

УДК 544.01

КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОЛИЗА В СИСТЕМАХ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В БОРОГИДРИДНОЙ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ

**В. О. Романова, А. В. Чуриков, К. В. Запис, И. М. Гамаюнова,
М. А. Чуриков, М. Ю. Васильков**

Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, Россия

E-mail: churikovav@info.sgu.ru
Поступила в редакцию 29.11.12 г.

Исследовано влияние температуры в интервале от 50 до 100°C и щёлочности водного раствора в интервале концентраций гидроксид-иона C_{OH^-} от 2.33 до 9.53М на кинетику гидролиза водных систем, используемых в борогидридной водородной энергетике. Установлены характерные особенности кинетической кривой гидролитического расщепления борогидрид-иона BH_4^- : показано, что первый порядок по концентрации $[BH_4^-]$ соблюдается не в полном временном диапазоне, а лишь приблизительно до степени превращения 30÷50%. Предложены математические аппроксимации температурно-концентрационной зависимости кинетической константы k скорости гидролиза борогидрид-иона, удовлетворительно подчиняющейся уравнению Аррениуса. Установлено, что в изученном интервале температур зависимость $k = f(C_{OH^-})$ состоит из двух фрагментов, отвечающих преобладанию одного из двух различных механизмов (маршрутов) гидролиза борогидрид-иона. При высокой щёлочности водного раствора реализуется главным образом некаталитический гидролиз, скорость которого определяется температурой и является рН независимой. При снижении щёлочности скорость гидролиза иона BH_4^- резко возрастает благодаря катализу ионами H^+ . Для каталитического гидролиза установлена степенная зависимость k от концентрации H^+ ; точка смены механизма определяется температурой.

Ключевые слова: борогидриды, гидролиз, константа скорости, энергия активации; гомогенный катализ.

The paper studies the influence of temperature (50–100°C) and alkalinity ($C_{OH^-} = 2.33–9.53$ M) of aqueous solutions on the hydrolysis (self-destruction) kinetics of borohydride ions BH_4^- . Characteristic peculiarities of the kinetic curve have been established and formulae to approximate the temperature-concentration dependence of the hydrolysis rate are proposed. An increase in temperature leads to an increase in the rate constant k of borohydride hydrolysis, and the temperature dependence of k satisfactorily obeys Arrhenius' equation. The influence of solution alkalinity on the borohydride hydrolysis rate was explored. Within the temperature range studied, the $k = f(C_{OH^-})$ curve consists of two fragments, each with the prevalence of one of two different mechanisms (paths) of borohydride hydrolysis. In highly-alkaline aqueous solutions, non-catalytic hydrolysis mainly occurs, whose rate is determined by temperature, being pH-independent. At lower alkalinity, the hydrolysis rate sharply increases due to catalysis by H^+ ions. A power dependence of k on the H^+ concentration has been found; the point where the mechanisms are switched is determined by temperature.

Key words: borohydride; hydrogen storage; hydrolysis reaction; rate constant; activation energy; homogeneous catalysis.

ВВЕДЕНИЕ

Регулируемое гидролитическое расщепление иона BH_4^- является основой использования борогидридов в водородных генераторах (НГ), тогда как самопроизвольный и неконтролируемый гидролиз BH_4^- приводит к потере запасенного водорода в борогидридных топливных элементах прямого действия (DBFC). В 60–70-е гг. прошлого века исследование гидролиза борогидридов носило фундаментальный характер: уточнялись кинетика и сложный механизм процесса, природа промежуточных продуктов [1–8]. В настоящее время интерес в основном перешел в практическую область: большинство исследований касается именно контролируемого и регулируемого каталитического гидролиза [9, 10], но не саморазложения бо-

рогидрида в отсутствие стабилизирующих ионов и примесей [11]. Между тем для управления и тем и другим процессами необходимо знать, как влияет температура и рН среды на кинетику гидролиза борогидрид-иона. Хотя этот вопрос изучался неоднократно, полной ясности нет, особенно в отношении к сильнощелочным водным растворам.

Данная работа посвящена изучению химической стабильности водных растворов, содержащих анионы BH_4^- и OH^- . На основании прямых экспериментальных данных по скорости разложения гомогенных смесей, измеренных при нескольких температурах и концентрациях компонентов, определены кинетические закономерности процесса гидролиза борогидрид-иона, получены температурно-концентрационные формулы аппроксимации, уточнен механизм процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Всего было изучено 6 растворов в температурном диапазоне от 50 до 100°C; состав растворов перечислен в табл. 1. От состава № 1 к составу № 6 концентрация щелочи уменьшается в диапазоне от 9.53 до 2.33М, а концентрация борогидрида возрастает в диапазоне от 0.14 до 1.95М. В этом же направлении следует ожидать уменьшения химической стабильности растворенного борогидрида из-за снижения щёлочности раствора. Концентра-

ционные и температурные границы выбраны из практических соображений применимости таких растворов как в DBFC, так и в НГ. При температуре ниже 50°C гидролиз в щелочном растворе происходит с малой скоростью, точное определение которой становится затруднительным. Нагрев выше 100°C приводит к чрезмерно интенсивному разложению и значительному расхождению параллельных опытов из-за испарения воды, поглощения углекислого газа и других побочных факторов.

Таблица 1

Характеризация исследуемых растворов: состав, плотность, концентрация и кинетические параметры

№ раствора	Анионный состав, мас. %		Плотность, г/мл	Молярность, моль/л		$\ln k_0$, [сут ⁻¹]	E_{a^*} , кДж/моль	$\tau_{1/2}$ (50°C), сутки	$\tau_{1/2}$ (100°C), сутки
	ОН ⁻	ВН ₄ ⁻		ОН ⁻	ВН ₄ ⁻				
1	11.61	0.15	1.3976	9.53	0.14	8.0 ± 1.2	35 ± 3	110	20
2	7.96	0.68	1.2849	6.02	0.59	30 ± 3	98 ± 8	110	3
3	6.31	1.28	1.1684	4.34	1.01	31 ± 4	98 ± 12	110	1.8
4	4.97	1.83	1.1733	3.43	1.45	31 ± 3	97 ± 10	100	0.9
5	4.19	2.29	1.1264	2.78	1.75	31.6 ± 1.7	97 ± 5	62	0.8
6	3.50	2.55	1.1289	2.33	1.95	31 ± 2	94 ± 6	45	0.7

Состав исследуемых гомогенных смесей рассчитывали с учетом содержания основного вещества в реактивах. Использовались химически чистые реактивы NaBH₄, KBH₄, NaOH, KOH (изготовители «ЭКРОС» и «Авиабор»), а также дистиллированная вода, не содержащая растворенного углекислого газа. Взвешивание проводили на лабораторных электронных цифровых весах ВЛТ-150-П (точность взвешивания ±0.001 г).

Для хранения растворов при фиксированной температуре использовался термощкаф SNOL58/350. В герметично закрывающиеся фторопластовые ёмкости закладывалось по 30 г каждого раствора и периодически производился отбор трех параллельных проб для химического анализа. Ёмкости взвешивались до и после пробоотбора, убыль вещества учитывалась при коррекции состава. Испарение воды из ёмкости не превышало 50 мг в сутки при самой высокой температуре.

Для определения концентрации борогидрида в исследуемых растворах использовали методику иодометрического титрования [12]. Жидкую пробу массой 0.2–0.5 г количественно переносили в мерную колбу объемом 100 мл и разбавляли 1М раствором NaOH. Далее из колбы отбирали алик-

воту объемом 5 мл, помещали ее в стакан для титрования, 1М раствором NaOH доводили до объема 50 мл и титровали стандартным (0.1М) раствором иода. Титрование осуществляли с использованием автоматического титратора АТП-02 («Аквилон») в комплекте с платиновым индикаторным электродом, стеклянным электродом сравнения и магнитной мешалкой. Прецизионная подача титранта в процессе титрования (погрешность ±1 мкл) и точное измерение ЭДС электродной пары (погрешность ±10 мкВ) с компьютерной регистрацией кривой титрования обеспечивают высокую надежность результатов. Всего было проанализировано приблизительно 1500 проб.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Математическое описание кинетической кривой гидролиза борогидрид-иона

После обработки экспериментальных данных были построены серии кинетических кривых в координатах «количество борогидрида – время». Все кривые имели сходный характер. Как и в ранее выполненных работах [1–11], увеличение температуры и уменьшение щёлочности раствора повышало

скорость гидролиза борогидрида. Полученные количественные данные позволили нам уточнить кинетическую теорию гидролиза борогидридов.

Принято считать [1–8], что термическое разложение борогидрида в щелочном растворе – это реакция первого порядка, для которой зависимость убыли борогидрида от времени хранения τ может быть выражена уравнением

$$\ln \frac{c_0}{c} = \ln \frac{m_0}{m} = \ln \frac{v_0}{v} = k\tau. \quad (1)$$

Здесь c , m , v – концентрация, масса или количество молей борогидрида в момент времени τ . Начальный момент времени $\tau = 0$ может быть выбран произвольно, величины c_0 , m_0 и v_0 соответствуют этому моменту. Эффективная кинетическая константа k (размерность «время⁻¹») характеризует скорость разложения борогидрида. Согласно уравнению (1), в координатах $\ln(v_0/v) - \tau$ должны получаться выходящие из нуля прямые с наклоном k , что мы и наблюдали для всех изученных смесей (рис. 1). Из уравнения (1) следует линейное соотношение, справедливое при достаточно малых степенях разложения (примерно при $\frac{v_0-v}{v_0} < 0.1 \div 0.15$)

$$\frac{c_0 - c}{c_0} = \frac{m_0 - m}{m_0} = \frac{v_0 - v}{v_0} = k\tau. \quad (2)$$

Таким образом, вначале борогидрид разлагается с постоянной скоростью, что описывается уравнением (2), постепенно разложение замедляется и переходит на логарифмический закон (1). Угловой коэффициент прямой в координатах $\frac{v_0-v}{v_0} - \tau$ также равен кинетической константе k . На рис. 2 в качестве примера приведена линейная зависимость в указанных координатах.

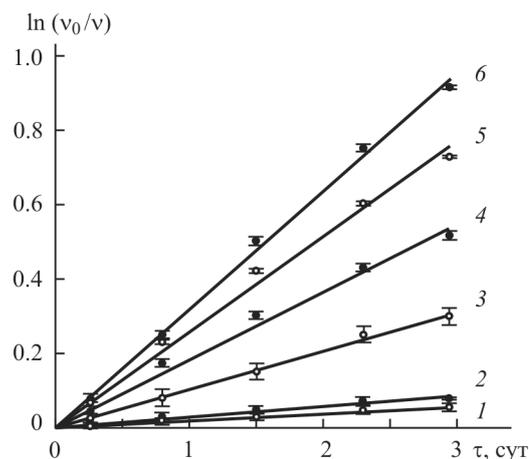


Рис. 1. Полулогарифмические временные зависимости степени разложения борогидрида при 3-суточном хранении водно-щелочных растворов при 80°C. Номер зависимости соответствует номеру раствора в табл. 1, 2; прямые соответствуют уравнению (1)

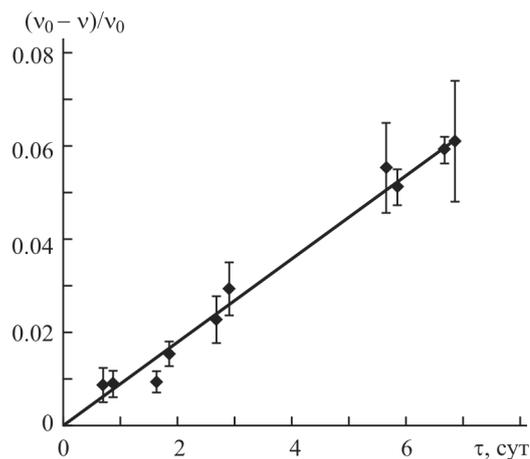


Рис. 2. Линейная временная зависимость степени разложения борогидрида в растворе № 3 при 60°C в соответствии с уравнением (2)

Таблица 2

Эффективные константы скорости гидролиза k изученных растворов при различных температурах

№ раствора	Константа скорости k [сут ⁻¹] при различных температурах [°C]					
	50	60	70	80	86	100
1	0.0060±0.0017	0.009±0.004	0.013±0.003	0.016±0.003	0.02±0.01	0.035±0.004
2	0.005±0.003	0.0084±0.0005	0.0139±0.0004	0.031±0.002	0.06±0.02	0.21±0.04
3	0.006±0.003	0.0092±0.0013	0.0334±0.0015	0.101±0.008	0.185±0.009	0.515±0.018
4	0.006±0.002	0.026±0.005	0.077±0.002	0.172±0.002	0.310±0.017	0.765±0.008
5	0.0130±0.0011	0.039±0.002	0.111±0.004	0.2471±0.0012	0.46±0.05	1.09±0.04
6	0.018±0.005	0.054±0.010	0.132±0.015	0.305±0.007	0.57±0.04	1.128±0.007

Однако в многочисленных опытах нами было также установлено, что при достаточно больших степенях разложения (приблизительно при $\frac{v_0-v}{v_0} > 0.3 \div 0.5$) кинетическая зависимость обязательно отклоняется от линейности в координатах $\ln(v_0/v)-\tau$ (рис. 3). Другими словами, наблюдаемый закон убыли концентрации оказывается более медленным, чем логарифмический закон (1). Возможно, это обусловлено многоступенчатым механизмом реакции гидролиза борогидрида [7, 8, 11]. В связи с этим закон убыли концентрации (1) требует уточнения. Мы апробировали ряд вариантов и остановились на введении квадратичной поправки в формулу (1), так что

$$\ln \frac{c_0}{c} = \ln \frac{m_0}{m} = \ln \frac{v_0}{v} = k\tau - h\tau^2, \quad (3)$$

или

$$\frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c} = \frac{1}{\tau} \ln \frac{m_0}{m} = \frac{1}{\tau} \ln \frac{v_0}{v} = k - h\tau. \quad (4)$$

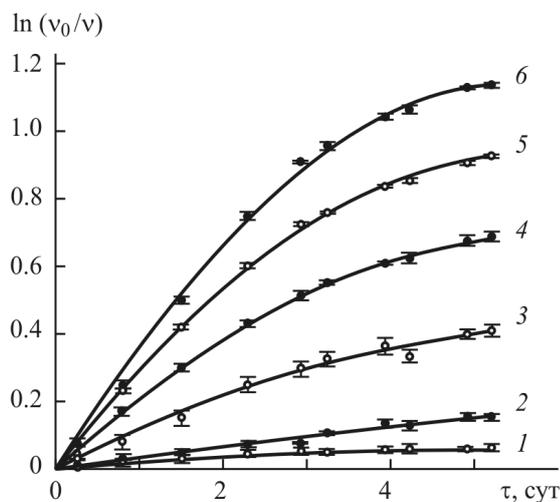


Рис. 3. Полулогарифмические временные зависимости степени разложения борогидрида при хранении водно-щелочных растворов при 80°C; номер зависимости соответствует номеру раствора в табл. 1, 2

Линеаризации уравнения (4) соответствуют координаты $\frac{1}{\tau} \ln \frac{v_0}{v} - \tau$, все экспериментальные точки в указанных координатах должны укладываться на прямую линию, имеющую наклон $-h$ и отсекающую на оси ординат отрезок, равный k . В качестве примера на рис. 4 представлены наши экспериментальные данные в указанных координатах при 80°C. Аналогичные графики получены и для

остальных исследованных температур в интервале 50÷100°C. Формула (4) хорошо подтверждается, причем поправочный параметр h закономерно изменяется с концентрацией и температурой. Таким образом, формулы (3) и (4) удовлетворяют вышеперечисленным особенностям кинетической кривой разложения борогидрида, а именно

- начальное быстрое линейное разложение (см. рис. 2);
- последующее замедленное разложение по логарифмическому закону (см. рис. 1)
- последующее еще более медленное разложение (рис. 4).

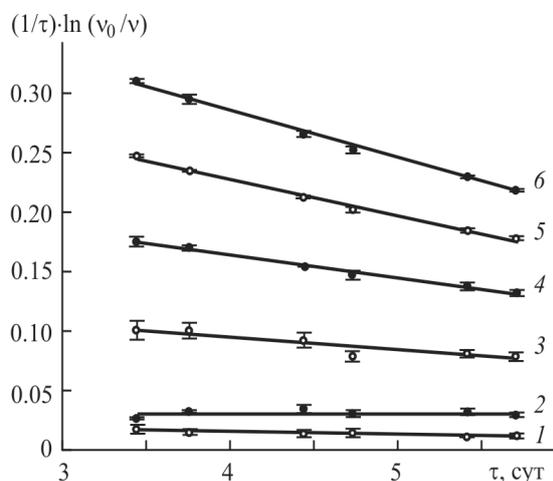


Рис. 4. Степень разложения борогидрида как функция времени хранения водно-щелочного раствора при 80°C; номер зависимости соответствует номеру раствора в табл. 1, 2. Координаты графика соответствуют линеаризации уравнения (4)

Кинетический закон (3) хорошо выполняется, однако он не может быть справедливым в полном временном диапазоне $0 \leq \tau \leq \infty$, так как он предсказывает постепенный переход от убыли концентрации к ее возрастанию при $\tau \rightarrow \infty$, что лишено физического смысла. Несмотря на большое количество экспериментов, массив наших данных был в основном ограничен диапазоном $\frac{v_0-v}{v_0} \leq 0.9$, что недостаточно для исчерпывающего определения кинетического закона гидролиза борогидрида в полном временном диапазоне $0 \leq \tau \leq \infty$. Ограничение было обусловлено необходимостью учитывать дополнительные факторы, в том числе конечную растворимость исходных веществ и продуктов гидролиза в концентрированных растворах [13–16].

Температурная и концентрационная зависимости скорости гидролиза борогидрид-иона

Наши результаты определения эффективной кинетической константы k сведены в табл. 2, а также представлены на рис. 5 в координатах Аррениуса $\ln k - 1/T$, соответствующих справедливости выражений

$$k = k_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right), \quad (5)$$

или

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}, \quad (6)$$

где E_a – энергия активации, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура, k_0 – предэкспоненциальный множитель. Температурная зависимость k вполне удовлетворительно описывается уравнением (6) для всех исследованных растворов; аппроксимирующие уравнения приведены на рис. 5. Как и следовало ожидать, химическая стабильность раствора уменьшается с уменьшением щёлочности, причем это происходит тем быстрее, чем выше температура. Скорости разложения иона BH_4^- в самой «медленной» и самой «быстрой» измеренных точках различаются более чем в 250 раз!

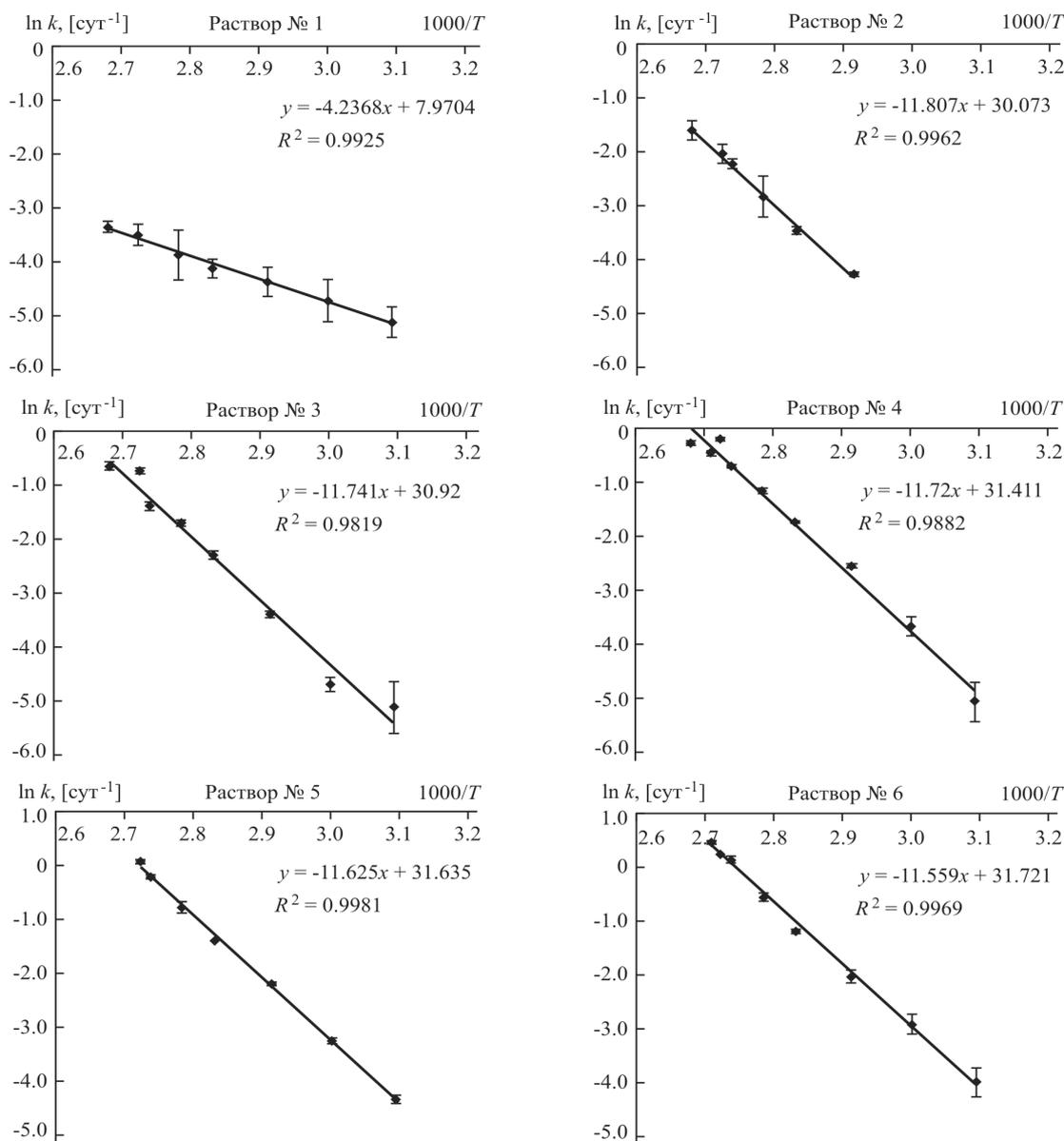


Рис. 5. Температурные зависимости эффективной константы скорости гидролиза иона BH_4^- в исследованных растворах. Нумерация растворов соответствует табл. 1, 2

Значения параметров $\ln k_0$ и E_a даны в табл. 1. Энергия активации скорости гидролиза ВН_4^- в растворах № 2 – №6 почти одинакова и находится в интервале 94÷98 кДж/моль. Увеличение щелочности раствора приводит к незначительному увеличению E_a , что хорошо согласуется с данными [11].

Однако величина E_a для наиболее щелочного раствора № 1 получилась принципиально иной, а именно 35 кДж/моль. Мы предполагаем, что это объясняется сменой механизма гидролиза, что было установлено построением функциональных зависимостей k от молярной концентрации ионов H^+ (C_{H^+}) и OH^- (C_{OH^-}). Как известно, эти концентрации связаны ионным произведением воды $K_W = C_{\text{H}^+} C_{\text{OH}^-}$, температурная зависимость которо-

го в диапазоне 0÷100°C также может быть аппроксимирована с использованием данных [17, 18]:

$$\lg K_W = -4.4472 - \frac{2853.4}{T}. \quad (7)$$

Данные, приведённые в табл. 1 и 2, преобразованы в координаты $\ln k - C_{\text{OH}^-}$ и $\ln k - \ln C_{\text{H}^+}$ соответственно на рис. 6, 7. Можно убедиться, что получается довольно четкая и наглядная картина. Как показано на рис. 6, полулогарифмические изотермы $\ln k - C_{\text{OH}^-}$ при каждой температуре содержат два участка: I – стационарный участок высокой щелочности, где скорость гидролиза не зависит от концентрации OH^- , и II – участок резкого ускорения гидролиза при снижении молярности OH^- ниже определенного предела.

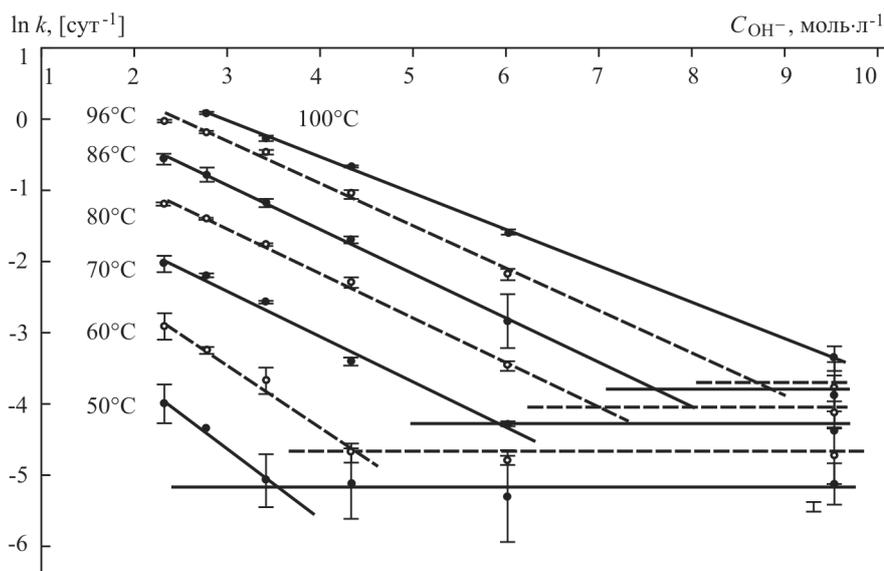


Рис. 6. Зависимости логарифма эффективной кинетической константы k от щелочности раствора. Температуры растворов указаны у линий тренда

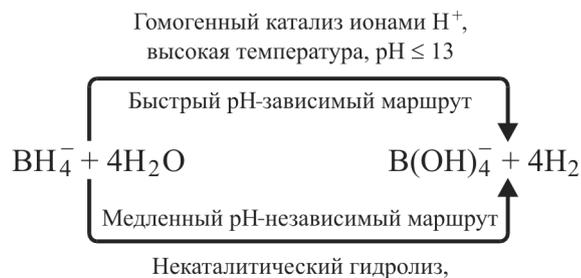


Рис. 7. Схема, иллюстрирующая «быстрый» и «медленный» маршруты гидролиза иона ВН_4^- в водном щелочном растворе

Второй участок может быть приблизительно аппроксимирован экспоненциальным законом

$$\ln k = a - bC_{\text{OH}^-}. \quad (8)$$

Параметры a и b уравнения (8) сведены в табл. 3; они позволяют предсказать в диапазоне температур 50–100°C стабильность борогидридных растворов с различной щелочностью, что имеет значение для разработки высокоэнергетических составов для DBFC и HG [19]. Здесь же даны значения критической концентрации $C_{\text{OH}^-}^*$,

оцененной по точке пересечения на рис. 6, ниже которой исчезает каталитический эффект ионов H^+ , и скорость гидролиза BH_4^- перестает зависеть от щелочности, определяясь только температурой.

Таблица 3
Параметры уравнения (8)

$t, ^\circ C$	a	b	C_{OH}^*
50	-1.7 ± 0.6	1.0 ± 0.2	3.5
60	-0.8 ± 0.5	0.88 ± 0.06	4.3
70	-0.5 ± 0.3	0.64 ± 0.08	6.0
80	0.32 ± 0.19	0.62 ± 0.05	7.2
86	0.92 ± 0.12	0.62 ± 0.04	7.7
92	1.5 ± 0.3	0.64 ± 0.08	6.6
94	1.8 ± 0.4	0.62 ± 0.09	8.5
96	1.45 ± 0.25	0.59 ± 0.07	9.0
100	1.50 ± 0.07	0.509 ± 0.012	–

Насколько нам известно, такое влияние щелочности на термодинамическую стабильность водного раствора BH_4^- ранее не наблюдалось. Как показано в [2–9], для слабощелочных растворов известен экспоненциальный рост скорости гидролиза BH_4^- при уменьшении рН, а для среднещелочных растворов известна более слабая зависимость k от концентрации щелочи. Но термодинамическая стабильность сильнощелочных растворов борогидрида детально не исследовались.

В то же время зависимости такого вида, как на рис. 6, вообще типичны для гомогенного кислотного катализа [20] и свидетельствуют о суммировании параллельных механизмов реакции. Как

нами доказано измерением спектров ЯМР на ядрах ^{11}B [21], распад иона BH_4^- в водном щелочном растворе протекает по реакции



с промежуточным образованием относительно стабильного иона $BH_3(OH)^-$. Можно полагать, что в щелочном водном растворе реакция (9) осуществляется по двум маршрутам, «быстрому» и «медленному», как показано на рис. 7. Быстрый маршрут обусловлен гомогенным катализом ионами H^+ , поэтому он резко ускоряется при снижении щелочности. Скорость медленного маршрута от щелочности не зависит, так как он обусловлен некаталитическим взаимодействием иона BH_4^- с молекулами воды. Соответственно быстрый маршрут определяет время жизни борогидрида в слабо- и среднещелочных растворах, а медленный – в сильнощелочных растворах.

На рис. 8 оставлены только точки каталитического «быстрого» маршрута, а щелочность пересчитана в концентрацию C_{H^+} с использованием формулы (7). График очень нагляден: все значения k , измеренные в растворах разного химического состава при разных температурах, укладываются на прямую линию, соответствующую порядку реакции $n = 1.788$ по реагенту H^+ .

Отличие n от единицы свидетельствует о сложном механизме каталитического процесса. Рис. 9 подтверждает найденное значение n линеаризацией графика $k^{1/n} - C_{H^+}$.

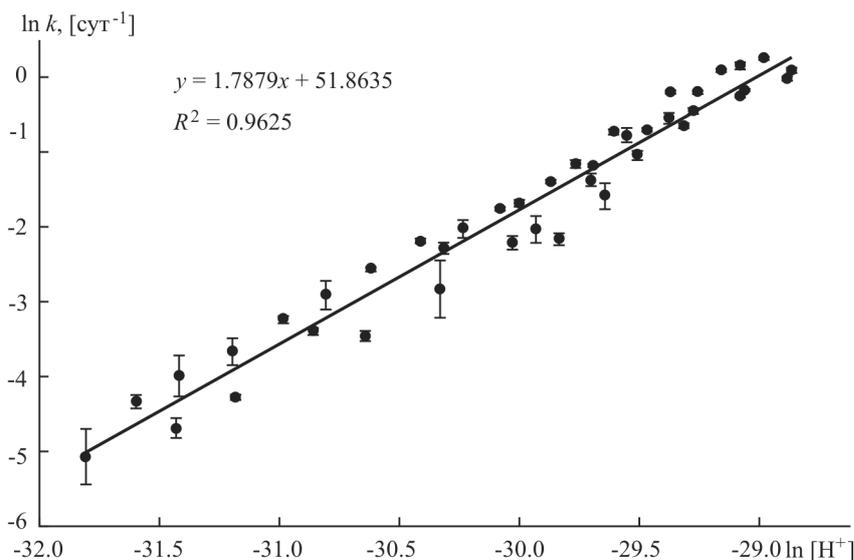


Рис. 8. Логарифмический график концентрационной зависимости эффективной кинетической константы k при кислотном катализе гидролиза борогидрида (интервал температур $50 \pm 100^\circ C$)

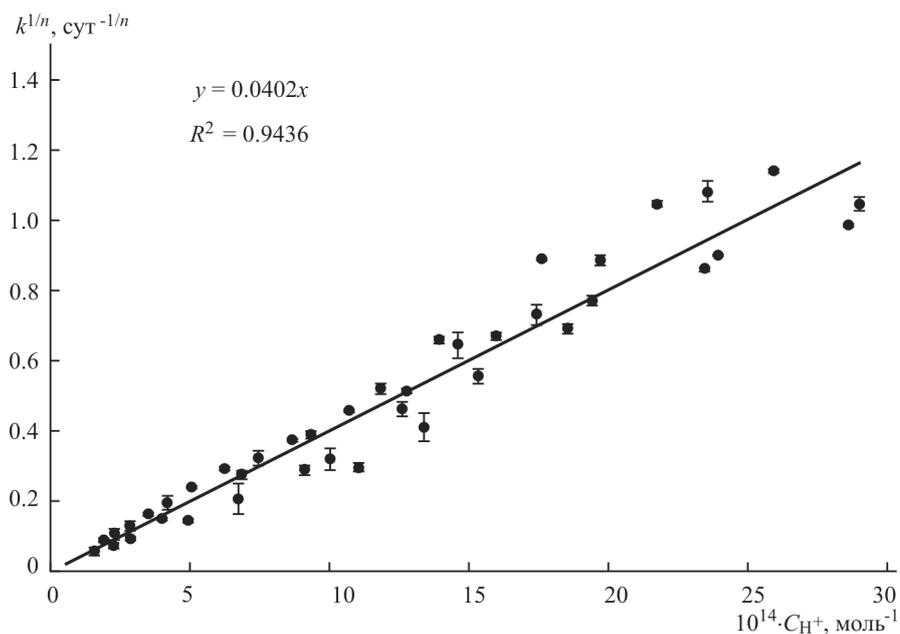


Рис. 9. Степенная зависимость ($n = 1.788$) эффективной кинетической константы k при кислотном катализе гидролиза борогидрида (интервал температур $50 \div 100^\circ\text{C}$)

Объединяя зависимости, найденные в данной работе, можно утверждать, что начальная кинетика распада иона BH_4^- в водно-щелочных растворах описывается уравнением

$$\ln \frac{c_0}{c} = \ln \frac{m_0}{m} = \ln \frac{v_0}{v} = 3.74 \cdot 10^{14} e^{\frac{11747}{T}} C_{\text{OH}^-}^{1.788} [\tau, \text{сут}] \quad (10)$$

Это уравнение справедливо в температурном интервале $50 \div 100^\circ\text{C}$, но может быть экстраполировано и за эти пределы. Что касается концентрационных ограничений, то верхняя граница щёлочности не должна превышать критической величины $C_{\text{OH}^-}^*$ из табл. 3, в противном случае, необходимо использовать уравнение для некаталитического гидролиза BH_4^- :

$$\ln \frac{c_0}{c} = \ln \frac{m_0}{m} = \ln \frac{v_0}{v} = 2900 e^{\frac{4210}{T}} [\tau, \text{сут}]. \quad (11)$$

Наши результаты в основных чертах согласуются с выводами ранней работы [8] по изучению механизма щелочного гидролиза иона BH_4^- , а именно: первый порядок реакции по борогидриду; гомогенный катализ ионами H^+ . Однако обнаружены и существенные отличия или уточнения: первый порядок реакции по борогидриду не соблюдается в полном временном диапазоне; порядок реакции по H^+ выше 1; каталитический эффект H^+

возникает лишь при снижении щёлочности ниже определенного предела. Возможно, что эти отличия обусловлены в том числе тем, что авторы [8] оперировали не концентрацией C_{OH^-} , а измеренными стеклянным электродом величинами pH, т.е. активностью ионов H^+ . Как известно, активность совпадает с концентрацией только в сильно разбавленных растворах электролитов [17].

ВЫВОДЫ

Установлены характерные особенности кинетической кривой процесса гидролиза борогидрид-иона в щелочных водных растворах: начальное быстрое разложение по линейному закону, переходящее на средних стадиях гидролиза в медленное разложение по логарифмическому закону, еще более замедляющееся на заключительной стадии гидролиза. Установлено, что увеличение температуры ускоряет гидролиз борогидрид-иона. Температурные зависимости скорости убывли борогидрида в растворах соответствуют уравнению Аррениуса. Получены уравнения, аппроксимирующие зависимости $k=f(T)$.

Изучено влияние pH среды на скорость гидролиза борогидрид-иона. Установлено, что кривая $k=f(C_{\text{OH}^-})$ при каждой температуре состоит из

двух частей: (I) интервала высокой щёлочности, где скорость гидролиза не зависит от концентрации OH^- ионов, и (II) интервала пониженной щёлочности, где скорость гидролиза резко возрастает при уменьшении концентрации OH^- ионов. Как результат исследования кинетики, предложены уравнения, аппроксимирующие температурно-концентрационную зависимость скорости гидролиза иона BH_4^- .

Кинетические особенности объяснены преобладанием одного из двух различных механизмов (маршрутов) распада борогидрида, условно названных «быстрым» и «медленным». Быстрый маршрут обусловлен гомогенным катализом ионами H^+ , поэтому он резко ускоряется при снижении щёлочности. Скорость медленного маршрута от щёлочности не зависит, так как он обусловлен некаталитическим взаимодействием иона BH_4^- с молекулами воды. Соответственно быстрый маршрут определяет время жизни борогидрида в слабо- и среднещелочных растворах, а медленный маршрут – в сильнощелочных растворах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 12-03-31802мол_a).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gardiner J. A., Collat J. W. // J. Amer. Chem. Soc. 1965. Vol. 87. P. 1692–1700.
2. Gardiner J. A., Collat J. W. // Inorg. Chem. 1965. Vol. 4. P. 1208–1212.
3. Wang F. T., Jolly W. L. // Inorg. Chem. 1972. Vol. 11. P. 1933–1941.
4. Levine L. A., Kreevoy M. M. // J. Amer. Chem. Soc. 1972. Vol. 94. P. 3346–3349.
5. Kreevoy M. M., Hutchins JEC. // J. Amer. Chem. Soc. 1972. Vol. 94. P. 6371–6376.
6. Abts L. M., Langland J. T., Kreevoy M. M. // J. Amer. Chem. Soc. 1975. Vol. 97. P. 3181–3185.
7. Прокопчик А. Ю., Шалкаускаене Ю. А. // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44, № 11. С. 2941.
8. Мочалов К. Н., Хаин В. С., Гильманишин Г. Г. // Кинетика и катализ. 1965. Т. 6. С. 541.
9. Goudon J. P., Bernard F., Renouard J., Yvart P. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2010. Vol. 35. P. 11071–11076.
10. Hung A. J., Tsai S. F., Hsu Y. Y., Ku J. R., Chen Y. H., Yu C. C. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2008. Vol. 33. P. 6205–6215.
11. Andrieux J., Demirci U. B., Hannauer J., Gervais Ch., Goutaudier Ch., Miele Ph. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2011. Vol. 36. P. 224–233.
12. Чуриков А. В., Зансис К. В., Сычева В. О., Ивануцев А. В., Храмов В. В., Чуриков М. А. // Заводская лаборатория. 2011. Т. 77. С. 3–10.
13. Churikov A. V., Zapsis K. V., Khramkov V. V., Churikov M. A., Smotrov M. P., Kazarinov I. A. // J. Chem. and Eng. Data. 2011. Vol. 56, № 1. P. 9–13.
14. Churikov A. V., Zapsis K. V., Khramkov V. V., Churikov M. A., Gamayunova I. M. // J. Chem. and Eng. Data. 2011. Vol. 56, № 3. P. 383–389.
15. Churikov A. V., Zapsis K. V., Ivanishchev A. V., Sychova V. O. // J. Chem. and Eng. Data. 2011. Vol. 56, № 5. P. 2543–2552.
16. Churikov A. V., Ivanishchev A. V., Gamayunova I. M., Ushakov A. V. // J. Chem. and Eng. Data. 2011. Vol. 56, № 11. P. 3984–3993.
17. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. Электрохимия. М.: Химия, 2001.
18. Отто М. Современные методы аналитической химии / пер. с нем.; под ред. А. В. Гармаша. М.: Техносфера, 2003. Т. 1. С. 53.
19. Churikov A. V., Romanova V. O., Churikov M. A., Gamayunova I. M. // Intern. Review Chem. Eng. (I.RE.C.H.E.). 2012. Vol. 4, № 3. P. 263 – 268.
20. Байрамов В. М. Основы химической кинетики и катализа. М.: Академия, 2003.
21. Churikov A. V., Gamayunova I. M., Zapsis K. V., Churikov M. A., Ivanishchev A. V. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2012. Vol. 37, № 1. P. 335–344.