



Научная статья
2.6.17 – Материаловедение (технические науки)
УДК544.47

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2025.03.035



ВОДОРОДГЕНЕРИРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АММИНБОРАНА И ЭТИЛЕНДИАМИНБИСБОРАНА: СРАВНЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ГИДРОЛИЗА

Анна Михайловна Озерова ¹, Наталья Андреевна Данилова ²,
Оксана Валентиновна Комова ³, Валентина Ильинична Симагина ⁴,
Ольга Владимировна Нецкина ⁵

^{1, 2, 3, 4, 5} ФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

² ФГАОУ ВО Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия

¹ ozerova@catalysis.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4747-6714>

² n.danilova1@g.nsu.ru, <https://orcid.org/0009-0003-7035-0938>

³ komova@catalysis.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4071-2016>

⁴ simagina@catalysis.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2324-2363>

⁵ netskina@catalysis.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2323-7372>

Аннотация. В статье изложены результаты сопоставительных исследований кинетики каталитического гидролиза борсодержащих гидридов: амминборана (АБ) и этилендиаминбисборана (ЭДББ). Исследования проводились в идентичных условиях при температурах от 20 до 50 °С. В качестве катализатора использовалась оксидная композиция $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4$, синтезированная методом горения цитрат-нитратного предшественника. Для расчета кинетических параметров была применена модель Ленгмюра-Хиншельвуда, которая позволяет учесть влияние процесса адсорбции гидрида на поверхности катализатора. Результаты показали, что скорости выделения водорода при гидролизе АБ выше, чем в случае ЭДББ. Тем не менее, рассчитанные значения энергии активации оказались близкими: $59,9 \pm 0,8$ кДж/моль для гидролиза АБ и 55 ± 2 кДж/моль для гидролиза ЭДББ. Было установлено, что более высокая скорость гидролиза АБ связана с его более эффективной адсорбцией на активных центрах катализатора. Так, оптимизированная величина константы адсорбции для АБ составляет $18,5$ (моль/л)⁻¹, в то время как для ЭДББ она ниже и равна 8 (моль/л)⁻¹, что, вероятно, связано со структурными и электронными характеристиками его молекулы.

Ключевые слова: амминборан, этилендиаминбисборан, гидролиз гидридов, получение водорода, хранение водорода, кинетика Ленгмюра-Хиншельвуда, адсорбция, энергия активации, катализатор.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0034). Авторы благодарят О.А. Булавченко за исследование образцов методом РФА.

Для цитирования: Водородгенерирующие материалы на основе амминборана и этилендиаминбисборана: сравнение кинетики реакции гидролиза / А. М. Озерова [и др.] // Ползуновский вестник. 2025. № 3, С. 199–192. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2025.03.034. EDN: <https://elibrary.ru/QNBGYR>.

Original article

HYDROGEN GENERATING MATERIALS BASED ON AMMONIA BORANE AND ETHYLENEDIAMINE BISBORANE: COMPARISON OF HYDROLYSIS REACTION KINETICS

Anna M. Ozerova ¹, Natalya A. Danilova ², Oksana V. Komova ³,
Valentina I. Simagina ⁴, Olga V. Netskina ⁵

^{1, 2, 3, 4, 5} Borekov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

⁵ Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

¹ ozerova@catalysis.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4747-6714>

² n.danilova1@g.nsu.ru, <https://orcid.org/0009-0003-7035-0938>

³ komova@catalysis.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4071-2016>

⁴ simagina@catalysis.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2324-2363>

⁵ netskina@catalysis.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2323-7372>

Abstract. The article presents the results of a comparative study of the kinetics of catalytic hydrolysis of boron-containing hydrides: ammonia borane (AB) and ethylenediamine bisborane (EDBB). The experiments were conducted

© Озерова А. М., Данилова Н. А., Комова О. В., Симагина В. И., Нецкина О. В., 2025

under identical conditions within a temperature range of 20 to 50 °C. The catalyst used was a copper-cobalt oxide composition (CuO-Co₃O₄) synthesized through the combustion of acitrate-nitrate precursor. To calculate the kinetic parameters, the Langmuir-Hinshelwood model was applied, which allows taking into account the influence of the hydride adsorption process on the catalyst surface. The results showed that the hydrogen evolution rates during the hydrolysis of AB are higher than those observed for EDBB. However, the calculated activation energy values were found to be comparable: 59.9 ± 0.8 kJ/mol for AB hydrolysis and 55 ± 2 kJ/mol for EDBB hydrolysis. It was found that the higher rate of AB hydrolysis is associated with its more efficient adsorption on the active sites of the catalyst. Specifically, the optimized adsorption constant for AB is 18.5 (mol/L)⁻¹, whereas for EDBB, it is lower at 8 (mol/L)⁻¹, which is likely related to the structural and electronic characteristics of its molecule.

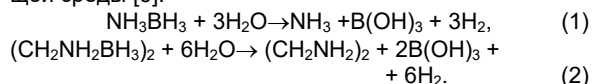
Keywords: ammonia borane, ethylenediamine bisborane, hydrolysis of hydrides, hydrogen production, hydrogen storage, Langmuir-Hinshelwood kinetics, adsorption, activation energy, catalyst.

Acknowledgements: This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the governmental order for Boreskov Institute of Catalysis (project FWUR-2024-0034). The authors are grateful to O.A. Bulavchenko for the study of samples by XRD.

For citation: Ozerova, A.M., Danilova, N.A., Komova, O.V., Simagina, V.I. & Netskina, O.V. (2025). Hydrogen generating materials based on ammonia borane and ethylenediamine bisborane: comparison of hydrolysis reaction kinetics. Polzunovskiy vestnik, (3), 199-192. (In Russ). doi: 10/25712/ASTU.2072-8921.2025.03.035. EDN: <https://elibrary.ru/QNBGYR>.

ВВЕДЕНИЕ

Водород рассматривается как перспективное топливо нового поколения. Тем не менее, развитие водородной энергетики требует решения вопросов, связанных с его хранением и транспортировкой. Использование H₂ в сжатой газообразной или сжиженной форме не отвечает требованиям безопасности и компактности. В этой связи активно разрабатываются системы, основанные на его запасании в адсорбированном или химически связанном состояниях [1–3]. Например, значительное внимание уделяется исследованиям твердых гидридных соединений, среди которых амминборан (АБ, NH₃BH₃) и этилендиаминбисборан (ЭДББ, (CH₂NH₂BH₃)₂) отличаются высоким содержанием водорода по массе (19,6 и 16,3 мас.%, соответственно) [4–5]. Высокая устойчивость к влаге воздуха делает их перспективными для хранения и генерации водорода в мобильных энергоустановках на основе топливных элементов. Широко изучается каталитический гидролиз этих гидридов, поскольку позволяет получать H₂ при температурах окружающей среды [6]:



Катализатор является необходимым инструментом управления генерацией H₂. Оксидные каталитические композиции CuO-Co₃O₄ широко изучаются в процессе гидролиза АБ [7, 8]. Одним из перспективных методов их синтеза заявлено применение метода горения органометаллических предшественников [9, 10]. Кроме того, было опубликовано первое сообщение о каталитической активности CuO-Co₃O₄ в гидролизе ЭДББ [11].

Эффективным способом исследования кинетики гидролиза борсодержащих гидридов на гетерогенных катализаторах является аппроксимация экспериментальных данных с использованием различных кинетических моделей (формальная кинетика нулевого, первого порядков и др.). Наиболее предпочтительным является применение модели Ленгмюра-Хиншельвуда, ключевой стадией которой является адсорбция молекул гидрида на поверхности катализатора. После этого происходит взаимодействие адсорбированных молекул с водой с выделением водорода [12, 13]. Данный подход применяется для описания кинетики каталитического гидролиза АБ [9, 14] и ЭДББ [15].

В данной работе был синтезирован оксидный

катализатор CuO-Co₃O₄ методом горения цитрат-нитратной композиции. Была изучена его активность в процессах гидролиза АБ и ЭДББ в температурном диапазоне 20–50 °C. Полученные экспериментальные данные были описаны в рамках модели Ленгмюра-Хиншельвуда, рассчитаны и сопоставлены кинетические параметры. Таким образом, впервые было проведено сравнительное исследование кинетических закономерностей гидролиза борсодержащих гидридов различного строения – амминборана и этилендиаминбисборана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетику выделения H₂ в ходе каталитического гидролиза АБ и ЭДББ исследовали волюмометрическим методом в стеклянном термостатированном реакторе при 20–50 °C и магнитном перемешивании (750 об/мин). В разогретый реактор последовательно добавляли 10 мл дистиллированной воды, навеску гидрида и 11,7 мг катализатора и герметизировали систему. Выделяющийся газ через обратный холодильник поступал в газовую бюретку, где автоматически фиксировалось давление с помощью датчика Sendeo sensor SS312 с пересчетом в мл (н.у.) по калибровке. Навески гидридов составляли: АБ – 38 мг и ЭДББ – 54 мг. Исходная концентрация В-Н связей в реакционной среде была приблизительно одинаковой – 0,33 моль/л для АБ и 0,30 моль/л для ЭДББ.

В качестве катализатора использовали CuO-Co₃O₄ композицию, полученную методом горения. 2,326 г Cu(NO₃)₂·2,5H₂O, 5,820 г Co(NO₃)₂·6H₂O и 1,495 г лимонной кислоты растворяли в 50 мл воды при комнатной температуре, полученный раствор медленно упаривали с перемешиванием при заданной температуре нагревательной поверхности (T_{set}) 80 °C в течение 8 ч. Далее сушку геля проводили в вакуумном шкафу при 60 °C в течение 8 ч. Сжигание полученного фиолетового порошка проводили в стеклянном стакане при постепенном повышении T_{set} до 500 °C. В районе 350 °C наблюдали инициирование самопроизвольного процесса горения с высокой скоростью распространения по слою предшественника.

Рентгенофазовый анализ (РФА) был выполнен на дифрактометре STOE Stadi в просвечивающей геометрии в диапазоне углов 2–50° с шагом по 2θ = 0,015° с применением линейного детектора Mythen 2 1K. Использовалось MoK_{α1} излучение (λ = 0,709 Å). Фазовый анализ был проведен методом Ритвелда. Средние размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) рассчи-

ВОДОРОДГЕНЕРИРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АММИНБОРАНА И ЭТИЛЕНДИАМИНБИСБОРАНА: СРАВНЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ГИДРОЛИЗА

тавались по формуле Шеррера по рефлексам 002 CuO и 311 Co₃O₄.

Изображения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) были получены с помощью микроскопа JSM-6460 LV. Картирование элементов по поверхности проведено с использованием энергодисперсионного спектрометра INCA Energy-350.

Удельную поверхность определяли по тепловой десорбции азота.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Используемый в данной работе CuO-Co₃O₄ катализатор представляет собой смесь оксидов 24 мас.% CuO и 76 мас.% Co₃O₄ с размером кристаллитов 20 и 31 нм, соответственно (табл. 1). При этом частицы оксидов, по данным СЭМ с картированием элементов (рис. 1), находятся в тесном контакте друг с другом. Удельная поверхность CuO-Co₃O₄ составляет 19,6 м²/г.

Таблица 1 – Данные РФА для исходной CuO-Co₃O₄ композиции и испытанной в реакции каталитического гидролиза АБ

Table 1 – XRD data for the initial CuO-Co₃O₄ and after it test in the catalytic hydrolysis of AB.

Образец CuO-Co ₃ O ₄	Фазовый состав, мас. %	Размер кристаллита, нм
исходный	24% CuO 76% Co ₃ O ₄	20 31
после гидролиза АБ, 40 °С	19% CuO 81% Co ₃ O ₄	18 28

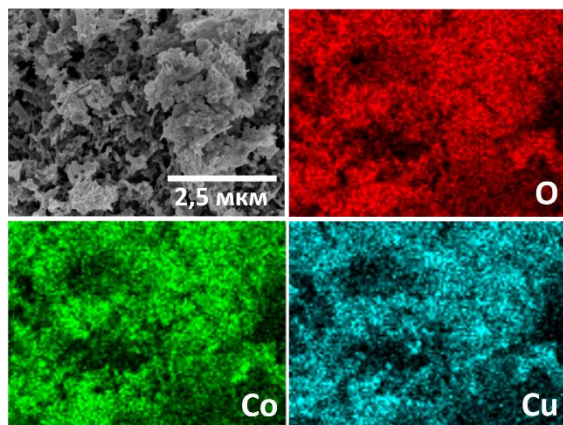


Рисунок 1 – Данные СЭМ для исходной композиции CuO-Co₃O₄ с картированием по O, Co и Cu

Figure 1 – SEM data for the initial CuO-Co₃O₄ with O, Co and Cu mapping

Результаты исследования кинетики гидролиза АБ и ЭДББ в присутствии CuO-Co₃O₄ катализатора в зависимости от температуры процесса приведены на рисунке 2. Из представленных данных видно, что скорость выделения H₂ при гидролизе АБ выше, чем при гидролизе ЭДББ. Кроме того, как и ожидалось, скорость реакции увеличивается с повышением температуры. При этом также увеличивается выход водорода, что может быть связано с меньшей реакционной способностью адсорбированных промежуточных комплексов при низких температурах. Также стоит отметить, что на начальном участке кинетических кривых присутствует индукционный период (особенно при низких температурах), во время которого выделение H₂ незначительно. Он связан со временем, необходимым для активации оксида в восстановительной среде гидрида с формированием катали-

тически-активных центров [16]. Как видно из таблицы 1, фазовый состав используемой оксидной композиции после её применения в гидролизе АБ не изменился, за исключением незначительного снижения содержания CuO, обусловленного его частичным восстановлением в реакционной среде под действием гидрида.

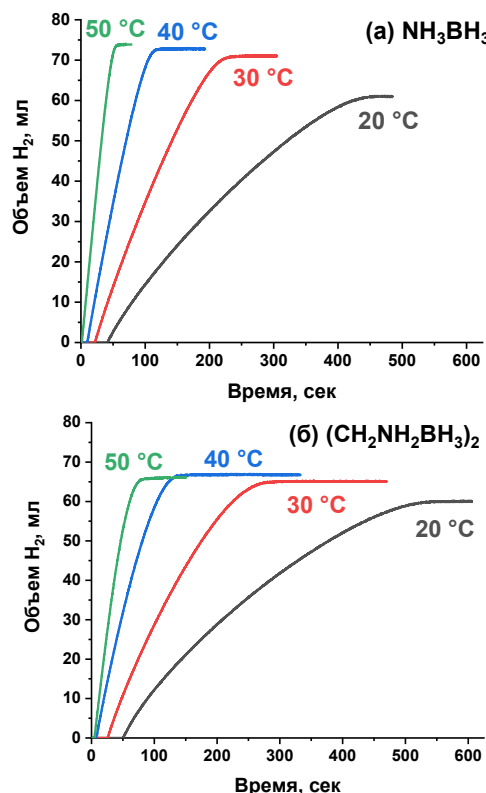


Рисунок 2 – Выделение H₂ при каталитическом гидролизе АБ (а) и ЭДББ (б)

Figure 2 – H₂ release during the catalytic hydrolysis of (a) AB and (b) EDBB

Полученные зависимости выделения водорода от времени (рис. 2) были аппроксимированы с использованием модели Ленгмюра-Хиншельвуда, которая традиционно используется для процессов каталитического гидролиза гидридов, осуществляемых в разбавленных растворах [12, 13]. Согласно данной кинетической модели, на первом этапе происходит адсорбция молекул гидрида и воды на активных центрах катализатора, после чего происходит реакция между адсорбированными частицами с выделением водорода. В условиях избытка H₂O скорость такого процесса может быть выражена уравнением [12]:

$$-\frac{dC_{\text{гидр}}}{dt} = k \cdot \frac{K_a \cdot C_{\text{гидр}}}{1 + K_a \cdot C_{\text{гидр}}}, \quad (3)$$

где $C_{\text{гидр}}$ – текущая концентрация гидрида, моль/л; k – константа скорости реакции каталитического гидролиза гидрида, моль/(л·с), K_a – равновесная константа адсорбции гидрида, (моль/л)⁻¹. Учитывая, что константа адсорбции слабо меняется в пределах небольшого температурного диапазона 20–50 °С, её расчет проводили путем минимизации функции [17]:

$$\min_{K_a} f(K_a) = (1 - R_{20^\circ\text{C}}^2) + (1 - R_{50^\circ\text{C}}^2), \quad (4)$$

где R^2 – коэффициент детерминации. Полученные зависимости представлены на рисунке 3 б, д.

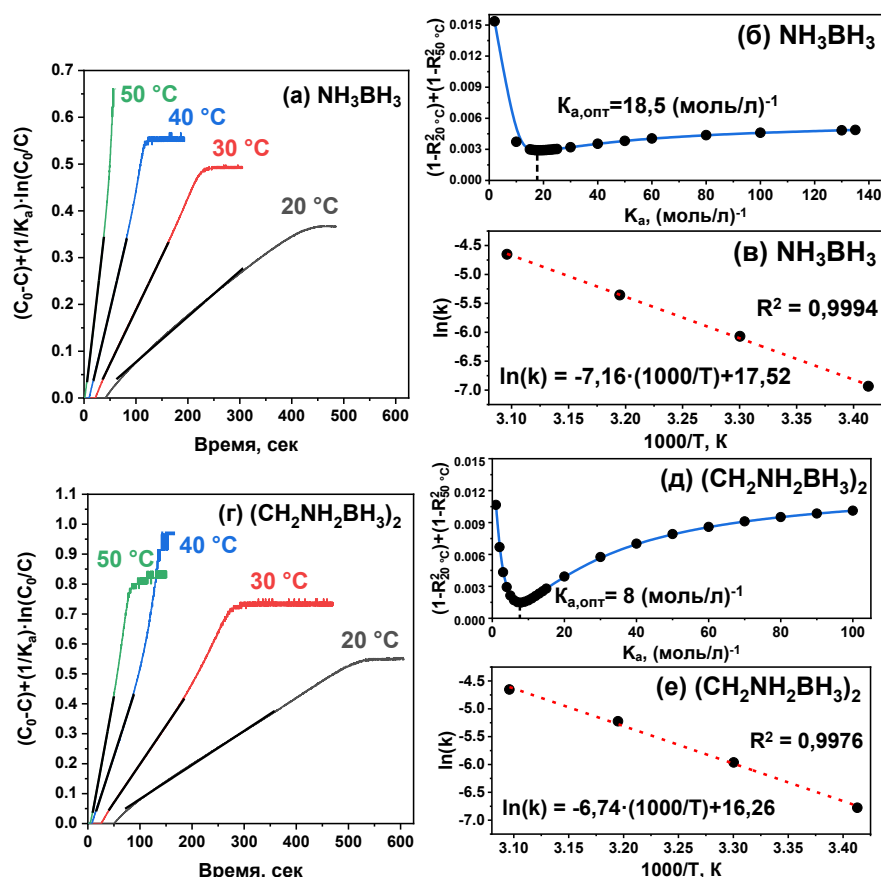


Рисунок 3 – Аппроксимация экспериментальных данных каталитического гидролиза АБ (а, б, в) и ЭДББ (г, д, е) согласно модели Ленгмюра-Хиншельвуда

Figure 3 – Approximation of experimental data of catalytic hydrolysis of AB (a, b, c) and EDBB (g, d, e) according to the Langmuir-Hinshelwood model

Найдено, что оптимальная константа адсорбции АБ на $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4$ катализаторе составляет $18,5 \text{ (моль/л)}^{-1}$ и ЭДББ – 8 (моль/л)^{-1} . Это означает, что в данных реакционных условиях молекулы АБ адсорбируются на поверхности $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4$ катализатора сильнее, чем молекулы ЭДББ. Вероятно, длинная молекула ЭДББ с углеводородными фрагментами имеет ограничения (стерические, электронные) при адсорбции на поверхности катализатора. Отметим, что опубликованные в литературе значения K_a для процесса гидролиза АБ варьируются в широком диапазоне. Например, $K_a = 28 \text{ (моль/л)}^{-1}$, $108 \text{ (моль/л)}^{-1}$ и $204 \text{ (моль/л)}^{-1}$ были получены для CuO [18], Co_3O_4 [18] и $\text{Co}_{2,24}\text{Cu}_{0,76}\text{O}_4$ - CuO [9] оксидных композиций, полученных методом

горения. Данные для ЭДББ в литературе не представлены.

Далее с использованием рассчитанных констант адсорбции были определены константы скорости реакции k при каждой температуре. Для этого проведена линеаризация экспериментальных данных в координатах уравнения (3) (рис. 3 а, г). Для аппроксимации выбран диапазон (10 ÷ 80) %-й конверсии гидролиза для снижения влияния процессов активации оксидного катализатора во время индукционного периода и его дезактивации в условиях снижения концентрации гидролиза в реакционной среде под действием продуктов реакции, воды и следов кислорода воздуха. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Кинетические параметры гидролиза АБ и ЭДББ, рассчитанные в рамках модели Ленгмюра-Хиншельвуда

Table 2 – Kinetic parameters of AB and EDBB hydrolysis calculated by the Langmuir-Hinshelwood model

Гидрид	$k \cdot 10^5, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$				$K_a, \text{ (моль/л)}^{-1}$	$E_a, \text{ кДж/моль}$	$\ln(k_0)$
	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C			
АБ	$97,3 \pm 0,1$	$231,00 \pm 0,08$	$472,0 \pm 0,3$	952 ± 2	18,5	$59,9 \pm 0,8$	$17,5 \pm 0,4$
R^2	0,9979	0,9999	0,9999	0,9992		0,9994	
ЭДББ	$114,00 \pm 0,08$	$257,0 \pm 0,1$	$539,0 \pm 0,6$	953 ± 1	8,0	55 ± 2	$16,3 \pm 0,8$
R^2	0,999	0,9998	0,9995	0,9995		0,9976	

Используя полученные значения k (табл. 2), были найдены энергии активации процессов гидролиза АБ и ЭДББ в присутствии $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4$ катализатора по уравнению Аррениуса:

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

где E_a – энергия активация процесса, Дж/моль. Согласно результатам линейной аппроксимации (рис. 3 в, е), они

составили $59,9 \pm 0,8 \text{ кДж/моль}$ для гидролиза АБ и $55 \pm 2 \text{ кДж/моль}$ для гидролиза ЭДББ (табл. 2).

Интересно отметить, что для более медленного процесса каталитического гидролиза ЭДББ получены более высокие значения констант скорости реакции и более низкое значение энергии активации (табл. 2). Вероятно, более высокая скорость реакции в случае

ВОДОРОДГЕНЕРИРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АММИНБОРАНА И ЭТИЛЕНДИАМИНБИСБОРАНА: СРАВНЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ГИДРОЛИЗА

каталитического гидролиза АБ связана с более высоким показателем $\ln(k_0)$, а также со вкладом константы адсорбции в рамках модели Ленгмюра-Хиншельвуда. Напомним, что найденное значение $K_a = 18,5$ (моль/л)⁻¹ для АБ выше, чем значение $K_a = 8,0$ (моль/л)⁻¹ для ЭДББ. Адсорбция ЭДББ на поверхности катализатора является более низкой, что, полагаем, и объясняет более медленное протекание реакции по сравнению с АБ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе было проведено сравнительное исследование кинетики каталитического гидролиза двух борсодержащих гидридов – амминборана и этилендиаминбисборана. Исследование было выполнено в рамках кинетической модели Ленгмюра-Хиншельвуда, которая предполагает, что реакция происходит между адсорбированными реагентами на активных центрах катализатора. В качестве катализатора был использован смешанный оксид $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4$, синтезированный методом горения цитрат-нитратной композиции. Кинетические исследования в температурном диапазоне 20–50 °С показали, что скорости выделения водорода при гидролизе АБ превышают показатели ЭДББ. При этом рассчитанные значения энергии активации показали близкие значения – $59,9 \pm 0,8$ кДж/моль в случае гидролиза АБ и 55 ± 2 кДж/моль в случае гидролиза ЭДББ. Полагаем, что в данном случае более высокая скорость каталитического гидролиза АБ связана со вкладом константы адсорбции, которая составляет $18,5$ (моль/л)⁻¹ для АБ и 8 (моль/л)⁻¹ для ЭДББ. По-видимому, строение молекулы ЭДББ влияет на ее адсорбцию и активацию на поверхности оксидного катализатора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hydrogen storage technologies for stationary and mobile applications: Review, analysis and perspectives / I.A. Hassan [et al.] // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2021. V. 149. P. 111311. DOI: 10.1016/J.RSER.2021.111311.
2. Нецкина О.В., Комова О.В., Симагина В.И. Изучение генерации водорода из водно-щелочных растворов боргидрида натрия в проточном реакторе // *Ползуновский вестник*. 2017. № 4. С. 103–107.
3. Твердая водородгенерирующая композиция на основе боргидрида натрия: Изучение генерации водорода в воде, взятой из разных источников / О.В. Нецкина [и др.] // *Ползуновский вестник*. 2017. № 3. С. 149–153.
4. Wang C., Astruc D. Recent developments of nanocatalyzed liquid-phase hydrogen generation // *Chemical Society Reviews*. 2021. V. 50. P. 3437–3484. DOI: 10.1039/d0cs00515k.
5. Исследование зависимости скорости генерации водорода при гидротермоллизе амминборана от размера его частиц / А.М. Горлова [и др.] // *Ползуновский вестник*. 2018. № 4. С. 111–115. DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2018.04.022.
6. Coşkuner Ö., Kantürk Figen A. Catalytic semi-continuous operation modes for hydrogen generation from carbon derivatives of ammonia boranes // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2022. V. 47. P. 40304–40316. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.02.
7. $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4$ composite nanoplatelets for hydrolyzing ammonia borane / J. Liao [et al.] // *ACS Applied Nano Materials*. 2021. V. 4. P. 7640–7649. DOI: 10.1021/acsnm.1c00713.
8. Rattle-structured $\text{CuO/Co}_3\text{O}_4$ @C microspheres, a potent bifunctional catalyst for hydrogen production from ammonia borane hydrolysis and methanolysis / Y. Li [et al.] // *Applied Surface Science*. 2023. V. 636. P. 157840. DOI: 10.1016/j.apsusc.2023.157840.
9. Coşkuner Filiz B., Kantürk Figen A., Pişkin S. The remarkable role of metal promoters on the catalytic activity of Co-Cu based nanoparticles for boosting hydrogen evolution: Ammonia borane hydrolysis // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018. V. 238. P. 365–380. DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.07.031.
10. Coşkuner Filiz B., Kantürk Figen A., Pişkin S. Dual combining transition metal hybrid nanoparticles for ammonia borane hydrolytic dehydrogenation // *Applied Catalysis A: General*. 2018. V. 550. P. 320–330. DOI: 10.1016/j.apcata.2017.11.022.
11. Co and Co_3O_4 in the hydrolysis of boron-containing hydrides: H_2O activation on the metal and oxide active centers / V.R. Butenko [et al.] // *Materials*. 2024. V. 17. P. 1794. DOI: 10.3390/MA17081794.
12. Andrieux J., Demirci U.B., Miele P. Langmuir-Hinshelwood kinetic model to capture the cobalt nanoparticles-catalyzed hydrolysis of sodium borohydride over a wide temperature range // *Catalysis Today*. 2011. V. 170. P. 13–19. DOI: 10.1016/j.cattod.2011.01.019.
13. Retnamma R., Novais A.Q., Rangel C.M. Kinetics of hydrolysis of sodium borohydride for hydrogen production in fuel cell applications: A review // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011. V. 36. P. 9772–9790. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.04.223.
14. Kinetics of Hydrogen Evolution during Ammonia Borane Hydrolysis with Cobalt-Based Catalysts / N.Y. Dyankova [et al.] // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2023. V. 17. P. 1001–1008. DOI: 10.1134/S102745102305004X.
15. Non-linear kinetic analysis of catalytic hydrolysis of ethylenediamine bisborane with nano-structured Pd/TiO_2 catalyst / O.S. Angı [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2022. V. 47. P. 40430–40444. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.04.153.
16. Cobalt oxide catalyst for hydrolysis of sodium borohydride and ammonia borane / V.I. Simagina [et al.] // *Applied Catalysis A: General*. 2011. V. 394. P. 86–92. DOI: 10.1016/j.apcata.2010.12.028.
17. Kinetics of sodium borohydride hydrolysis reaction for hydrogen generation / A.J. Hung [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2008. V. 33. P. 6205–6215. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.07.109.
18. Coşkuner Filiz B., Pişkin S. Investigation on activities of metal oxides catalyzed ammonia borane hydrolysis // *Sigma Journal Engineering and Natural Sciences*. 2016. V. 34. P. 159–173.

Информация об авторах

А. М. Озерова – кандидат химических наук, научный сотрудник Отдела материаловедения и функциональных материалов, НТК гидридных соединений, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ИК СО РАН).

Н. А. Данилова – студент Новосибирского государственного университета.

О. В. Комова – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Отдела материаловедения и функциональных материалов, НТК гидридных соединений, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ИК СО РАН).

В. И. Симагина – доктор химических наук, главный научный сотрудник Отдела материаловедения и функциональных материалов, НТК гидридных соединений, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ИК СО РАН).

ждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ИК СО РАН).

О. В. Нецкина – кандидат химических наук, заведующий отделом материаловедения и функциональных материалов, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ИК СО РАН).

REFERENCES

- Hassan, I.A., Ramadan, H.S., Saleh, M.A. & Hissel, D. (2021). Hydrogen storage technologies for stationary and mobile applications: Review, analysis and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, (149), 111311. DOI: 10.1016/J.RSER.2021.111311.
- Netskina, O.V., Komova, O.V. & Simagina, V.I. (2017). Study of hydrogen generation from aqueous-alkaline solutions of sodium borohydride in a flow reactor. *Polzunovskiy Vestnik*, (4), 103-107. (In Russ.).
- Netskina, O.V., Kayl, N.L., Komova, O.V. & Simagina, V.I. (2017). Solid hydrogen generating composition based on sodium borohydride: Study of hydrogen generation in water taken from different sources. *Polzunovskiy Vestnik*, (3), 149-153. (In Russ.).
- Wang, C. & Astruc, D. (2021). Recent developments of nanocatalyzed liquid-phase hydrogen generation. *Chemical Society Reviews*, (50), 3437-3484. DOI: 10.1039/d0cs00515k.
- Gorlova, A.M., Komova, O.V., Netskina, O.V. & Simagina, V.I. (2018). Study of dependence of hydrogen generation rate at hydrothermolysis of amminborane on its particle size. *Polzunovskiy Vestnik*, (4), 111-115. (In Russ.). DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2018.04.022.
- Coşkun, Ö. & Kantürk Figen, A. (2022). Catalytic semi-continuous operation modes for hydrogen generation from carbon derivatives of ammonia boranes. *International Journal of Hydrogen Energy*, (47), 40304-40316. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.02.
- Liao, J., Feng, Y., Zhang, X., Huang, L., Huang, S., Liu, M., Liu, Q. & Li, H. (2021). CuO-Co₃O₄ composite nanoplatelets for hydrolyzing ammonia borane. *ACS Appl. Nano Mater*, (4), 7640-7649. DOI: 10.1021/acsanm.1c00713.
- Li, Y., Li, L., Feng, Y., Wang, H., Liao, J., Ren, J., Zhou, W., He, M. & Li, H. (2023). Rattle-structured CuO/Co₃O₄@C microspheres, a potent bifunctional catalyst for hydrogen production from ammonia borane hydrolysis and methanolysis. *Applied Surface Science*, (636), 157840. DOI: 10.1016/j.apsusc.2023.157840.
- Coşkun, Filiz, B., Kantürk Figen, A. & Pişkin, S. (2018). The remarkable role of metal promoters on the catalytic activity of Co-Cu based nanoparticles for boosting hydrogen evolution: Ammonia borane hydrolysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, (238), 365-380. DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.07.031.
- Coşkun, Filiz, B., Kantürk Figen, A. & Pişkin, S. (2018). Dual combining transition metal hybrid nanoparticles for ammonia borane hydrolytic dehydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, (550), 320-330. DOI: 10.1016/j.apcata.2017.11.022.
- Butenko, V.R., Komova, O.V., Simagina, V.I., Lipatnikova, I.L., Ozerova, A.M., Danilova, N.A., Rogov, V.A., Odegova, G.V., Bulavchenko, O.A., Chesalov, Y.A. & Netskina, O.V. (2024). Co and Co₃O₄ in the hydrolysis of boron-containing hydrides: H₂O activation on the metal and oxide active centers. *Materials*, (17), 1794. DOI: 10.3390/MA17081794.
- Andrieux, J., Demirci, U.B. & Miele, P. (2011). Langmuir-Hinshelwood kinetic model to capture the cobalt nanoparticles-catalyzed hydrolysis of sodium borohydride over a wide temperature range. *Catalysis Today*, (170), 13-19. DOI: 10.1016/j.cattod.2011.01.019.
- Retnamma, R., Novais, A.Q. & Rangel, C.M. (2011). Kinetics of hydrolysis of sodium borohydride for hydrogen production in fuel cell applications: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, (36), 9772-9790. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.04.223.
- Dyankova, N.Y., Lapin, N.V., Grinko, V.V. & Vyatkin, A.F. (2023). Kinetics of hydrogen evolution during ammonia borane hydrolysis with cobalt-based catalysts. *Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, (17), 1001-1008. DOI: 10.1134/S102745102305004X.
- Angi, O.S., Murathan, H.B., Özkan, G. & Özkan, G. (2022). Non-linear kinetic analysis of catalytic hydrolysis of ethylenediamine bisborane with nano-structured Pd/TiO₂ catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, (47), 40430-40444. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.04.153.
- Simagina, V.I., Komova, O.V., Ozerova, A.M., Netskina, O.V., Odegova, G.V., Kellerman, D.G., Bulavchenko, O.A. & Ishchenko, A.V. (2011). Cobalt oxide catalyst for hydrolysis of sodium borohydride and ammonia borane. *Applied Catalysis A: General*, (394), 86-92. DOI: 10.1016/j.apcata.2010.12.028.
- Hung, A.J., Tsai, S.F., Hsu, Y.Y., Ku, J.R., Chen, Y.H. & Yu, C.C. (2008). Kinetics of sodium borohydride hydrolysis reaction for hydrogen generation. *International Journal of Hydrogen Energy*, (33), 6205-6215. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.07.109.
- Coşkun, Filiz, B. & Pişkin, S. (2016). Investigation on activities of metal oxides catalyzed ammonia borane hydrolysis. *Sigma Journal Engineering and Natural Sciences*, (34), 159-173.

Information about the authors

A.M. Ozerova - Candidate of Chemical Sciences, researcher of the Department of Materials Science and Functional Materials, Laboratory of Hydride Compounds in the Boreskov Institute of Catalysis SB RAS.

N.A. Danilova - student of Novosibirsk State University.

O.V. Komova - Candidate of Chemical Sciences, senior researcher of the Department of Materials Science and Functional Materials, Laboratory of Hydride Compounds in the Boreskov Institute of Catalysis SB RAS.

V.I. Simagina - Doctor of Chemical Sciences, chief researcher of the Department of Materials Science and Functional Materials, Laboratory of Hydride Compounds in the Boreskov Institute of Catalysis SB RAS.

O.V. Netskina - Candidate of Chemical Sciences, head of the Department of Materials Science and Functional Materials, in the Boreskov Institute of Catalysis SB RAS.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 26 сентября 2024; одобрена после рецензирования 24 июня 2025; принята к публикации 10 июля 2025.

The article was received by the editorial board on 26 Sep 2024; approved after editing on 24 June 2025; accepted for publication on 10 July 2025.