

УДК 541.124:543.422.4:546.623-31'98:546.171.5

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОНОГИДРАТА ГИДРАЗИНА С ПОВЕРХНОСТЬЮ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2025 г. В. А. Матышак<sup>a</sup>, О. Н. Сильченкова<sup>a</sup>, \*, А. Н. Ильичев<sup>a</sup>, М. Я. Быховский<sup>a</sup>,  
О. С. Морозова<sup>a</sup>

<sup>a</sup>ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,  
ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: son1108@yandex.ru

Поступила в редакцию 02.10.2024 г.

После доработки 25.12.2024 г.

Принята к публикации 28.12.2024 г.

С помощью комплекса физико-химических методов изучено взаимодействие моногидрата гидразина с никелем на разных носителях. Моногидрат гидразина адсорбируется на катализаторах как в активной, так и в неактивной в ИК-области спектра формах. Местом локализации частиц адсорбированного моногидрата гидразина является носитель. Корреляции между спектральными проявлениями для ряда исследуемых катализаторов и их каталитической активностью в образовании водорода не обнаружено. Активированные за счет адсорбции на носителе поверхностные комплексы гидразина диффундируют на кластеры, где проходят основные реакции образования водорода. Обнаружено, что за счет энергии реакции происходит уменьшение размера и, по-видимому, перестройка структуры кластеров с появлением центров, подходящих для эффективного протекания внутримолекулярного дегидрирования гидразина. Наиболее эффективно процесс проходит на кластерах меньшего размера, возможно, за счет того, что на них возникает более прочная связь Me–H. На кластерах возможна адсорбция моногидрата гидразина через атомы водорода. Эти обстоятельства обеспечивают преимущественное образование водорода при низкой температуре. Повышение температуры способствует протеканию конкурентной реакции образования амиака, связанной с разрывом связи N–N в адсорбционном комплексе, что приводит к возникновению комплексов NH<sub>2</sub> и затем амиака.

**Ключевые слова:** превращение моногидрата гидразина, водород, промежуточные соединения, молекулярная спектроскопия *in situ*

DOI: 10.31857/S0453881125020029, EDN: SKVJJ

### ВВЕДЕНИЕ

Разработка и внедрение альтернативных источников энергии, которые бы снизили негативное воздействие традиционных видов топлива на окружающую среду, является актуальной задачей. Перспективным энергоносителем считается водород, который используется, в частности, для получения электричества в топливных элементах [1–3]. Для осуществления этого процесса необходимо производство дешевого, свободного от примесей водорода безопасными способами, одним из которых может быть каталитическое разложение моногидрата гидразина [4–8]. Моногидрат гидразина считается перспективным для этого процесса по причине относительно высокого содержания в нем водорода (около 8.0 мас. %), относительно низкой стоимости, простоты транспортировки и стабильности в жидком виде,

при этом продуктами его разложения являются нейтральные азот и водород, не содержащие примесей углерода.

Анализ литературных данных [8–10] показывает, что некоторые нанесенные никелевые катализаторы способны разлагать гидразин с образованием водорода даже при низкой (комнатной) температуре, то есть практически без энергии активации происходит процесс внутримолекулярного дегидрирования молекулы гидразина. Очевидно, протекание такого процесса связано с особенностями взаимодействия молекулы гидразина с активными центрами поверхности. В этой связи целью настоящей работы было исследование взаимодействия моногидрата гидразина с поверхностью активных катализаторов, содержащих в своем составе экономичный и стабильный металлический никель.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Приготовление катализаторов

Для исследования использовали серию нанесенных никелевых образцов и, для сравнения, палладиевый катализатор, которые согласно литературным и нашим собственным данным проявляют в этом процессе активность и селективность в образовании водорода при низких температурах [10–15]. В качестве носителей применяли оксиды с различной кислотностью —  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  и  $\text{ZrO}_2$ .

Pd-содержащий катализатор был приготовлен путем пропитки оксида алюминия растворами хлористого палладия (производство ОАО “Аурат”) с последующей сушкой при  $120^\circ\text{C}$  в течение 6 ч. После сушки образец восстанавливали в потоке водорода при  $450^\circ\text{C}$  в течение 1 ч, перед проведением измерений обрабатывали в потоке инертного газа при  $350$ – $450^\circ\text{C}$ . По такой же методике с использованием азотокислого никеля были получены образцы, содержащие 5% Ni на носителях  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ , а также 5% и 10% Ni на носителе  $\text{ZrO}_2$ . Удельная поверхность катализаторов составляла  $200\text{ m}^2/\text{г}$  для 1% Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $100\text{ m}^2/\text{г}$  для 5% Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $64\text{ m}^2/\text{г}$  для 5% Ni/ $\text{MgO}$ ,  $62\text{ m}^2/\text{г}$  для 5% Ni/ $\text{ZrO}_2$  и  $31\text{ m}^2/\text{г}$  для 5% Ni/ $\text{TiO}_2$ .

### Свойства катализаторов

Для характеристики состояния Me в образцах использовали температурно-программированное восстановление (ТПВ) водородом. ТПВ проводили в проточном U-образном реакторе, нагревая образец (навеска 100 мг) от 30 до  $550^\circ\text{C}$  со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  в потоке смеси 6%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  (40 мл/мин). Профиль ТПВ записывали, непрерывно анализируя концентрацию водорода в газовом потоке с помощью детектора по теплопроводности. Количество поглощенного водорода находили по площади пиков ТПВ с точностью  $\sim 10\%$ .

Размеры кластеров никеля определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе Hitachi HT7700 (“Hitachi”, Япония). Перед съемкой порошкообразные образцы наносили из суспензии в изопропаноле на медные сетки диаметром 3 мм, покрытые углеродной пленкой. Съемку изображений вели в режиме светлого поля при ускоряющем напряжении 100 кВ. Оптимизация аналитических измерений проведена в рамках подхода, описанного в [16].

### Нестационарные спектрокинетические измерения

Спектрокинетические измерения в условиях реакции превращения моногидрата гидразина проводили по методике, описанной в [17]. В качестве реагента использовали 2%-ную газовую смесь моногидрата гидразина в гелии. Экспериментальная установка включала в себя ИК-Фурье спектрометр Brucker IFS-45 (“Brucker”, Германия), проточную обогреваемую кювету-реактор объемом 1 см<sup>3</sup>, блок подготовки газов и систему анализа продуктов и реагентов. Образец в виде таблетки массой 20–40 мг и площадью 2 см<sup>2</sup> помещали в кювету, которая одновременно служила катализитическим проточным реактором. Перед измерениями образец обрабатывали в потоке водорода при  $400^\circ\text{C}$  в течение 1 ч, охлаждали до необходимой температуры и включали поток реакционной смеси (30 мл/мин).

Методика нестационарных спектрокинетических исследований заключалась в измерении концентрации поверхностных соединений методом ИК-спектроскопии *in situ* в процессе установления стационарного режима протекания реакции и после исключения моногидрата гидразина из потока реакционной смеси (изотермическая десорбция).

Интенсивность полос поглощения (п. п.) измеряли в единицах оптического поглощения ( $A$ ) в разностных спектрах, которые получали вычитанием спектра образца в потоке реакционной смеси спектр того же образца в потоке инертного газа при той же температуре. Обычное число сканирований — 64, разрешение — 4 см<sup>-1</sup>.

### Измерение активности катализаторов в разложении гидразина

Активность катализаторов изучали проточным методом с применением хроматографии. Реакцию разложения моногидрата гидразина проводили в кварцевом реакторе проточного типа с внутренним диаметром 3 мм. Величина навески катализатора составляла 80 мг. Реагент подавали в реактор потоком аргона, который проходил со скоростью 20 мл/мин через барботер, содержащий моногидрат гидразин при комнатной температуре. Продукты реакции разложения гидразина (водород и азот) анализировали на хроматографе КРИСТАЛЛ 2000М (“Хроматэк”, Россия) при температуре  $40^\circ\text{C}$ , используя колонку с молекулярными ситами длиной 3 м. Для анализа применяли детектор по теплопроводности. Газ-носитель — аргон.

## ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты исследования катализаторов методом термопрограммированного восстановления водородом приведены на рис. 1. Восстановление окисленных поверхностных соединений никеля на всех образцах происходит в интервале 300–500°C. Исключение составляет палладиевый образец (кривая 3).

Для характеристики активности образцов измерены концентрации водорода и азота в продуктах реакции при повышении температуры реакции (рис. 2). При этом было обнаружено два вида зависимости концентрации водорода от температуры. Так, для катализаторов 5% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

и 5% Ni/MgO данная зависимость проходит через максимум (кривые 1, 2), а для 5% Ni/TiO<sub>2</sub> – постоянно спадает, если рассматривать интервал  $T = 25$ –200°C (кривая 3).

На рис. 3 представлена типичная зависимость образования продуктов реакции в процессе установления стационарного режима протекания реакции, а также изменение концентрации водорода после выключения моногидрата гидразина из потока реакционной смеси на примере катализатора 5% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 30°C. Из рисунка видно, что после выключения моногидрата гидразина в продуктах реакции фиксируется достаточно большое количество водорода.

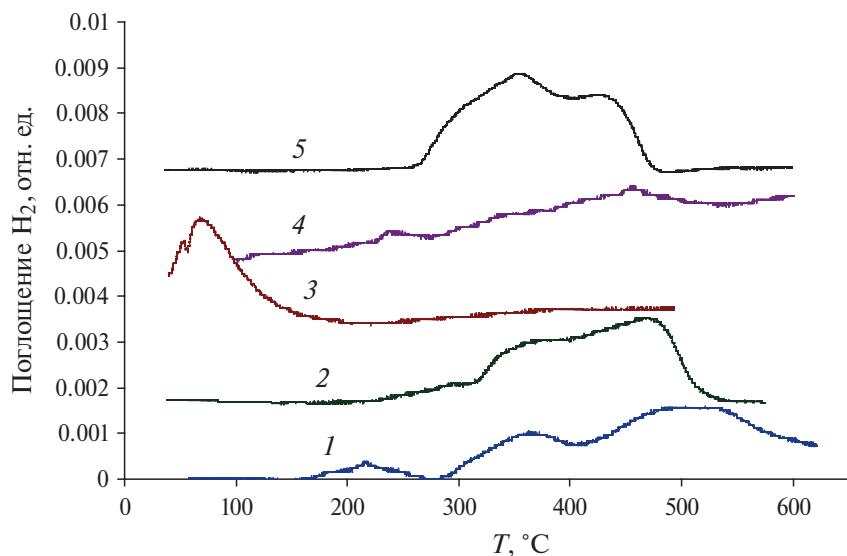


Рис. 1. Профили ТПВ водородом катализаторов 5% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1), 5% Ni/ZrO<sub>2</sub> (2), 5% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3), 5% Ni/MgO (4) и 5% Ni/TiO<sub>2</sub> (5).

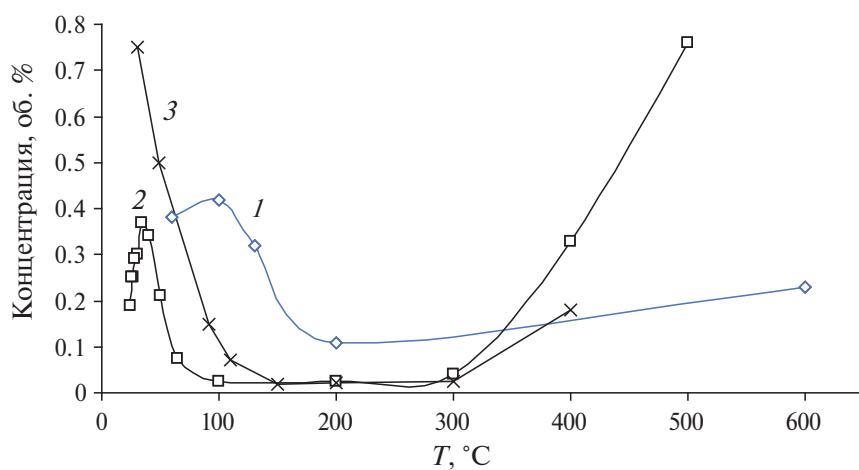


Рис. 2. Зависимость концентрации водорода от температуры в присутствии образцов 5% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1), 5% Ni/MgO (2), 5% Ni/TiO<sub>2</sub> (3).

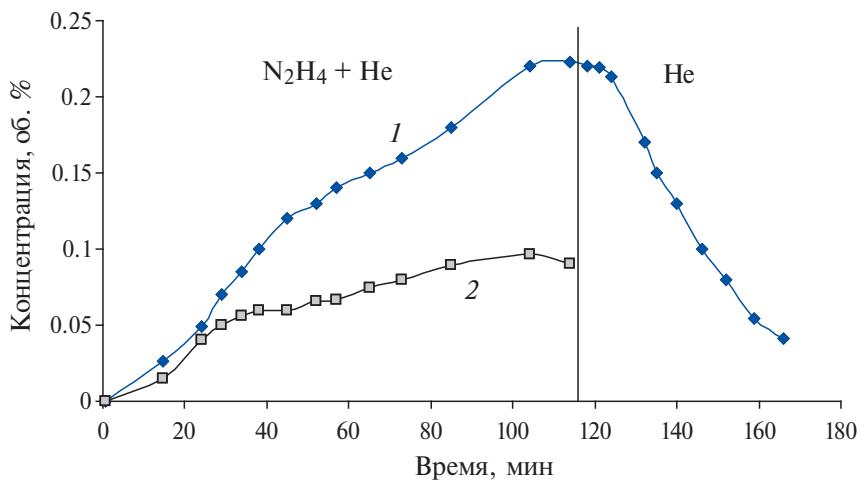


Рис. 3. Зависимости концентраций  $\text{H}_2$  (1) и  $\text{N}_2$  (2) от времени при температуре  $30^\circ\text{C}$  в присутствии образца 5%  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  в процессе установления стационарного состояния и после выключения моногидрата гидразина из потока смеси.

Зависимости образования продуктов реакции в процессе установления стационарного режима протекания реакции, а также после выключения моногидрата гидразина из потока реакционной смеси качественно одинаковы для всех катализаторов. Они позволяют сравнить количественные различия в концентрации продуктов при стационарном режиме, соотношение концентраций водорода и азота в продуктах, количество молекул

водорода, образующихся после выключения гидразина из потока реакционной смеси, а также время установления стационарного режима процесса. Все эти показатели суммированы в табл. 1.

Взаимодействие моногидрата гидразина с поверхностью изучали с помощью ИК-спектроскопии *in situ*. На рис. 4 приведены ИК-спектры, записанные в условиях превращения моногидрата гидразина при  $T=60^\circ\text{C}$  на носителе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (спектр 1)

Таблица 1. Характеристики процесса превращения моногидрата гидразина на разных катализаторах

| Катализатор                       | 1% $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ | 5% $\text{Ni}/\text{ZrO}_2$ | 5% $\text{Ni}/\text{TiO}_2$ | 5% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ | 5% $\text{Ni}/\text{MgO}$ |
|-----------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|---------------------------|
| $T = 30^\circ\text{C}$            |                                      |                             |                             |                                      |                           |
| % $\text{H}_2$                    | —                                    | 0.35                        | 0.23                        | 0.22                                 | 0.16                      |
| $\text{H}_2/\text{N}_2$           | —                                    | 2                           | 2                           | 2                                    | 2                         |
| $\Delta\text{H}_2 \times 10^{19}$ | —                                    | 15.4                        | 1.52                        | 4.2                                  | 3.2                       |
| $t_{\text{стаци}}$ , мин          | —                                    | 105                         | 10                          | 105                                  | 100                       |
| $T = 60^\circ\text{C}$            |                                      |                             |                             |                                      |                           |
| % $\text{H}_2$                    | 0.19                                 | 0.4                         | 0.38                        | 0.26                                 | 0.26                      |
| $\text{H}_2/\text{N}_2$           | 2                                    | 1.2                         | 2                           | 1.3                                  | 0.9                       |
| $\Delta\text{H}_2 \times 10^{19}$ | 13.3                                 | 42                          | 1.5                         | 8.3                                  | 3.5                       |
| $t_{\text{стаци}}$ , мин          | 120                                  | 110                         | 10                          | 55                                   | 80                        |
| $T = 100^\circ\text{C}$           |                                      |                             |                             |                                      |                           |
| % $\text{H}_2$                    | 0.42                                 | 0.025                       | 0.08                        | 0.02                                 | 0.024                     |
| $\text{H}_2/\text{N}_2$           | 2                                    | 0.5                         | 0.7                         | 0.2                                  | 0.5                       |
| $\Delta\text{H}_2 \times 10^{19}$ | 11.2                                 | 0.53                        | 0.2                         | 0.04                                 | 3.8                       |
| $t_{\text{стаци}}$ , мин          | 120                                  | 50                          | 10                          | 30                                   | 50                        |

Примечание.  $t_{\text{стаци}}$  — время установления стационарного состояния;  $\Delta\text{H}_2$  — количество водорода, образующееся после прекращения подачи гидразина; %  $\text{H}_2$  — стационарное значение концентрации водорода. Прочерки означают отсутствие данных.

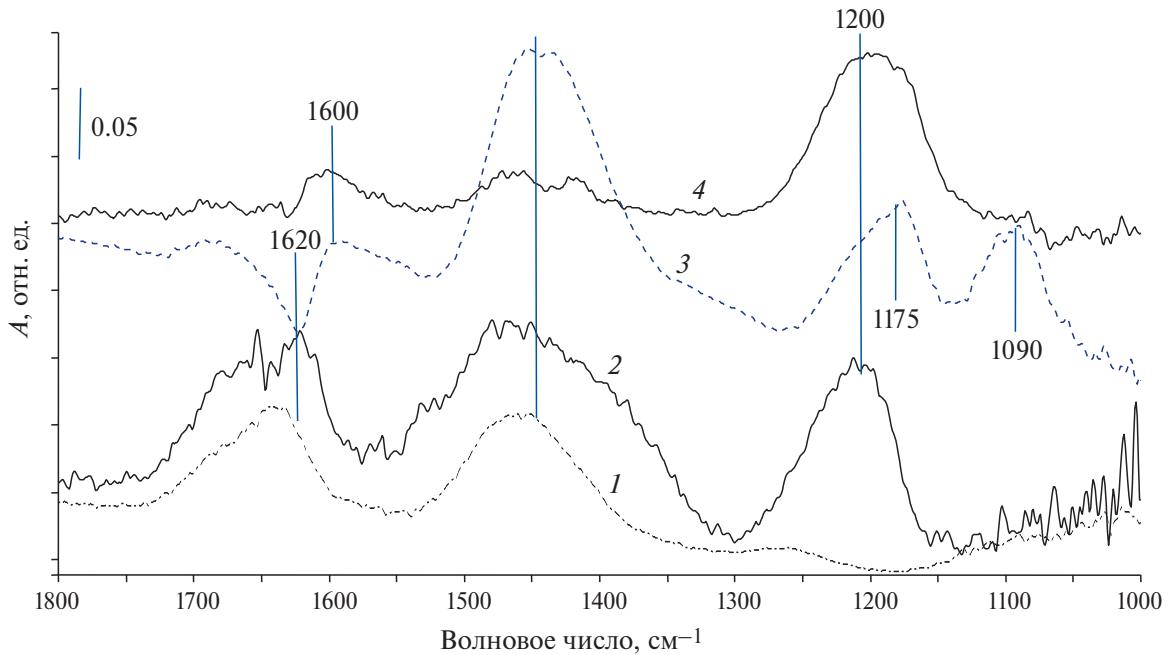


Рис. 4. ИК-спектры, полученные в условиях превращения моногидрата гидразина при  $T = 60^\circ\text{C}$  на образцах  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1) и 5%  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (2) и при  $T = 35^\circ\text{C}$  на образцах  $\text{TiO}_2$  (3) и 5%  $\text{Ni}/\text{TiO}_2$  (4).

и катализаторе 5%  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (спектр 2). Спектры 3 и 4 характеризуют превращение моногидрата гидразина на образцах  $\text{TiO}_2$  и 5%  $\text{Ni}/\text{TiO}_2$ . В интервале частот 1200–1800  $\text{cm}^{-1}$  в зарегистрированных спектрах наблюдается ряд полос поглощения, принадлежащих колебаниям N-H в адсорбированной молекуле гидразина [18, 19].

Для катализатора 5%  $\text{Ni}/\text{MgO}$  удалось получить лишь косвенные свидетельства взаимодействия моногидрата гидразина с поверхностью. В исходном спектре присутствуют п. п. адсорбированных

молекул воды ( $1630 \text{ cm}^{-1}$ ) и связанных водородной связью гидроксильных групп ( $3350 \text{ cm}^{-1}$ ). При взаимодействии с моногидратом гидразина интенсивность этих полос резко падает (рис. 5, кривые 1 и 2). После исключения моногидрата гидразина из смеси интенсивность п. п. постепенно возвращается к исходным значениям. Такая картина свидетельствует об адсорбции моногидрата гидразина в неактивной в ИК-области форме.

Увеличение активности катализатора 5%  $\text{NiO}/\text{TiO}_2$  после его испытания при повышенных

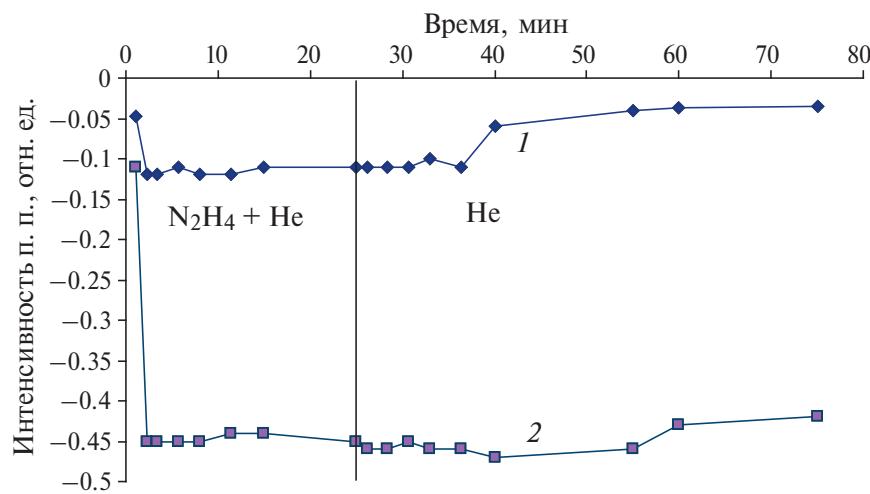


Рис. 5. Зависимости интенсивностей п. п.  $1630$  (1) и  $3350 \text{ cm}^{-1}$  (2) от времени в процессе установления стационарного состояния и после выключения моногидрата гидразина из потока смеси на образце 5%  $\text{Ni}/\text{MgO}$  при  $T = 30^\circ\text{C}$ .

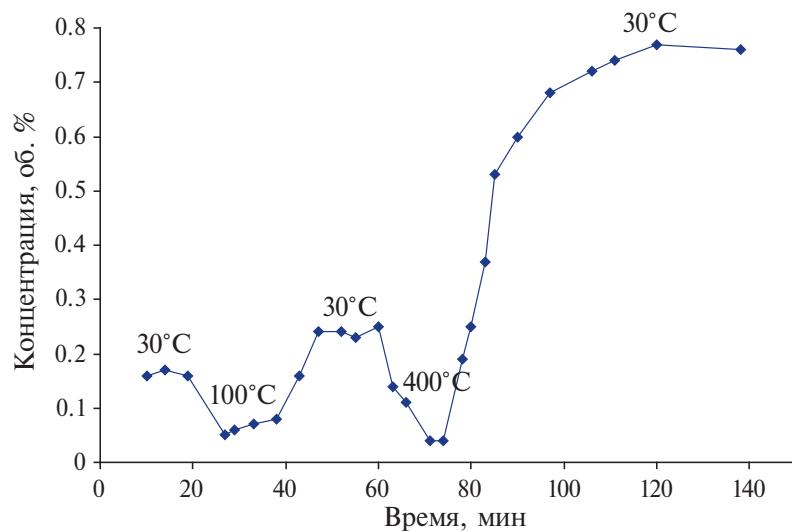


Рис. 6. Скорость образования водорода после обработки катализатора 5% NiO/TiO<sub>2</sub> в реакционной смеси при повышенных температурах.

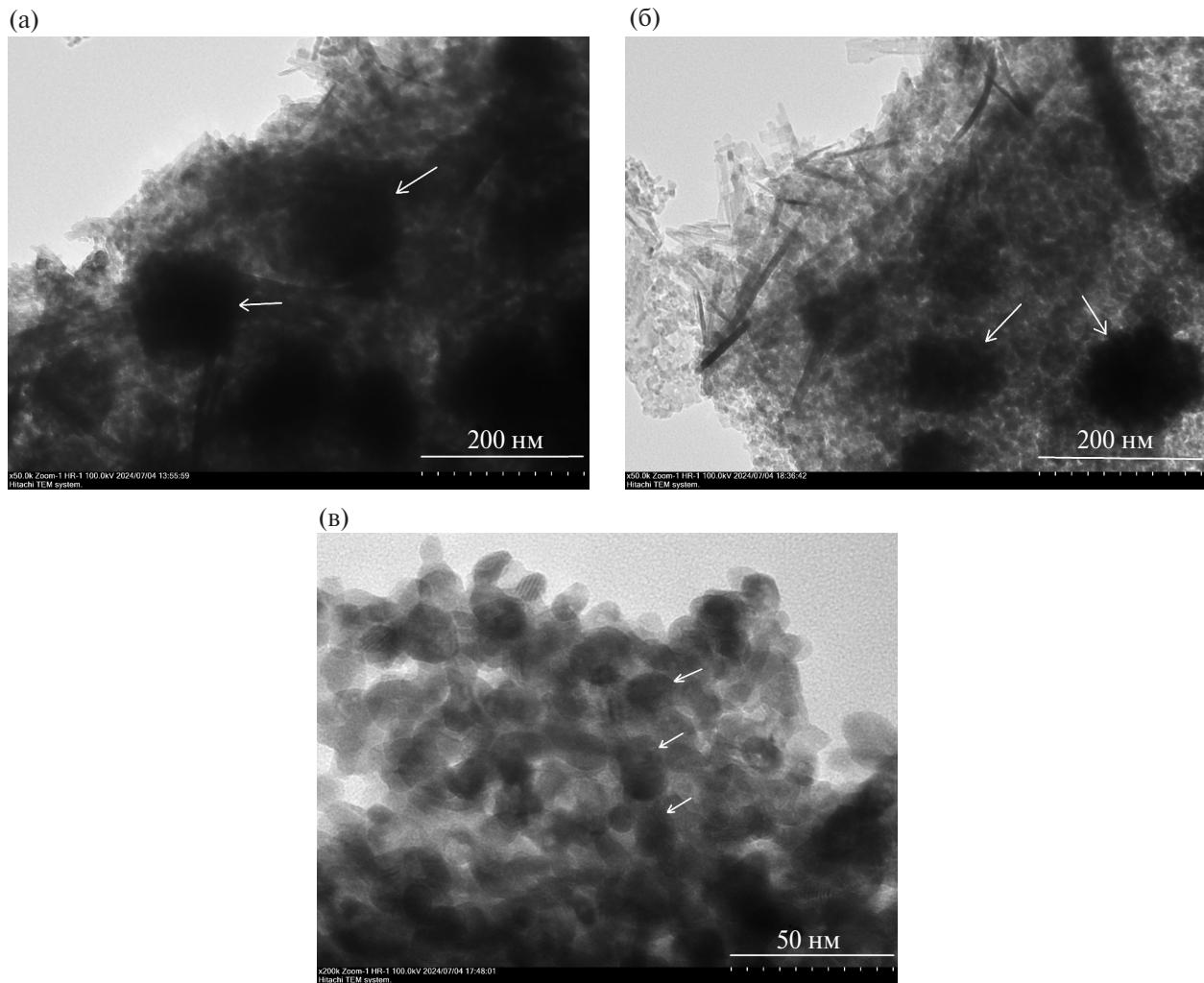


Рис. 7. Снимки ПЭМ образца 5% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до (а) и после реакции (б), а также образца 5% Ni/ZrO<sub>2</sub> до реакции (в). Стрелками показаны частицы металла.

температурах продемонстрировано на рис. 6. Типичные снимки ПЭМ катализаторов до и после реакции приведены на рис. 7.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### *Поверхностные комплексы моногидрата гидразина*

ИК-спектры в условиях превращения моногидрата гидразина (рис. 4) на носителе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и катализаторе 5%  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  качественно одинаковы. В интервале частот 1200–1800  $\text{cm}^{-1}$  наблюдается ряд полос поглощения, принадлежащих колебаниям N–H в адсорбированной молекуле гидразина [18–20]. Анализ, проведенный в [21], показал, что моногидрат гидразина при комнатной температуре адсорбируется на координационно ненасыщенных центрах поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в линейной форме. При повышении температуры адсорбированный моногидрат гидразина теряет молекулу воды, что сопровождается изменением симметрии молекулярного комплекса.

Можно заметить (рис. 4), что при прочих равных условиях интенсивность п. п. адсорбционных комплексов на катализаторе (спектр 2) значительно больше, чем на носителе (спектр 1). Вместе с тем, обращает на себя внимание заметное изменение соотношения интенсивностей п. п. в спектрах носителя и катализатора, особенно значительное в области п. п. 1270  $\text{cm}^{-1}$ . Для объяснения такого эффекта следует вспомнить, что при выбранном способе приготовления катализаторов использовались хлористые соли палладия и азотнокислая соль никеля. По данным работы [22], полностью удалить ионы хлора из состава катализатора не удается, что, возможно, относится и к иону  $\text{NO}_3^-$ . Чем больше наносимого компонента, тем больше будет отрицательных ионов на поверхности. В результате поверхность приобретает некий отрицательный заряд. Можно полагать, что наличие отрицательного заряда приводит к изменению спектральных характеристик поверхностных комплексов. Особенно явно влияние отрицательного заряда проявляется в изменении дипольных моментов колебаний в спектральном диапазоне 1250–1280  $\text{cm}^{-1}$ . Аналогичный эффект наблюдается и при адсорбции аммиака. Объяснение этого интересного и сложного явления в задачу настоящей работы не входит.

На рис. 4 приведены также ИК-спектры в условиях превращения моногидрата гидразина на носителе  $\text{TiO}_2$  (спектр 3) и катализа-

торе 5%  $\text{Ni}/\text{TiO}_2$  (спектр 4). Можно заметить, что интенсивность п. п. моногидрата гидразина, адсорбированного на носителе, заметно больше, чем на катализаторе. В данном случае такое соотношение интенсивностей связано, очевидно, с влиянием процесса нанесения активного компонента (блокированием части поверхности носителя, возможно, ионами  $\text{NO}_3^-$ , которые полностью удалить с поверхности чрезвычайно трудно). На образце 5%  $\text{Ni}/\text{TiO}_2$  адсорбция моногидрата гидразина сопровождается вытеснением поверхностных молекул воды (спектр 4).

В спектре исходного образца 5%  $\text{Ni}/\text{MgO}$  наблюдаются только п. п. молекулярно адсорбированной воды (1620  $\text{cm}^{-1}$ ) и связанных водородной связью гидроксильных групп (3500  $\text{cm}^{-1}$ ). При напуске реагента интенсивность этих п. п. резко снижается (рис. 5) из-за их участия в образовании поверхностных комплексов гидразина. После прекращения подачи реагента интенсивность п. п. стремится к исходным значениям. Этот факт указывает на возможное участие соответствующих поверхностных комплексов в разложении гидразина.

В спектрах образца 5%  $\text{Ni}/\text{ZrO}_2$  в условиях реакции наблюдаются лишь п. п. одного из продуктов реакции – аммиака, связанного с координационно ненасыщенными центрами поверхности. Складывается впечатление, что на катализаторах, характеризующихся основными свойствами, моногидрат гидразина адсорбируется в неактивной в ИК-области форме.

### *Каталитические и спектральные свойства*

Можно заметить (табл. 1, рис. 2), что корреляции между характером адсорбции моногидрата гидразина на катализаторах и их активностью в образовании водорода при низкой температуре не наблюдается. По-видимому, основные реакции образования водорода протекают после диффузии активированных за счет адсорбции на носителе поверхностных комплексов на металлические кластеры [10].

Напомним, что обнаружено два типа (рис. 2) изменения активности катализаторов (концентрации образующегося водорода) от температуры. Для одних катализаторов, например, 5%  $\text{Ni}/\text{TiO}_2$ , характерно падение активности в образовании водорода при повышении температуры от 25 до 300°C (кривая 3), а активность 5%  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и 5%  $\text{Ni}/\text{MgO}$  в этом интервале температур проходит через максимум (кривые 1, 2). По-видимому, различие в активности катализаторов определяется

некоторым различием свойств металлической фазы на разных носителях.

По данным ТПВ (рис. 1) температура восстановления никелевых катализаторов (300–500°C) соответствует восстановлению массивного оксида никеля, что свидетельствует о достаточно больших размерах частиц никеля на поверхности.

Результаты ПЭМ позволяют уточнить эти данные (рис. 7). В табл. 2 приведены результаты измерения размера кластеров образцов (обрабатывали измерения не менее 10 объектов на каждом катализаторе, разброс значений не превышал 10%). Сравнение данных табл. 1 и 2 показывает, что наиболее эффективно образование водорода протекает на кластерах меньшего диаметра. Для частиц большего размера такая корреляция маскируется протеканием конкурентной реакции образования аммиака. Об этом свидетельствует уменьшение отношения  $H_2/N_2$  (табл. 1).

Из данных табл. 1 также следует, что с повышением температуры до 100°C эффективность образования водорода на никелевых катализаторах падает. Согласно [23], при низкой температуре на больших кластерах никеля возможна адсорбция гидразина всеми четырьмя атомами водорода. За счет возникновения связи Me-H связь N-H ослабляется и разрывается, что в итоге приводит к образованию водорода и азота. Соотношение концентраций водорода и азота в продуктах реакции на никелевых катализаторах при температуре 30°C равно 2 (табл. 1). Это означает, что процесс в этом температурном интервале протекает со 100% селективностью по водороду.

Такой механизм объясняет высокую активность малых кластеров никелевых катализаторов при низкой температуре. Для палладиевого катализатора прочность связи Pd-H достаточно сильна (водород охотно растворяется в палладии). Это обстоятельство, по-видимому, объясняет высокую эффективность 1% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в образовании водорода при повышенных (60–100°C) температурах (табл. 1).

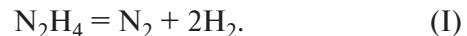
Кроме разрыва связи N-H, в системе возможен и разрыв связи N-N в гидразине, приводящий

к образованию на поверхности комплексов NH<sub>2</sub> и, следовательно, аммиака [24]. Конкуренция между этими процессами, по-видимому, определяется прочностью связи Me-H и температурой реакции.

Можно предположить, что связь Me-H для образцов 1% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 5% Ni/MgO (рис. 2, кривые 1 и 2) прочнее, чем для остальных катализаторов. В результате при низкой температуре преобладает разрыв связи N-H и, соответственно, реакция образования водорода. Небольшое повышение температуры приводит к увеличению скорости этой реакции. При дальнейшем повышении температуры скорость выделения водорода падает из-за конкурентного протекания реакции образования аммиака.

Отличие свойств кластеров образцов 1% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 5% Ni/MgO от остальных проявляется и в профилях ТПВ (рис. 1). Температура восстановления палладиевого катализатора значительно ниже, чем никелевых. Профиль ТПВ 5% Ni/MgO (кривая 4) имеет отличный от других вид, что, возможно, обусловлено растворением водорода в восстановленных частицах никеля. Следует полагать, что это исключительная особенность никелевых частиц на MgO. Объяснение эффекта требует дополнительных исследований. Можно предположить, что способность катализаторов к растворению водорода обеспечивает образование более прочной связи Me-H. Еще одна причина может быть связана с размером поверхностных частиц металла. На небольших частицах образуется более прочная связь Me-H, что способствует протеканию внутримолекулярного дегидрирования гидразина.

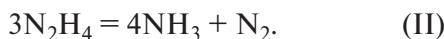
При проведении реакции при низкой температуре (30°C) соотношение концентраций водорода и азота в продуктах равно 2 (табл. 1). Это означает, что процесс в этом температурном интервале идет со 100% селективностью по водороду, т.е. механизм процесса соответствует следующему уравнению:



**Таблица 2.** Средний диаметр кластеров катализаторов по данным ПЭМ

| Катализатор                   | 5% Ni/ZrO <sub>2</sub> | 5% Ni/TiO <sub>2</sub> | 5% Ni/MgO | 5% Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>до реакции | 5% Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>после реакции | 1% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|-------------------------------|------------------------|------------------------|-----------|--|---|--------------------------------------|
| Средний диаметр кластеров, нм | 12                     | 15                     | 26        | 110  | 95  | 24                                   |

Повышение температуры до 60°C приводит к значительному падению концентрации водорода (рис. 2). Соотношение концентраций водорода и азота в продуктах реакции приближается к единице (табл. 1), поскольку в этой области температур преобладает образование аммиака по уравнению:



При дальнейшем повышение температуры (выше 300°C) происходит повторное увеличение скорости выделения водорода. Согласно литературным данным [24, 25], при этих температурах образование водорода может происходить за счет разложения образовавшегося ранее аммиака или за счет сложных радикальных процессов, описанных в вышеуказанных работах.

Из данных табл. 1 следует, что после выключения моногидрата гидразина из смеси в продуктах реакции фиксируется достаточно большое количество водорода и азота. На навеске катализатора 1% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> находится  $2.2 \times 10^{19}$  атомов Pd. После выключения моногидрата гидразина из потока реакционной смеси при  $T = 100^\circ\text{C}$  образуется  $1.12 \times 10^{20}$  молекул водорода (табл. 1). Для никелевого катализатора 5% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при  $T = 30^\circ\text{C}$  эти величины составляют  $4 \times 10^{19}$  атомов Ni и  $4.2 \times 10^{19}$  молекул водорода. Количество выделяющегося водорода значительно больше, чем количество нанесенных атомов Ni и Pd. В работах [10, 21] было показано, что для реакции доступно 30–40% нанесенных атомов металла, поскольку при нанесении образуются достаточно крупные кластеры. Это означает, что основная масса моногидрата гидразина адсорбируется на носителе и диффундирует на активные центры, где превращается в продукты реакции.

Можно отметить (табл. 1), что количество образующегося водорода на никелевых катализаторах при повышении температуры от 30 до 60°C либо практически не меняется, либо возрастает. Этот факт подтверждает предположение об активированном характере адсорбции реагента. Также можно отметить большое время установления стационарного режима (рис. 3, табл. 1). В работе [10] предлагается объяснение, связанное с вытеснением молекул воды при адсорбции, т.е. процесс адсорбции моногидрата гидразина является активационным.

Возможно и другое объяснение. За счет энергии реакции формируются активные центры, подходящие для процесса разложения моно-

гидрата гидразина. Этот процесс также, по-видимому, имеет энергию активации и в зависимости от температуры проходит с разной скоростью. С повышением температуры опыта время достижения стационарного состояния уменьшается. На рис. 6 приведены экспериментальные данные для катализатора 5% NiO/TiO<sub>2</sub>, подтверждающие изменение свойств активной фазы в условиях реакции. Как видно из рисунка, начальная скорость при 30°C относительно невелика. После повышения температуры реакции до 100°C и последующего снижения до 30°C происходит увеличение скорости по сравнению с начальным значением. При очередном возвращении к 30°C после проведения реакции при 400°C скорость реакции существенно возрастает по сравнению с начальной.

Можно полагать, что действие реакционной среды на активную фазу катализатора связано с изменением свойств кластеров. Вероятно, происходит уменьшением размера металлических частиц. Об этом свидетельствуют данные ПЭМ (табл. 2). Видно, что диаметр кластеров в исходном катализаторе 5% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет 110 нм. После проведения на этом образце реакции разложения моногидрата гидразина диаметр кластеров уменьшается до 90 нм.

Кроме того, с применением рентгенографических методик было проведено измерение области когерентного рассеяния (ОКР) никелевых кластеров. Был выбран образец 10% Ni/ZrO<sub>2</sub>, поскольку для образца 5% Ni/ZrO<sub>2</sub> чувствительность методики недостаточна.

ОКР – аналог линейного размера частиц, в которых атомы расположены упорядочено в кристаллической решетке. Для измерений использовали наблюдающуюся в спектре РФА линию Ni(111)  $2\theta = 44.72^\circ$ .

Расчет по формуле Дебая–Шерера показал, что для образца 10% Ni/ZrO<sub>2</sub> в исходном состоянии размер ОКР равен 100 нм, а после проведения реакции разложения моногидрата гидразина эта величина составляет 60 нм.

Эти факты однозначно доказывают, что за счет энергии реакции происходит уменьшение размера кластеров, которое может сопровождаться перестройкой структуры кластеров с формированием центров, подходящих для эффективного протекания внутримолекулярного дегидрирования гидразина. Процесс перестройки структуры кластеров объясняет большое время установления стационарного режима протекания процесса.

Можно отметить, что влияние реакционной среды на состояние активной поверхности наблюдалось и в других реакциях [26, 27].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Моногидрат гидразина адсорбируется на носителях и катализаторах в активной и не активной в ИК-области формах. Какой-либо корреляции между спектральными проявлениями и катализической активностью в образовании водорода не обнаружено. После активации за счет адсорбции поверхностные комплексы моногидрата гидразина диффундируют на металлическую фазу, где протекают основные реакции образования продуктов. На кластерах возможна адсорбция гидразина атомами водорода, при этом за счет формирования связи Me-H ослабевает и разрывается связь N-H. Происходит, по сути, реакция внутримолекулярного дегидрирования гидразина, приводящая к образованию водорода и азота. Возможно протекание конкурентного процесса, связанного с разрывом связи N-N в адсорбционном комплексе, ведущая к образованию комплекса NH<sub>2</sub> и, следовательно, аммиака.

Обнаружено, что за счет энергии реакции размер кластеров Ni уменьшается, что может сопровождаться перестройкой структуры кластеров с возникновением центров, подходящих для эффективного протекания внутримолекулярного дегидрирования гидразина. Наиболее эффективно процесс проходит на кластерах меньшего размера, возможно, за счет того, что менее крупные кластеры формируют более прочную связь Me-H. Это обстоятельство обеспечивает преимущественное образование водорода при низкой температуре.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме “Междисциплинарные подходы к созданию и изучению микро-/nanostructuredированных систем” (№ 125012200595-8).

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Отдел структурных исследований ИОХ РАН за исследование образцов методом электронной микроскопии.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hydrogen and other Alternative Fuels for Air and Ground Transportation. Ed. Pohl H.W. UK: Wiley, 1995. 206 p.
2. Wincewicz K.C., Cooper J.S. // J. Power Sources. 2005. V. 140. P. 280. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.08.032>
3. Каленчук А.Н., Богдан В.И. // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 4. С. 516. <https://doi.org/10.1134/s002315842204005x>
4. Al-Thubaiti K.S., Khan Z. // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. P. 13960. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.093>
5. Motta D., Barlocco I., Bellomi S., Villa A., Dimitratos N. // Nanomaterials. 2021. V. 11. P. 1340. <https://dx.doi.org/10.3390/nano11051340>
6. Adamou P., Bellomi S., Hafeez S., Harkou E., Al-Salem S.M., Villa A., Dimitratos N., Manos G., Constantinou A. // Catal. Today. 2023. V. 423. 114022. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2023.01.029>
7. Adamou P., Bellomi S., Harkou E., Chen X., Delgado J.J., Dimitratos N., Manos G., Villa A., Constantinou A. // Chem. Eng. J. 2024. V. 493. 1527152024. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.152715>
8. Akbar Z.A., Situmorang S.V., Yati I., Yunarti R.T., Ridwan S.N. // Int. J. Hydrogen Energy. 2024. V. 57. P. 1506. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.01.068>
9. Богданова Е.А., Пономарев И.Ю., Наседкин А.В. // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 3. С. 279. <https://doi.org/10.31857/S0453881122030042>
10. Матышак В.А., Сильченкова О.Н. // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 4. С. 405. <https://doi.org/10.1134/s0023158422040073>
11. Dai H., Zhong Y., Wang P. // Prog. Nat. Sci. Mater. 2017. V. 27. P. 121. <https://doi.org/10.3390/catal10080930>
12. Du X., Liu C., Du C., Cai P., Cheng G., Lu W. // Nano Res. J. 2017. V. 10. № 8. P. 2856. <https://doi.org/10.1007/s12274-017-1494-6>
13. Shi Q., Qiu Yu.-P., Dai H., Wang P. // J. Alloys Compd. 2019. V. 787. P. 1187. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.378>
14. Singh S.K., Iizuka Y., Xu Q. // Int. J. Hydrogen Energy. 2011. V. 36. № 18. P. 11794. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.06.069>
15. Qiu Y.-P., Chen M.-H., Qin S.-H., Yang Z.-Q., Wang P. // Int. J. Hydrogen Energy. 2024. V. 50 (D). P. 3181. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.09.244>
16. Качала В.В., Хемчян Л.Л., Кашин А.С., Орлов Н.В., Грачев А.А., Залесский С.С., Анаников В.П. // Успехи химии. 2013. Т. 82. С. 648. <https://doi.org/10.1070/RC2013v082n07ABEH004413>
17. Matyshak V.A., Krylov O.V. // Catal. Today. 1995. V. 25. P. 1. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(95\)00067-P](https://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00067-P)

18. *Ramis G., Li Y., Busca G.* // *Catal. Today.* 1996. V. 28. P. 373. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00050-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00050-8)
19. *Amores J.M.G., Escribano V.S., Ramis G., Busca G.* // *Appl. Catal. B: Environ.* 1997. V. 13. № 1. P. 45. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(96\)00092-6](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(96)00092-6)
20. *Chuang Ch.-Ch., Shiu J.-Sh., Lin J.-L.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2000. V. 2. P. 2629. <https://doi.org/10.1039/B001389G>
21. *Матышак В.А., Сильченкова О.Н., Ильичев А.Н., Быховский М.Я., Мнацаканян Р.А.* // *Кинетика и катализ.* 2023. Т. 64. № 6. С. 773. <https://doi.org/10.31857/S0453881123060114>
22. *Lieske H., Lietz G., Sprindler H., Volter J.* // *J. Catal.* 1983. V. 81. P. 8. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(83\)90142-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(83)90142-2)
23. *Alberas D.J., Kiss J., Liu Z.-M., White J.M.* // *Surf. Sci.* 1992. V. 278. P. 51. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(92\)90583-R](https://doi.org/10.1016/0039-6028(92)90583-R)
24. *Zhang P.-X., Wang Y.-G., Huang Y.-Q., Zhang T., Wu G.-S., Li J.* // *Catal. Today.* 2011. V. 165. P. 80. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.01.012>
25. *Agusta M.K., David M., Nakanishi H., Kasai H.* // *Surf. Sci.* 2010. V. 604. P. 245. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2009.11.012>
26. *Bychkov V.Yu., Tyulenin Y.P., Korchak V.N., Aptekar E.L.* // *Appl. Catal. A: Gen.* 2006. V. 304. P. 21. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.02.023>
27. *Bychkov V.Yu., Tyulenin Yu.P., Slinko M.M., Shashkin D.P., Korchak V.N.* // *J. Catal.* 2009. V. 267. № 2. P. 181. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.08.010>

## The Interaction of Hydrazine Monohydrate with the Surface of Metal-Containing Catalysts

V. A. Matyshak<sup>1</sup>, O. N. Silchenkova<sup>1, \*</sup>, A. N. Ilichev<sup>1</sup>,  
M. Ya. Bykhovsky<sup>1</sup>, and O. S. Morozova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Semenov Federal Research Center for Chemical Physics RAS, Kosyginaya str., 4, Moscow, 119991 Russia*

\*e-mail: son1108@yandex.ru

The interaction of hydrazine monohydrate with nickel on various carriers has been investigated using a range of physical and chemical methods. Hydrazine monohydrate adsorbs on catalysts, both active and inactive, in the infrared region of the spectrum. The location of the particles of adsorbed hydrazine monohydrate is on the carrier. There was no correlation found between the spectral features on several of the catalysts studied and their catalytic activity in hydrogen formation. The main transformation reactions occur in the metallic phase of the supported catalysts. It was found that, due to the reaction energy, the size and structure of the clusters were reduced and rearranged to create centers suitable for the effective course of intramolecular dehydrogenation of hydrazine. At the same time, this process was most effective on smaller clusters, possibly because a stronger Me-H bond was formed on them. Adsorption of hydrazine monohydrate through hydrogen atoms was possible on these clusters. These conditions ensured the predominant formation of hydrogen at low temperatures. An increase in temperature contributed to the course of a competing reaction of ammonia formation, associated with the breaking of the N-N bond in the adsorption complex. As a result, the formation of NH<sub>2</sub> complexes is taking place, and then ammonia.

**Keywords:** hydrogen, hydrazine, hydrazine monohydrate, intermediates, IR spectroscopy *in situ*

## FUNDING

This study was carried out as part of the state assignment on the topic “Interdisciplinary approaches to the creation and study of micro-/nanostructured systems” (registration no. 125012200595-8).