
 12. Liu B. H., Li Z. P. Current status and progress of direct borohydride fuel cell technology development. *J. Power Sources*. 2009, vol. 187, pp. 291–297.
 13. Ma J., Choudhury N. A., Sahai Y. A comprehensive review of direct borohydride fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2010, vol. 14, pp. 183–199.
 14. Ponce de Leon C., Walsh F. C., Pletcher D., Browning D. J., Lakeman J. B. Direct borohydride fuel cells. *J. Power Sources*. 2006, vol. 155, pp. 172–181.
 15. Merino-Jimenez I., Ponce de Leon C., Shab A. A., Walsh F. C. Developments in direct borohydride fuel cells and remaining challenges. *J. Power Sources*. 2012, vol. 219, pp. 339–357.
 16. Dong H., Feng R., Ai X., Cao Y., Yang H., Cha Ch. Electrooxidation mechanisms and discharge characteristics of borohydride on different catalytic metal surfaces. *J. Phys. Chem. B*. 2005, vol. 109, pp. 10896–10901.
 17. Concha B. M., Chatenet M., Coutanceau C., Hahn F. In situ infrared (FTIR) study of the borohydride oxidation reaction. *Electrochem. Commun.* 2009, vol. 11, pp. 223–226.
 18. Lim F. H. B., Pasqualetti A. M., Concha M. B. M., Chatenet M., Ticianelli E. A. Borohydride electrooxidation on Au and Pt electrodes. *Electrochimica Acta*. 2012, vol. 84, pp. 202–212.
 19. Concha B. M., Chatenet M. Direct oxidation of sodium borohydride on Pt, Ag and alloyed Pt–Ag electrodes in basic media. Part I: Bulk electrodes. *Electrochimica Acta*. 2009, vol. 54, pp. 6119–6129.
 20. Concha B. M., Chatenet M., Maillard F., Ticianelli E. A., Lima F. H.B., Lima R. B. In situ infrared (FTIR) study of the mechanism of the borohydride oxidation reaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010, vol. 12, pp. 11507–11516.
 21. Concha B. M., Chatenet M., Ticianelli E. A., Lima F. H. B. In Situ Infrared (FTIR) study of the mechanism of the borohydride oxidation reaction on smooth Pt electrode. *J. Phys. Chem. C*. 2011, vol. 115 (25), pp. 12439–12447.
 22. Jamard R., Salomon J., Martinent-Beaumont A., Coutanceau C. Life time test in direct borohydride fuel cell system. *J. Power Sources*. 2009, vol. 193, pp. 779–787.
 23. Martins J. I., Nunes M. C., Koch R., Martins L., Bazzouai M. Electrochemical oxidation of borohydride on platinum electrodes: The influence of thiourea in direct fuel cells. *Electrochimica Acta*. 2007, vol. 52, pp. 6443–6449.
 24. Atwan M. H., Macdonald C. L.B., Northwood D. O., Gyenge E. L. Colloidal Au and Au-alloy catalysts for direct borohydride fuel cells: Electrocatalysis and fuel cell performance. *J. Power Sources*. 2006, vol. 158, pp. 36–44.
 25. Liu B. H., Li Z. P., Suda S. Electrocatalysts for the anodic oxidation of borohydrides. *Electrochimica Acta*. 2004, vol. 49, pp. 3097–3105.
 26. Wang K., Lu J., Zhuang L. A Current-Decomposition study of the borohydride oxidation reaction at Ni electrodes. *J. Phys. Chem. C*. 2007, vol. 111, pp. 7456–7462.
 27. Feng R. X., Dong H., Cao Y. L., Ai X. P., Yang H. X. Agni-catalyzed anode for direct borohydride fuel cells. *Intern. J. Hydrogen Energy*. 2007, vol. 32, pp. 4544–4549.
 28. Feng R. X., Dong H., Wang Y. D., Ai X. P., Cao Y. L., Yang H. X. A simple and high efficient direct borohydride fuel cell with MnO_2 -catalyzed cathode. *Electrochem. Commun.* 2005, vol. 7, pp. 449–452.
 29. Hong J., Fang B., Wang Ch., Currie K. Intrinsic borohydride fuel cell/battery hybrid power sources. *J. Power Sources*. 2006, vol. 161, pp. 753–760.
 30. Ozerova A. M., Simagina V. I., Komova O. V., Netskina O. V., Odegova G. V., Bulavchenko O. A., Rudina N. A. Cobalt borate catalysts for hydrogen production via hydrolysis of sodium borohydride. *J. Alloys and Compounds*. 2012, vol. 513, pp. 266–272.
 31. Nakanishi K. *Infrared absorption spectroscopy. Practical*. San Francisco, Holden-Day Inc., 1962.
 32. Nakamoto K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. Hoboken, New Jersey, A John Wiley & Sons, 1988.
 33. Kazitsyna L. A., Kupletskaia N. B. *Primenenie UV-, IR-, YaMR- i mass-spektroskopii v organicheskoy himii*. [Application of UV-, IR-, NMR- and mass-spectroscopy in organic chemistry]. Moscow. Moscow University Publ., 1979 (in Russian).
 34. Chou Ch.-Ch., Lee D.-J., Chen B.-H. Hydrogen production from hydrolysis of ammonia borane with limited water supply. *Intern. J. Hydrogen Energy*. 2012, vol. 37, pp. 15681–15690.
 35. Mitchell J., Smith D. M. *Aquametry. A Treatise on Methods for the Determination of Water*. Pt. 1, 2nd ed. New York, Wiley, 1977.
 36. Eisenberg D., Kauzmann W. *The Structure and Properties of Water*. Oxford, Clarendon Press, 1973.
 37. Mal'tseva N. N., Hain V. S. *Borogidrid natriya. Svoystva i primeneniye*. [Borohydride sodium. Properties and application]. Moscow. Publ. Nauka, 1985 (in Russian).
 38. Concha M. B. M., Chatenet M., Limab F. H.B., Ticianelli E. A. In situ Fourier transform infrared spectroscopy and on-line differential electrochemical mass spectrometry study of the NH_3BH_3 oxidation reaction on gold electrodes. *Electrochimica Acta*. 2013, vol. 89, pp. 607–615.
 39. D'Ulivilo A., Dédina J., Mester Z., Sturgeon R. E., Wang Q., Welz B. Mechanisms of chemical generation of volatile hydrides for trace element determination. *Pure Appl. Chem.* 2011, vol. 83, pp. 1283–1340.
 40. Smith J., Seshadri K. S., White D. Infrared spectra of matrix isolated $\text{BH}_3\text{-NH}_3$, $\text{BD}_3\text{-ND}_3$, and $\text{BH}_3\text{-ND}_3$. *J. Molecular Spectroscopy*. 1973, vol. 45, pp. 327–337.
 41. Santos D. M. F., Sequeira C. A. C. Cyclic voltammetry investigation of borohydride oxidation at a gold electrode. *Electrochimica Acta*. 2010, vol. 55, pp. 6775–6781.
 42. Krishnan P., Yang T-H., Advani S. G., Prasad A. K. Rotating ring-disc electrode (RRDE) investigation of borohydride electro-oxidation. *J. Power Sources*. 2008, vol. 182, pp. 106–111.
 43. Chatenet M., Molina-Concha M. B., Diard J.-P. First insights into the borohydride oxidation reaction mechanism on gold by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*. 2009, vol. 54, pp. 1687–1693.
 44. Churikov A. V., Ivanishchev A. V., Gamayunova I. M., Ushakov A. V., Churikov M. A. Metodika rascheta plotnosti, vyzkostki i elektroprovodnosti rastvorov $\text{Na(K)BH}_4\text{-Na(K)BO}_2\text{-Na(K)OH-H}_2\text{O}$, ispol'zuemyh v vodorodnoy energetike [The method of calculation of density, viscosity and conductivity of solutions of $\text{Na(K)BH}_4\text{-Na(K)BO}_2\text{-Na(K)OH-H}_2\text{O}$ used in hydrogen energy]. *Elektrokhimicheskaya Energetika [Electrochemical energetics]*. 2010, vol. 10, no. 3, pp. 109–115 (in Russian).
 45. Chatenet M., Molina-Concha M. B., El-Kissi N., Parrou G., Diard J.-P. Direct rotating ring-disk measurement of the sodium borohydride diffusion coefficient in sodium hydroxide solutions. *Electrochimica Acta*. 2009, vol. 54, pp. 4426–4435.
 46. Colominas S., McLafferty J., Macdonald D. D. Electrochemical studies of sodium borohydride in alkaline aqueous solutions using a gold electrode. *Electrochimica Acta*. 2009, vol. 54, pp. 3575–3579.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Романова Вероника Олеговна – канд. хим. наук, науч. сотрудник, Институт химии ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского». Служебный телефон: (8452) 51–64–13, e-mail: nikanor_verona@mail.ru.

Романов Андрей Вячеславович – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник, ЗАО «НПЦ «Алмаз-Фазотрон». Служебный телефон: (8452) 51–64–13, e-mail: romanov-av@yandex.ru.

Чуриков Алексей Владимирович – д-р хим. наук, профессор, Институт химии ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского». Служебный телефон: (8452) 51–64–13, e-mail: churikovav@info.sgu.ru.

Гамаюнова Ирина Михайловна – канд. хим. наук, доцент, Институт химии ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского». Служебный телефон: (8452) 51–64–13, e-mail: gamay-irina@yandex.ru.

Чуриков Михаил Алексеевич – мл. науч. сотрудник, Институт химии ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского». Служебный телефон: (8452) 51–64–13, e-mail: churikovma@gmail.com.