

# Mehanokemijska sinteza i karakterizacija novih amidoborana za pohranu vodika

---

Krajnović, Vedrana

Master's thesis / Diplomski rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:700678>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-17**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ**

Vedrana Krajnović

# **DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, rujan 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Vedrana Krajnović

MEHANOKEMIJSKA SINTEZA I KARAKTERIZACIJA NOVIH  
AMIDOBORANA ZA POHRANU VODIKA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: doc. dr. sc. Fabio Faraguna  
Komentor: dr. sc. Nikola Biliškov

Članovi ispitnog povjerenstva:

doc. dr. sc. Fabio Faraguna  
dr. sc. Nikola Biliškov  
prof. dr. sc. Ante Jukić

Zagreb, rujan 2020.

## SAŽETAK RADA

Vodik ima potencijala da igra ključnu ulogu u budućem održivom energetsom sustavu kao nosilac obnovljive energije koja treba zamijeniti ugljikovodike. Problem tog koncepta je nedovoljno usavršen sustav skladištenja vodika s obzirom na zahtjeve za spremnike vodika. Za ovu svrhu sve se češće istražuju kompleksni hidridi s visokim gravimetrijskim i volumetrijskim kapacitetom. U ovom radu istraživana je sinteza  $\text{Li}[\text{Al}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4]$  i  $\text{Na}[\text{Al}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4]$  primjenom mehanokemijske sinteze i sinteze starenjem. Dobiveni spojevi karakterizirani su IR spektroskopijom metodom prigušene totalne refleksije (ATR), difrakcijom rendgenskog zračenja na prahu (PXRD-om), TPD-MS-om i DSC-TG-om. Na temelju dobivenih rezultata uočeno je da je mehanokemijska sinteza jednostavnija, brža i učinkovitija metoda sinteze ovih spojeva u odnosu na sintezu starenjem. Također je uočeno da se kombinacijom  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  s  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$ , odnosno  $\text{NaAlH}_4$  smanjuje temperatura dehidrogeniranja, te se u slučaju mehanokemijski dobivenog  $\text{Li}[\text{Al}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4]$  smanjuje količina nusprodukata kao što su borazin, diboran i amonijak u odnosu na  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ . Problem kod ovih materijala je to što se ne mogu rehidrogenirati u praktično dostupnim uvjetima. Otkrivene su potencijalne metode djelomične rehidrogenacije ovih spojeva, ali potrebna su daljnja istraživanja da bi se te metode potvrdile.

Ključne riječi: vodik, borazan, litijev aluminijev amidoboran,  $\text{Li}[\text{Al}(\text{AB})_4]$ , natrijev aluminijev amidoboran,  $\text{Na}[\text{Al}(\text{AB})_4]$ , mehanokemijska sinteza, sinteza starenjem

*Naslov : Mehanokemijska sinteza i karakterizacija novih amidoborana za pohranu vodika*

## SUMMARY

Hydrogen has the potential to play a key role in the future sustainable energy system as a carrier of renewable energy that will replace hydrocarbons. The problem with using hydrogen is its storage capability with respect to the requirements for hydrogen tanks. For this purpose, complex hydrides with high gravimetric and volumetric capacity are increasingly being investigated. In this paper, the synthesis of  $\text{Li}[\text{Al}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4]$  and  $\text{Na}[\text{Al}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4]$  was studied using mechanochemical synthesis and aging synthesis. The obtained compounds were characterized by IR spectroscopy in attenuated total reflection (ATR) mode, powder X-ray diffraction (PXRD), TPD-MS and DSC-TG. Based on the obtained results, it was noticed that mechanochemical synthesis is a simpler, faster and more efficient method of synthesis of these compounds compared to synthesis by aging. It was also observed that the combination of  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  with  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  or  $\text{NaAlH}_4$ , respectively, reduces the dehydrogenation temperature, and in the case of mechanochemically produced  $\text{Li}[\text{Al}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4]$  the amount of by-products such as borazine, diborane and ammonia decreases compared to  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ . The problem with these materials is that they cannot be rehydrogenated in practical conditions. Potential methods of partial rehydrogenation of these compounds have been identified, but further research is needed to verify these methods.

Keywords: hydrogen, ammonia borane, lithium aluminium amidoborane,  $\text{Li}[\text{Al}(\text{AB})_4]$ , sodium aluminium amidoborane,  $\text{Na}[\text{Al}(\text{AB})_4]$ , mechanochemical synthesis, aging synthesis

*Title: Mechanochemical Synthesis and Characterization of New Amidoborans for Hydrogen Storage*

## ZAHVALE

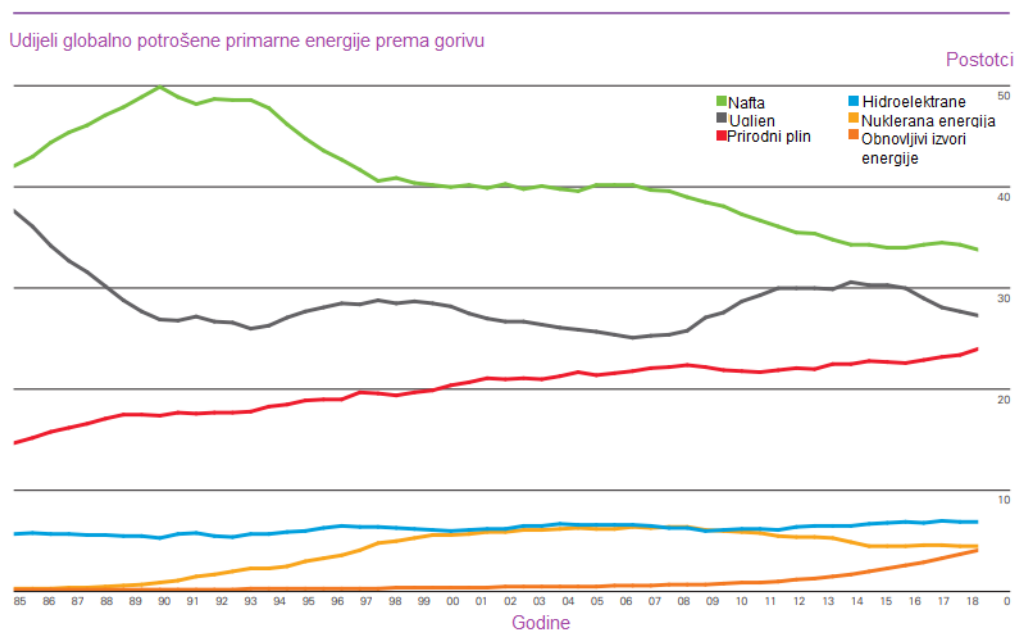
Zahvaljujem se mentoru doc. dr. sc. Fabiu Faraguni na svojoj pomoći, prenesenom znanju i korisnim savjetima. Također mu se zahvaljujem na uvođenju u ekonomiju vodika zbog čega sam se i odlučila na ovo područje. Zahvaljujem se i mentoru dr. sc. Nikoli Biliškovu na ukazanoj prilici da pod njegovim vodstvom napravim eksperimentalni dio ovog rada i na svom prenesenom znanju. Također mu se zahvaljujem na utrošenom slobodnom vremenu koje je izdvojio da mi pomogne i na strpljenju, te proširenju zanimanja u temu vodikove ekonomije i mehanokemijske sinteze. Srdačno zahvaljujem kolegici Ivoni Čipor na konstruktivnoj kritici i pomoći kod ispravljanja rada, te moralnoj podršci. Zahvaljujem se i mom partneru Ivanu Piskoru na neprestanoj podršci i pomoći u teškim trenucima. Na kraju se zahvaljujem svojim roditeljima Sanji i Mladenu i obiteljskoj prijateljici Tari, zahvaljujući kojima sam došla do ovdje, na konstantnoj potpori i pomoći tijekom cjelokupnog školovanja.

# Sadržaj

1. UVOD .....	1
2. OPĆI DIO .....	3
2.1. Vodikova energija i ekonomija .....	3
2.1.1. Proizvodnja vodika .....	4
2.1.2. Uloga vodika u obnovljivosti .....	6
2.2. Spremnici vodika .....	7
2.2.1. Spremnici plinovitog vodika .....	7
2.2.2. Spremnici ukapljenog vodika .....	9
2.2.3. Skladištenje vodika adsorpcijom .....	11
2.2.4. Hidridi .....	12
2.3. Borazan .....	15
2.4. Mehanokemijska sinteza .....	20
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	23
3.1. Materijali .....	23
3.2. Sinteza .....	23
4. RASPRAVA .....	28
5. ZAKLJUČAK .....	60
LITERATURA .....	62

# 1. UVOD

Energija je važan dio svakodnevnog života i potrebna je za izvođenje svih ljudskih aktivnosti. [1] U 2018. oko 85 % utrošene energije dobiveno je iz fosilnih goriva kao što su nafta, prirodni plin i ugljen (Slika 1.). [2]



Slika 1. Udjeli globalno potrošene primarne energije prema vrsti goriva [8]

Fosilna goriva nisu ekološki prihvatljiva jer pri izgaranju ispuštaju stakleničke plinove, osobito CO<sub>2</sub> i ostale onečišćujuće tvari koje pridonose globalnom zatopljenju i onečišćenju okoliša. Takvi ekološki uvjeti utječu na hranu, izvore vode i cijeli ekosustav, a mogu i povećati učestalost pojave ekstremnih vremenskih nepogoda kao što su požari, poplave, suše, oluje. Osim ekoloških problema može doći i do socijalnih i političkih problema. Zbog toga se moraju razviti izvori energije koji su neovisni o fosilnim gorivima, a koji imaju jednako dobru, ako ne i bolju, učinkovitost u odnosu na fosilna goriva. Obnovljivi izvori energije (OIE) kao što su fotonaponski sustavi i vjetroelektrane imaju taj potencijal. [3] Prema posljednjim izvješćima 176 GW novih kapaciteta obnovljivih izvora energije činilo je 72 % svih novih energetske kapaciteta sagrađenih 2019. godine. [4] Međutim, inherentna karakteristika OIE je nekontinuirana isporuka energije, zbog čega dolazi do viškova energije u trenucima niske potrošnje i manjak energije u trenucima visoke potrošnje, što zovemo intermitencijom u proizvodnji i potrošnji. [3] Štoviše, uvođenje velikih količina povremenih



izvora energije u mrežu može dovesti do ozbiljnih tehničkih problema poput stalnosti isporuke energije i pouzdanosti sustava.

Kao rješenje ovog problema predstavljaju se sustavi za skladištenje energije. Oni uklanjaju intermitenciju energije tako što se višak proizvedene energije skladišti za vrijeme niske potrošnje, a koristi u vrijeme visoke potrošnje. [5] Postoje različiti spremnici energije kao što su mehanički, električni, nuklearni i kemijski. Najčešće korišteni kemijski spremnici energije su baterije, ali one nemaju zadovoljavajuću gustoću energije, koja bi zadovoljavala potrebe velikih potrošača. Energija H-H veze u molekuli vodika  $H_2$  iznosi  $436,11 \text{ kJ mol}^{-1}$ , što ga čini vrlo pogodnim kemijskim spremnikom energije. S obzirom na to da se kemijska energija lako prenosi, vodik je dobra alternativa za fosilna goriva što se nositelja energije tiče. Ima ga više nego dovoljno u kemijskim spojevima kao što su voda i sastojcima organske biomase. Ukoliko se dobiva iz vode korištenjem energije dobivene iz OIE, ne zagađuje okoliš i može se skladištiti na različite načine. [3] Vodik se zbog svojih izvanrednih svojstava razmatra kao idealni nositelj budućnosti održive energetike, kao i „pametnih“, distribuiranih sustava temeljenih na obnovljivim izvorima. Jedna od ključnih stvari za cjelovit razvoj vodikove ekonomije je skladištenje vodika, ali uobičajeni sustavi kao što su spremnici plinovitog vodika i spremnici tekućeg vodika predstavljaju probleme sigurnosti i troškova. Spremnici vodika na bazi metalnih hidrida pokazali su velik potencijal za pohranu vodika. Međutim, takve sustave tek treba realizirati s obzirom kako nijedan od postojećih metalnih hidrida ne ispunjava kriterije za praktičnu ekonomiju vodika zbog niskog kapaciteta skladištenja vodika, spore kinetike i previsokih temperatura desorpcije vodika. Stoga se u ovom radu istražuju materijali na bazi kompleksnih hidrida za skladištenje vodika. [1]

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Vodikova energija i ekonomija

Prvi zapisi istraživanja vodika potječu još od 16. stoljeća, a odnose se na proučavanje otapanja željeza u sumpornoj kiselini što je rezultiralo nastankom vodika. Turquet De Mayerne je otkrio da je taj plin zapaljiv. Na temelju vodika Robert Boyle osmislio je istozvani zakon te je ustanovio da je taj plin eksplozivan u prisutnosti zraka. Henry Cavendish dokazao je da postoje različite vrste zraka, od kojih je jedan bio "zapaljivi zrak" i da većina metala otopljenih u kiselini stvara različite količine ovog plina. Objavio je precizne vrijednosti za specifičnu težinu i gustoću vodika. Krajem 18. stoljeća izvodio je eksperimente s električnim pražnjenjem u smjesi vodik-kisik, stvarajući vodu. Krajem 18. stoljeća Jacques Alexandre Cesar Charles shvatio je da je vodik lakši od zraka, te je izradio prvi balon od papira i napunio ga vodikom. Charles je najpoznatiji po svojoj formulaciji jednog od osnovnih plinskih zakona poznatog kao Charlesov zakon. Lavoisier je 1787. predložio da se „zapaljivi zrak“ zove "hydrogene" što se temelji na grčkoj riječi "hydor" što znači stvaratelj vode. Lavoisier i Pierre Laplace izmjerili su toplinu sagorijevanja vodika upotrebom ledenog kalorimetra. Nicholson i Carlisle 1800. podijelili su vodu na kisik i vodik djelujući na nju električnom strujom. Voda je bila prva tvar koja je "elektrolizirana". Od iste godine mješavina vodika i ugljikovog monoksida koristila se za uličnu rasvjetu. Nekoliko godina kasnije Dobereiner osmislio je prvi upaljač. Sir William Grove složio je prvu „plinovitu bateriju“ što je prethodnik gorivnim člancima. Gustav Kirchhoff i Robert Bunsen analizirali su 1861. emitirani spektar sunca i otkrili da je vodik glavni „sastojak“ sunca. T. Graham je izvijestio da paladij može apsorbirati velike količine vodika formirajući metalni hidrid. 1898. godine James Dewar je regenerativnim hlađenjem prvi put ukapljio vodik. 1909. njemački kemičar Fritz Haber otkrio je katalizirani postupak koji je omogućio sintezu amonijaka ( $\text{NH}_3$ ) iz elemenata vodika i dušika. Carl Bosch uspio je povećati Haberovu sintezu na industrijsku proizvodnju. 1930-ih otkriveni su vodikovi izotopi deuterij i tricij. 1955. godine Justi je opisao uporabu vodika kao medija za prijenos energije. U 20. stoljeću postavljeni su modeli atoma na temelju vodika, počeo se proizvoditi sintetski metanol, tekući vodik testiran kao raketno gorivo te je osmišljena nikl vodik baterija. [6]

Danas je vodik važna sirovina u kemijskoj i petrokemijskoj industriji. Za proizvodnju amonijaka Haberovim postupkom utroši se 50 % proizvedenog vodika, a 40 % na obradu sirove nafte u rafinerijama. Godišnja proizvodnja vodika bi zadovoljila pogon gotovo 600 milijuna automobila pogonjenih gorivnim člancima. Danas se 96 % vodika dobiva iz fosilnih goriva, točnije oko 48 % se dobiva iz prirodnog plina, 30 % iz sirove nafte, 18 % iz ugljena, a samo 4 % elektrolizom vode.

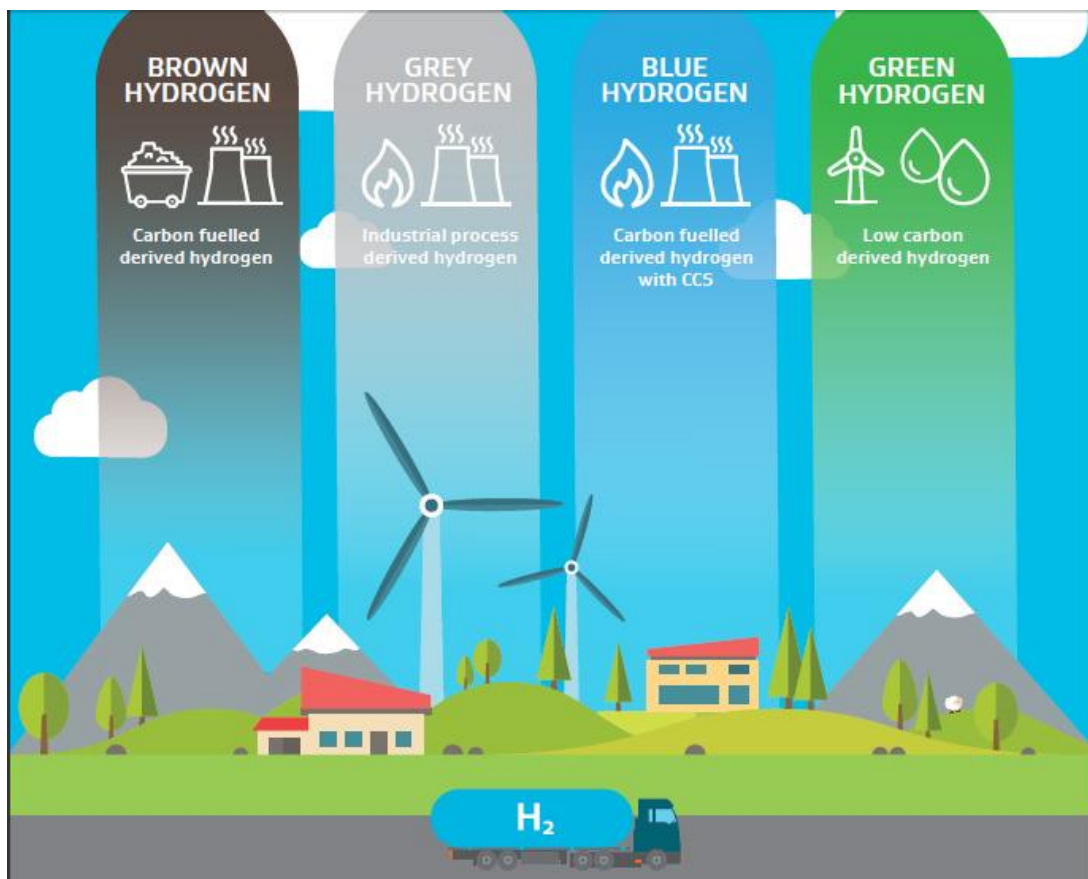
Vodik može biti ekološki prihvatljivo i vrlo učinkovito gorivo za automobile pogonjene gorivnim člancima, te medij za skladištenje energije dobivene iz intermitentnih obnovljivih izvora energije. Vodik se također može koristiti za proizvodnju energije i grijanje u stacionarnim gorivnim člancima za stambene i komercijalne aplikacije. Treba naglasiti da vodik sam po sebi nije izvor energije nego sekundarni nositelj energije. Što se tiče zaštite okoliša, uporaba vodika ovisi o njegovom načinu proizvodnje. [7] Vodik se smatra ekonomičnim čistim gorivom budućnosti jer je: (i) najobilniji element u svemiru, (ii) najlakši element s najvećim poznatim udjelom energije od svih goriva, (iii) održiv, (iv) netoksičan, (v) nositelj energije kojem je voda jedini produkt pri konverziji kemijske u električnu energiju. Vodik ima vrlo visok kapacitet skladištenja energije. [1] Izračunato je da 1 kg vodika sadrži 120 MJ energije što je dvostruko više od većine konvencionalnih goriva (metan 50-55 MJ/kg, dizel 42-46 MJ/kg, benzin 44-46 MJ/kg, prirodni plin 42-55 MJ/kg). [1, 8] Prednosti korištenja vodika su sigurnost energije padom uvoza nafte, održivost maksimaliziranjem korištenja obnovljivih izvora energije, smanjenje zagađenja te ekonomska izvedivost za budući prosperitet globalne ekonomije. Zbog ovih razloga vodik se nameće kao ključno rješenje za trenutni prevladavajući energetska izazov i globalno zatopljenje. [1]

### 2.1.1. Proizvodnja vodika

Vodik se u prirodi javlja u obliku kemijskih spojeva kao što su voda i ugljikovodici. Može se proizvesti iz fosilnih goriva i iz vode koristeći energiju dobivenu iz obnovljivih izvora energije. [7] S obzirom na način proizvodnje, vodik klasificiramo prema njegovoj ekološkoj prihvatljivosti u četiri kategorije: smeđi, sivi, plavi i zeleni (Slika 2.).

Smeđi vodik ili sintezni plin se dobiva uplinjavanjem smeđeg ugljena (lignita). U procesu proizvodnje i pročišćavanja dolazi do značajnih emisija ugljikovog dioksida. Sivi vodik se dobiva parnim reformiranjem prirodnog plina ili metanola. Sirovine u tom procesu imaju veći

udio vodika u odnosu na ugljik pa su samim time emisije CO<sub>2</sub> manje u odnosu na smeđi vodik, ali i dalje su daleko od prihvatljivih. Danas sivi vodik čini 70 % ukupno proizvedenog vodika. Plavi vodik se proizvodi iz istih sirovina kao i sivi, ali proces uključuje i hvatanje i skladištenje ugljika (engl. *Carbon Capture and Storage* ili CCS). Iako se u tom procesu dodatno smanjuju efektivne emisije CO<sub>2</sub>, treba uzeti u obzir činjenicu da CCS procesi i dalje nisu na zadovoljavajućem stupnju razvoja, tako da velike količine CO<sub>2</sub> ipak završavaju u atmosferi. Zeleni vodik se dobiva elektrolizom ili nekim drugim postupkom razgradnje vode korištenjem obnovljivih izvora energije. [9] Elektroliza je skuplja i uglavnom se koristi samo kad je potrebna visoka čistoća vodika ili kada drugi načini proizvodnje nisu omogućeni. S obzirom da se trenutno energija potrebna za ovu metodu dobiva iz fosilnih goriva, ugljikov otisak ove metode će se smanjiti kada energija dobivena iz obnovljivih izvora bude imala veći udio u električnoj energiji iz mreže. Rasplinjavanje biomase za proizvodnju vodika je noviji postupak koji se potencijalno natječe sa drugim načinima uporabe biomase. [7,9]



Slika 2. Podjela vrsta vodika s obzirom na njegovu proizvodnju [9]

Toshiba je napravila sustav u kojem bi se skladištela energija u baterijama i pomoću vodika. U sustavu se vodik proizvodi elektrolizom iz trenutnog viška energije dobivene iz OIE. Taj

vodik se skladišti i u trenutcima povećane potražnje koristi se u gorivnim člancima za proizvodnju energije i tople vode. [10] Druge metode dobivanja vodika kao što su cijepanje vode visokotemperaturnim zagrijavanjem, fotoliza i biološki procesi su još u fazi istraživanja. [7] Vodik također nastaje i kao međuprodukt u kemijskoj industriji gdje se često koristi za potrebe grijanja. Ovako dobiven vodik predstavlja jeftin izvor opskrbe jer se može zamijeniti s prirodnim plinom, ali bi se vjerojatno morao pročišćavati. Dobivanje vodika korištenjem energije dobivene iz obnovljivih oblika energije je definitivno krajnji cilj, ali za samo uvođenje vodika u energetske sustav nije nužno. Dobivanje vodika iz prirodnog plina već samo po sebi smanjuje emisiju CO<sub>2</sub> za oko 30 % za razliku od drugih fosilnih sirovina (npr. ugljen). [7]

### 2.1.2. Uloga vodika u obnovljivosti

Postizanje ciljeva smanjenja emisija stakleničkih plinova od 80 % ili više zahtijevat će drugačiji energetske sustav. Obnovljivi izvori energije, kao što su vjetroelektrane i fotonaponski sustavi, igraju ključnu ulogu u proizvodnji električne energije iz raznih izvora. Za razliku od konvencionalnih izvora energije, obnovljivi izvori energije su intermitentni, što rezultira diskontinuiranom isporukom električne energije u mrežu. Veća ovisnost o izvorima obnovljive energije predstavlja niz izazova kao što su: brzo pokrivanje velikih skokova u opskrbi energije, rješavanje privremene neusklađenosti između ponude i potražnje i upravljanje rastućim naprezanjima na mreži (posljedica rastućeg udjela distribuiranih proizvodnja električne energije). Za to će biti potrebna kombinacija različitih rješenja za održavanje stabilnosti mreže poput fleksibilne, adaptivne i distribuirane proizvodnje energije, proširenja mreže, hibridnih sustava grijanja, skladištenja električne energije (uključujući pretvaranje nosioca energije kao što je vodik), smanjivanje viška povremenih generacijskih vrhova i drugih metoda kojima bi se riješili ranije navedeni izazovi. Skladištenje energije može poslužiti kao rješenje problema diskontinuiranosti dovoda električne energije u mrežu i to tako da se apsorbira višak električne energije proizveden iz obnovljivih izvora energije u vrijeme kada ponuda nadmašuje potražnju, a u situacijama deficita može pružiti dodatni kapacitet. Elektroliza vode se trenutno smatra jedinom ekonomski održivom tehničkom opcijom za skladištenje viška proizvedene električne energije pretvorbom u vodik. Dobiveni vodik može se skladištiti i može se koristiti u situacijama deficita. [7]

## 2.2. Spremnici vodika

Vodik se kao molekula može skladištiti fizički na površini ili u porama aktivnih materijala ili kao monoatomski vodik u spojevima i materijalima. Materijali za skladištenje vodika bi trebali biti reverzibilni što znači da kada se originalni vodik iz materijala iskoristi novi vodik može ući na njegovo mjesto i materijal se vraća u početno stanje. Stlačeni plin i kriogena tekućina su povijesno najčešće korištene metode za skladištenje vodika. Te metode su do danas ostale najčešće metode skladištenja vodika zbog postojeće infrastrukture i komercijalne dostupnosti. Desetljećima se istražuju metode skladištenja u materijalima i kemijskim spremnicima kako bi se savladala ograničenja kao što su volumetrijska gustoća, zahtjevi za tlak plina i potrebni kriogeni uvjeti. [11] Kriteriji za prihvatljivost tehnologija za skladištenje vodika u materijalu su strogi. Materijali moraju imati visoku gustoću vodika, što zahtijeva dovoljno jake kemijske veze, ali one moraju biti i dovoljno slabe da se mogu raskinuti pri umjerenim temperaturama. Također moraju udovoljavati zahtjevima troškova, težine, životnog vijeka i sigurnosti. [3] Vodik je plin na gotovo svim temperaturama normalne uporabe i skladištenja. [11] To je najlakši element sa vrlo niskom gustoćom od samo 0,089 kg/ m<sup>3</sup> pri 288 K i 1 bar. [1, 11] Donja toplinska vrijednost mu je 120,9 kJ/ g što ga čini gorivom najveće specifične energije. Vrelište vodika je na 20 K, a kritična temperatura mu je na 33 K što znači da se iznad te temperature više ne može ukapljiti povećavanjem tlaka.

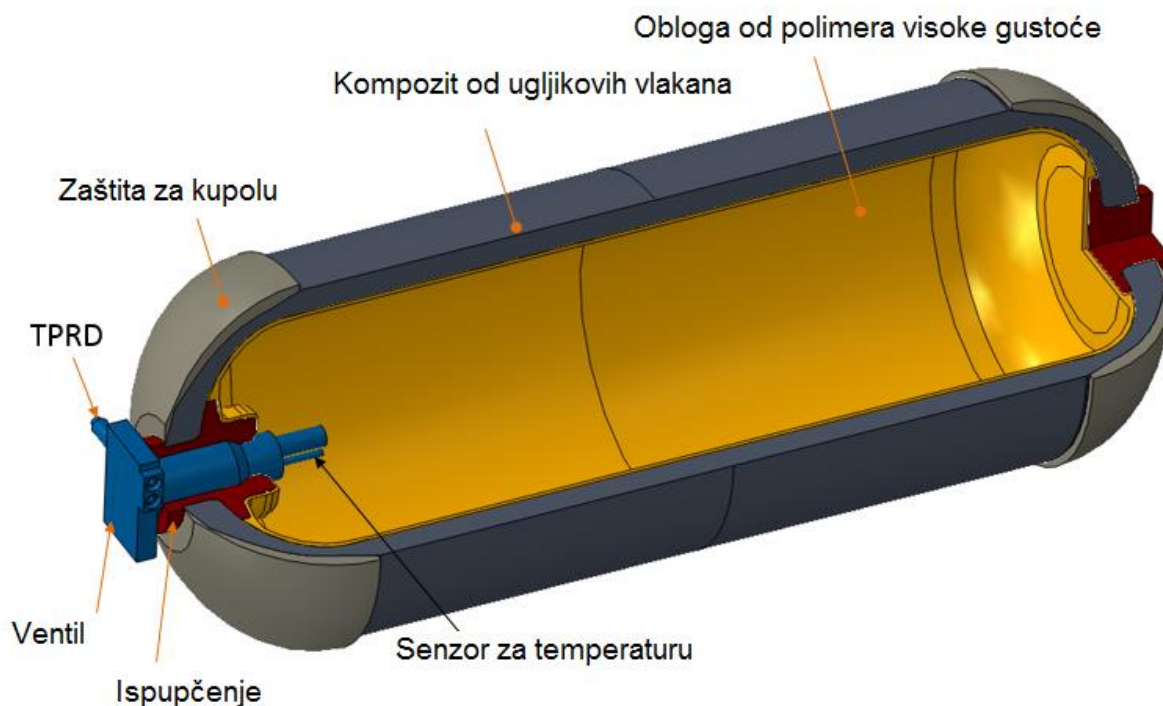
### 2.2.1. Spremnici plinovitog vodika

Najrašireniji način skladištenja vodika je u obliku stlačenog plina. [1] Stlačeni vodik se prevozi u metalnim cilindrima još od 19. stoljeća kada su Englezi koristili spremnike od kovanog željeza za prevoženje vodika kako bi njime punili balone. Vodik odstupa od zakona idealnog plina pri povišenom tlaku. Gustoća plina raste puno sporije nego tlak tako da je pri 350 bara molarni volumen vodika 22 % veći od predviđenog za idealni plin zbog intermolekulskih odbijanja. To rezultira većim utroškom rada kako bi se vodik stlačio na željenu gustoću. [11] Energija koja se potroši na stlačivanje vodika na 350 bar i 700 bar iznosi 14,5 MJ/ kg H<sub>2</sub> odnosno 18 MJ/ kg H<sub>2</sub>. Vodik se skladišti pri ovako visokim tlakovima jer je pri nižim tlakovima premala gustoća energije. Vodik se također ne skladišti pri tlakovima većim od 700 bar jer, kao što je već navedeno, vodik pri povišenom tlaku odstupa od

ponašanja idealnog plina stoga dodatni utrošak energije nije isplativ s obzirom na dobivenu gustoću energije. [12] Skladištenje plina pri visokom tlaku zahtijeva robusne spremnike koji imaju značajnu masu i cijenu. Također, sve veći broj ciklusa punjenja i pražnjenja, time i smanjenje i povećanje tlaka, stvara veliko naprezanje za materijal spremnika.

Postoje 4 tipa spremnika za plinoviti vodik: tip I su cilindri od metala, tip II su obručem omotani kompozitni cilindri, tip III su potpuno omotani kompozitni cilindri s metalnim oblogama i tip IV su potpuno omotani kompozitni cilindri s nenosivim ne-metalnim oblogama. Tip I su spremnici od aluminijske ili čelika koji se koriste za trgovačku isporuku i skladištenje vodika. Metali koji se koriste za ove spremnike ne smiju propuštati vodik niti smiju dozvoliti nastajanje vodikove krtosti. Cilindri su dizajnirani da podnose visoke tlakove s debljinom stijenke koja je određena zateznom i vlačnom čvrstoćom metala. Vodik u cilindru nosi svega 1 % ukupne mase cilindra, a pri tlakovima od 350 i više bara nosi manje od 1 % jer su stijenke cilindra pretanke. Ovaj tip cilindra je neupotrebljiv u automobilskoj primjeni, ali se mogu koristiti za stacionarnu uporabu u laboratorijima i industriji gdje višak mase nije problem.

Kod tipova cilindara III i IV tanki i lagani metal ili nemetal omotan je oblogom od vlakana i epoksida (Slika 3.). Aluminij se često koristi kao obloga jer je otporan na vodikovu krtost. Obloga od vlakana daje cilindru čvrstoću da bi zadržao plin pri visokom tlaku, a sama obloga služi tome da se spriječi prodiranje plina. Kada se koriste ugljikova vlakna visoke čvrstoće u cilindrima pri tlaku od 350 do 700 bara, može se postići 4,7 % i 5,9 % udjela vodika u ukupnoj masi cilindra. Ta vlakna znatno smanjuju masu cilindra, ali i znatno povećavaju trošak. Najveće ograničenje kod spremnika stlačenog plina je volumen spremnika. Da bi u spremnik stalo 5 kg vodika pri 350 i 700 bara potreban je spremnik od 218 i 127 L, a tu nisu uračunati i volumen samog spremnika i sporedni sustav za održavanje. Za automobil na gorivne članke 5 kg vodika je dostatno za otprilike 480 km vožnje. Tipovi III i IV koriste se u prototipima automobila zbog njihove dostupnosti, pristupačne cijene i jednostavnog ugrađivanja u vozila. Ovi cilindri su u automobilima najčešće razdvojeni u nekoliko manjih cilindara kako bi putnički prostor u automobilu ostao slobodan. [11]



TPRD = Termički aktiviran uređaj za smanjenje tlaka

Slika 3. Primjer spremnika plinovitog vodika [13]

Ako se treba pohraniti veća količina vodika ili je potrebna pohrana na duže vrijeme, komprimirani vodik se može skladištiti u podzemnim skladištima u odgovarajućim geološkim formacijama. Skladištenje vodika u solnim jamama je poželjna mogućnost za sezonsko skladištenje vodika pod visokim tlakom. Naime, solne jame su neprobojne za vodik čak i pod visokim tlakom i sprječavaju curenja vodika. [1]

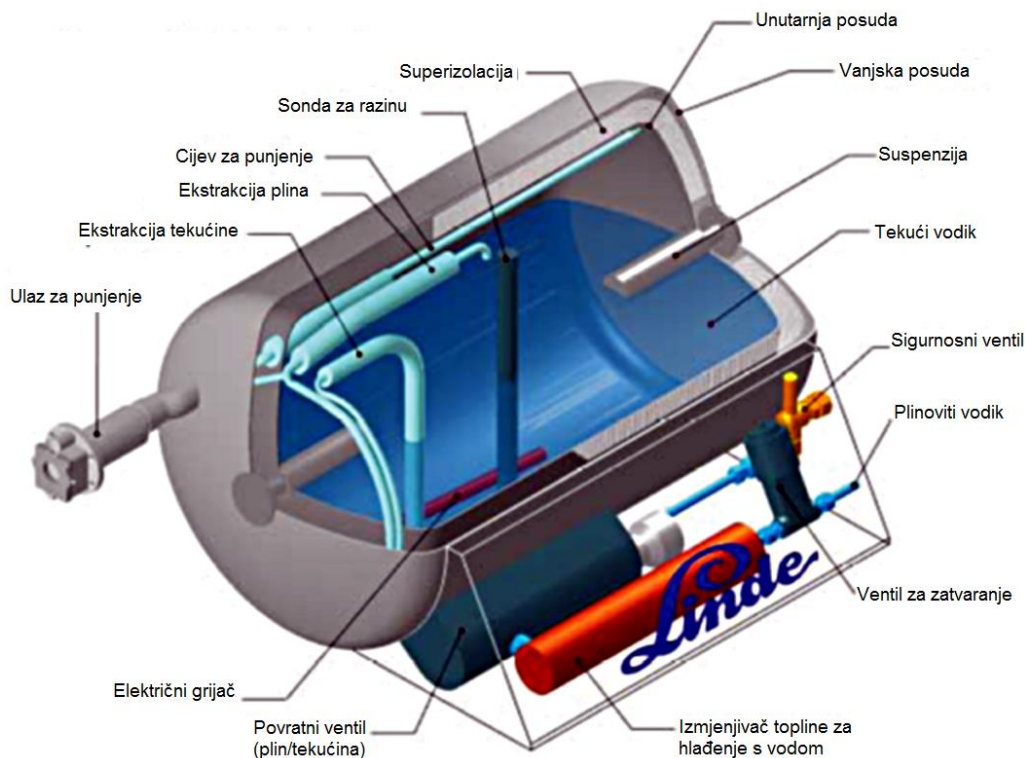
Za pokretanje lokomotive na PEM gorivne članke s nazivnim naponom od 250 kW korišteno je 70 kg vodika skladišteno u 14 spremnika omotanih ugljičnim vlaknima. Demonstracijom vožnje utvrđeno je da je punjenje lokomotive potrebno svakih 11 h. [11]

## 2.2.2. Spremnici ukapljenog vodika

Prvi logični korak povećanja volumetrijske gustoće vodika je njegovo ukapljivanje. Vodik je prvi put ukapljen krajem 19. stoljeća. U prvoj polovici 20. stoljeća taj postupak se rijetko koristio, a najveća primjena ukapljenog vodika bila je u svrhu istraživanja. Komercijalna potreba za tekućim vodikom pojavila se sredinom 20. stoljeća kad je bio



potreban za pokretanje svemirskih letjelica. Puno je truda uloženo u to da se poveća egzotermni prijelaz orto- u paravodik na više od 95 % kako bi se smanjili troškovi ukapljivanja i gubitci tokom isparavanja. [11] Vodik u tekućem stanju ima gustoću od 71 g/L pri 20 K što je gotovo 2 puta veća gustoća od vodika stlačenog na 700 bara pri 288 K. Zbog niske temperature vrelišta vodika, za hlađenje vodika potroši se 30 % energije sadržane u njemu. [1] Spremnici tekućeg vodika (Slika 4.) moraju minimalizirati prijenos topline kondukcijom, konvekcijom i radijacijom, te moraju biti mehanički robusni. Takvi spremnici također moraju sigurno ispustiti ispareni plin koji je nastao usred toplinskog curenja ili konverzije orto- u paravodik. [11] Zbog potrebe za ovako niskom temperaturom spremnici uglavnom imaju dvije metalne izolirane stijenke s dobrom višeslojnom izolacijom od naizmjeničnih metalnih i toplinski izoliranih polimera ili stakla da bi se spriječilo zagrijavanje. [1, 11] Zbog toga što toplina iz okoline ulazi u spremnik, dolazi do isparavanja vodika i tako se povećava tlak u spremniku. Kada taj tlak dođe do maksimalne dozvoljene vrijednosti, ispareni vodik se mora ukloniti iz spremnika. [12] Trenutni spremnici tekućeg vodika imaju stope gubitka vodika od 0,3 % do 3 % po danu. Napravljeni su i spremnici koji imaju cirkulaciju tekućeg zraka koji hladi stijenke i tako produžava vrijeme skladištenja. [11] Za razliku od spremnika plinovitog vodika, veći spremnici ukapljenog vodika imaju termički bolje ponašanje od malih spremnika zbog omjera njihove površine i volumena. [12]



Slika 4. Primjer spremnika za tekući vodik od proizvođača Linde [14]

### 2.2.3. Skladištenje vodika adsorpcijom

Adsorpcija je metoda skladištenja vodika koja se nalazi između fizikalnog i kemijskog skladištenja, ali s obzirom da su interakcije adsorbensa s vodikom relativno slabe, ta metoda se klasificira kao fizikalno skladištenje. [12] Točnije, vodik se veže slabim van der Waalsovima interakcijama za površinu adsorbensa. To ograničava ovaj način skladištenja pri sobnoj temperaturi te se koriste adsorbensi koji su rashlađeni na kriogene temperature (ispod 100 K). [11] Entalpija adsorpcije vodika na adsorbens kao što su ugljik ili metalo-organske strukture iznosi otprilike 2-5 MJ po kg H<sub>2</sub>. Adsorpcija vodika ovisi o specifičnoj površini materijala, te strukturi i veličini pora. Idealni materijali imaju veliku specifičnu površinu i mikropore (pore promjera manjeg od 2 nm). [12] Mjerenja su dokazala da se kapacitet adsorpcije vodika povećava gotovo linearno sa povećanjem tlaka. [11]

Zeoliti imaju mikroporoznu strukturu i veoma su pogodni za adsorpciju vodika jer je energija adsorpcije u uske pore jako niska. Problem kod ovog materijala je mali kapacitet za skladištenje. Kapacitet neznatno poraste sa sniženjem temperature (-196 °C) na otprilike 1,5 mas. %, ali je to i dalje neznatno kapacitet za uporabu. Zeolitski materijal s najvećim poznatim kapacitetom za skladištenje vodika je ITQ-33 čiji kapacitet iznosi 2,5 mas. %. S obzirom na prethodno navedene kapacitete vidljivo je da zeoliti nisu dobri materijali za skladištenje vodika adsorpcijom. [12]

Mnogi radovi bave se proučavanjem različitih ugljikovih struktura (aktivni ugljen, ugljikove nanocijevi s jednim ili više stijenci, nanocijevi s konusnim završetkom (engl. *nanohorn*), ugljikova tkanina) kao medij za skladištenje vodika. Primijećeno je da svi ugljikovi materijali imaju otprilike isti kapacitet za skladištenje vodika, koji iznosi oko 1,3 mas. % što rezultira s 10<sup>-3</sup> g/m<sup>2</sup>. Ovakvi rezultati prikazuju da ugljik također nije prikladan materijal za skladištenje vodika. [12]

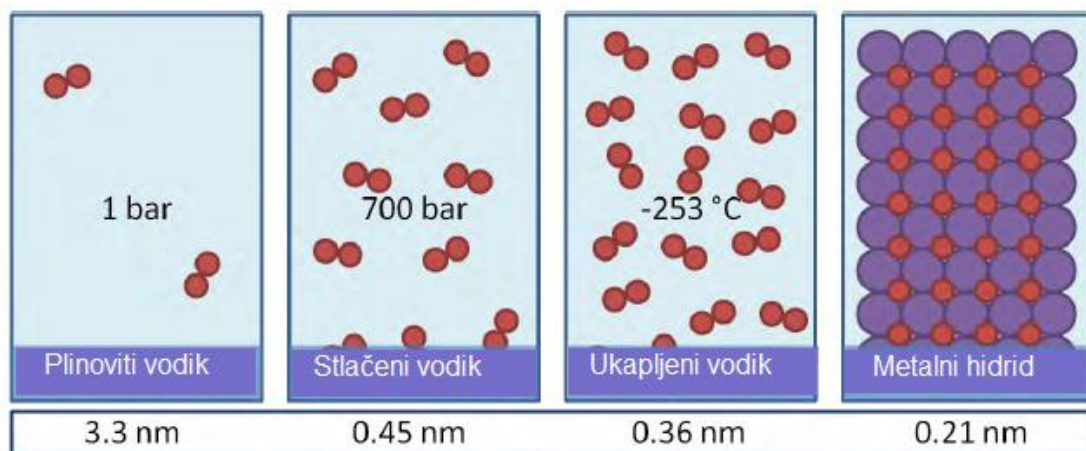
Metalo-organske strukture (engl. *metal-organic frameworks*, MOF) sastoje se od metalnih iona kao vrhova koji su povezani organskim molekulama. Takve strukture imaju jako veliku specifičnu površinu od 5000 m<sup>2</sup>/g. Rezultati istraživanja ovih materijala su veoma različiti što je posljedica različitih uvjeta koji su korišteni u ispitivanjima. Kao problem primjene MOF za skladištenje vodika javlja se varijabilnost ovisnosti adsorpcije o tlaku. Zanimljivost kod ovih materijala je mogućnost adsorpcije otvaranjem i zatvaranjem. Ova metoda adsorpcije oslanja se na fleksibilnost strukture nekih MOF što podrazumijeva širenje strukture kod adsorpcije i

vraćanje u početno stanje kod desorpcije. Ovo svojstvo omogućava da se materijal puni pri visokom tlaku, ali se može prazniti pri niskom tlaku. [12]

Problem kod svih prethodno navedenih materijala je taj što iako imaju zadovoljavajući gravimetrijski kapacitet za vodik, nemaju zadovoljavajući volumetrijski kapacitet. Međutim, treba naglasiti da je ova metoda skladištenja relativno nova i još uvijek prolazi kroz mnoga istraživanja. [12]

#### 2.2.4. Hidridi

Vodik je veoma reaktivan s brojnim metalima i legurama. Metalni hidridi ( $MH_x$ ) mogu se klasificirati prema vezi koja se ostvaruje između vodika i metala (metalna, ionska ili kovalentna). Kod većine metala, intermetalnih spojeva i legura, vodik se veže na međuprostorna mjesta u metalnom stanju s obično manjim izobličenjima općenito stabilne rešetke legure bez vodika (Slika 5.).



Slika 5. Srednja udaljenost vodikovih atoma u različitim medijima za skladištenje vodika [3]

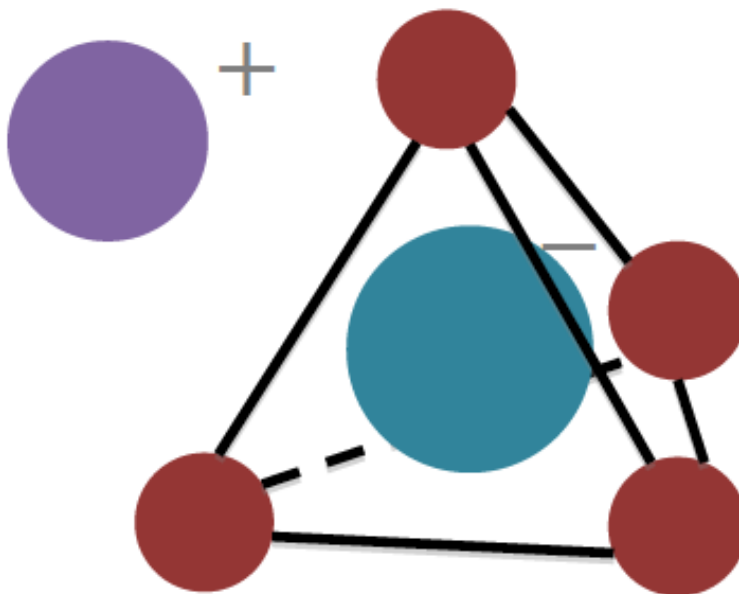
Metalni hidridi se općenito označavaju sa  $AB_y$  gdje je A obično element koji veoma egzotermno apsorbira vodik, B je element koji endotermno ili slabo egzotermno apsorbira vodik, a y je broj od 0 do 5 koji govori koliko elementa B ima u spoju. Metalni hidridi mogu se koristiti, između ostalih primjena, i kao stacionarni i mobilni spremnici vodika, elektrode, kemijske toplinske pumpe i rashlađivači, termički prekidači plinskog zazora, kompresori za ukapljivanje ili punjenje spremnika za plin pod visokim tlakom ili sorpcijski kriorashlađivači.

Međutim, mali gravimetrijski kapacitet za vodik svih prijelaznih i većeg dijela kompleksnih hidrida ograničava ih za uporabu u automobilskoj industriji.

Većina intermetalnih spojeva i legura može apsorbirati i desorbirati vodik pri sobnoj temperaturi te tlaku od 1 do 100 bara, ali mogu reverzibilno skladištiti samo 1-3 mas. % vodika zbog čega nisu prikladni za automobilsku industriju. Međutim, mogu se koristiti kao stacionarni spremnici vodika, kao spremnici vodika u komunalnim vozilima (viličari, traktori), podmornicama, skuterima, itd. [11]

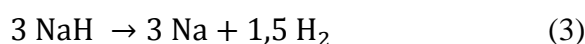
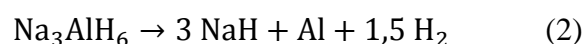
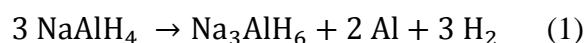
Kombinacijom metalnih hidrida sa spremnikom pod visokim tlakom može se metalnim hidridima povećati kapacitet. Tako se može dosegnuti kapacitet od 7,3 kg H<sub>2</sub> u spremniku od 180 L. Problem je što takav spremnik teži 400 kg, što onemogućuje praktičnu uporabu takvih spremnika. [12] Prednosti primjene metalnih hidrida su činjenice da je za njihovo punjenje potreban tlak manji od 150 bara što znači da se za njihovo punjenje ne moraju koristiti kompresori i da se otpadna toplina iz gorivnih članaka može koristiti za otpuštanje vodika iz spremnika. [11]

Kroz zadnjih par godina znatan napredak je postignut na području kompleksnih metalnih hidrida gdje se vodik kovalentno veže na metalni ion (Slika 6.). [11,12]



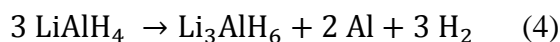
Slika 6. Tipična struktura kompleksnog hidrida, vodik (crveno) kovalentno je vezan na centralni visokovalentni metalni ili nemetalni atom, ljubičasto je metalni kation [3]

Naboj aniona balansiran je kationom koji je obično alkalijski ili zemnoalkalijski metal. [12] Ti hidridi mogu reverzibilno skladištiti više od 4 mas. % vodika gdje je radna temperatura oko 400 K. [11] Kapacitet tih materijala ovisi o masi metala i broju potencijalno vezanih atoma vodika u skladu s nabojem kompleksnog aniona. Prema tome idealni materijali bi bili lagani, visokovalentni metali. Ovdje se kao kandidati za metalne ione javljaju berilij i bor. Berilij je bio istraživani, ali njegova uporaba je ograničena s obzirom na njegovu ekstremnu toksičnost koja je značajnija nego kod bora. Najpoznatiji borhidridi su NaBH<sub>4</sub> (natrij borhidrid) i LiBH<sub>4</sub> (litij borhidrid), ali oni također imaju ograničenu uporabu zbog nusprodukata koji nastaju kod otpuštanja vodika. Ti nusprodukti mogu oštetiti gorivne članke i, s brojem ciklusa, sam materijal za skladištenje. Iz tog razloga istraživanja su se usmjerila na kompleksne aluminij hidride. Najviše se istražuje reverzibilni kompleksni aluminij hidrid NaAlH<sub>4</sub> (natrij aluminij hidrid) s kapacitetom vodika 5,4 mas. %. Taj kompleksni hidrid otpušta vodik u tri reakcije:



Prva reakcija odvija se na otprilike 190 °C gdje se otpušta otprilike 3,7 mas. % vodika, a druga reakcija odvija se na otprilike 225 °C gdje dolazi do otpuštanja otprilike 1,9 mas. % vodika. [12,15] Temperatura pri kojoj se odvija zadnja reakcija je previsoka za primjenu i zato se ne koristi za dobivanje vodika. Taj i njemu slični kompleksni hidridi ne koriste se kao materijali za skladištenje vodika zbog toga što se ne mogu rehidrogenirati u prihvatljivim uvjetima. Međutim, 1997. Bogdanović i suradnici pokazali su da hidrogeniranje NaAlH<sub>4</sub> može biti reverzibilno ako se dopira s titanovim solima (npr. TiCl<sub>3</sub> – titanov klorid). Ovakav dopiran kompleksni hidrid dobiva se mehanokemijskom sintezom gdje se Ti<sup>3+</sup> homogeno raspoređuje po materijalu. Takvom sintezom vrijeme same sinteze se smanjuje i reakcijska temperatura je niža. [12] Problemi tih materijala su spora kinetika i visoke temperature desorpcije. Da bi se riješio problem visoke temperature desorpcije katalitički se oksidirao dio vodika skladištenog u materijalu, ali na primjeru NaAlH<sub>4</sub> pokazalo se da tako dolazi do smanjenja gravimetrijskog i volumetrijskog kapaciteta materijala. Zato se traže kompleksni metalni hidridi kojima je temperatura desorpcije približna onoj koja se proizvodi u gorivnim člancima kao nusprodukt (oko 85 °C). Još jedna opcija bi bila korištenje gorivnih članaka koji rade na višim temperaturama kako bi se onda ta toplina mogla koristiti za desorpciju. [11]

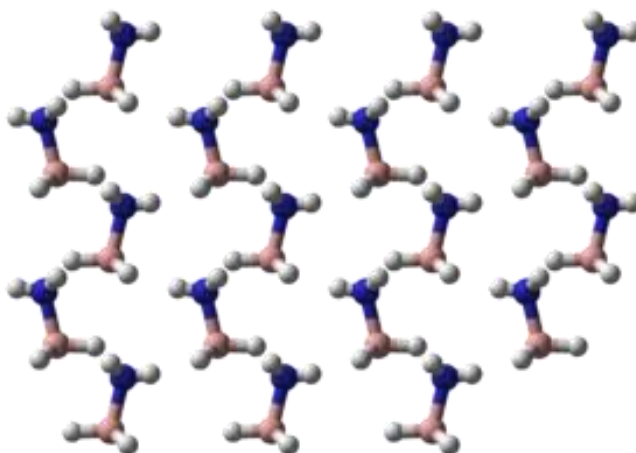
Još jedan često istraživani kompleksni hidrid je  $\text{LiAlH}_4$  (litij aluminij hidrid) zbog njegova velikog gravimetrijskog i volumetrijskog kapaciteta za vodik i niske temperature dehidrogenacije. Ovaj hidrid, isto kao i  $\text{NaAlH}_4$ , ima tri stupnja dehidrogenacije:



Kao i kod  $\text{NaAlH}_4$ , zadnja reakcija odvija se pri previsokoj temperaturi da bi bila korisna kod skladištenja vodika. [11] U reakcijama (4) i (5) otpušta se 5,3 mas. % i 2,6 mas. % vodika. Reakcije se odvijaju na 150 °C i 180 °C. [11, 15] Ovaj hidrid se ne može regenerirati hidrogeniranjem litij hidrida i aluminija pri razumnim tlakovima vodika i zato nije kandidat za skladištenje vodika u prijevoznim sredstvima. Međutim, isto kao i kod  $\text{NaAlH}_4$ , otkrivena je nisko energetska metoda kojom se litij hidrid i aluminij kataliziran s titanom mogu regenerirati. [11]

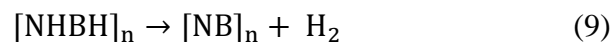
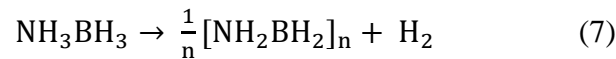
### 2.3. Borazan

Borazan ( $\text{NH}_3\text{BH}_3$  u nastavku teksta AB) je krutina pri sobnoj temperaturi. Kristalnu strukturu tog materijala (Slika 7.) čini mreža dvovodikovih veza  $\text{NH}^{\delta+} \cdots \delta^- \text{HB}$  koja uključuje kisele N-H u kojima vodik ima protički karakter i bazične B-H skupine s hidridnim vodikovim ionima, koji stabiliziraju njegovu kristalnu strukturu. [11]

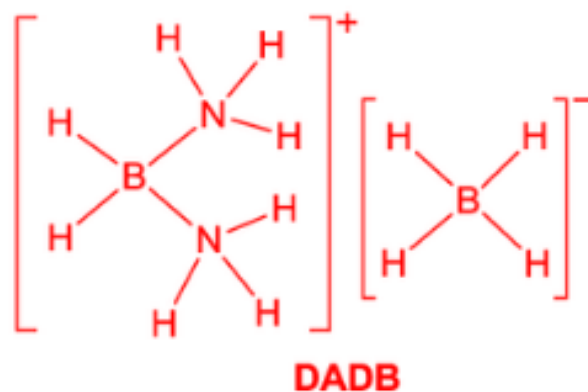


Slika 7. Kristalna struktura borazana [16]

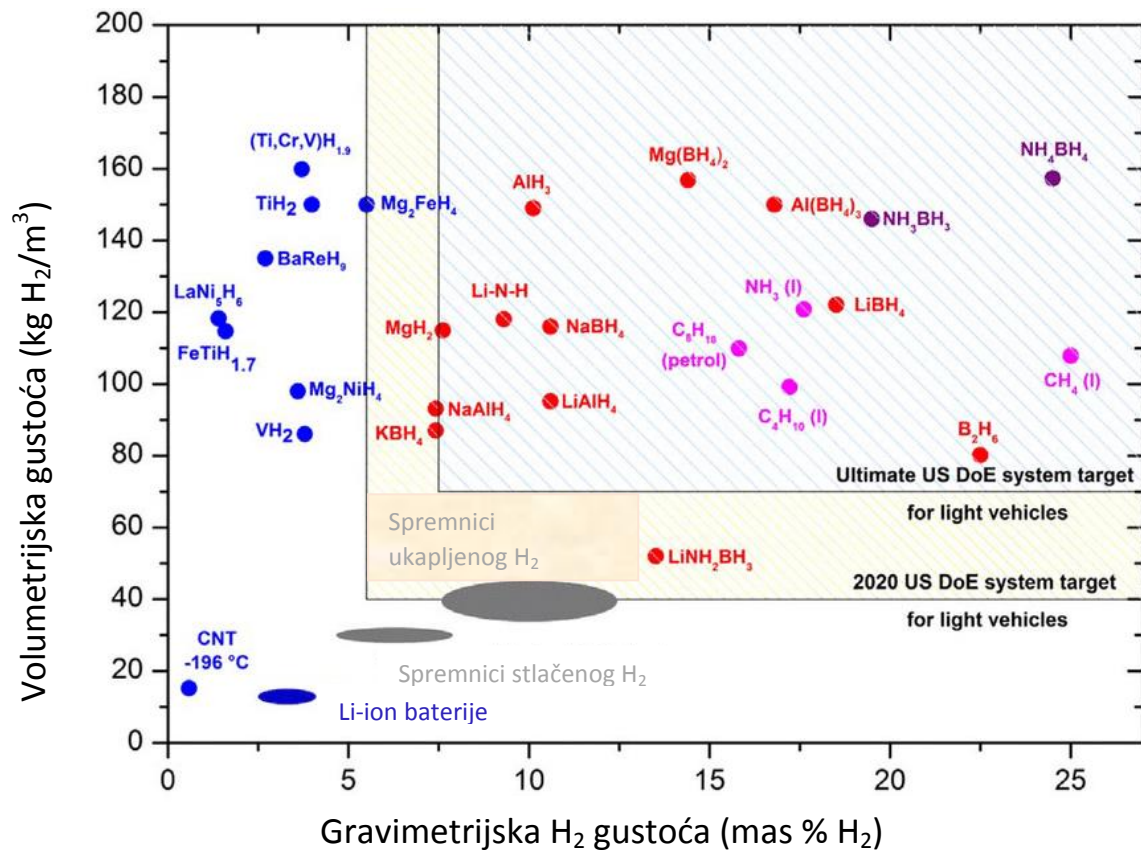
Borazan je jedinstven materijal s visokim udjelom vodika koji iznosi otprilike 19,6 mas. %. Vodik se otpušta u nekoliko koraka pri povišenoj temperaturi. S obzirom da je reakcija otpuštanja vodika egzotermna ovaj materijal nije primjeren za praktičnu uporabu kao reverzibilni spremnik. U prve dvije reakcije dehidrogenacije (reakcije 7 i 8 [11]) iz ovog materijala otpusti se 14,5 mas. % vodika na temperaturama od 120 °C i 210 °C. [12, 17]



Problem kod reakcija dehidrogenacije kod ovog materijala je to što nastaju i nusprodukti kao što su borazin ( $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ ), diboran ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) i amonijak ( $\text{NH}_3$ ). Ta tri plina onečišćuju nastali vodik i truju katalizator u gorivnim člancima. [12] Za taj materijal pokušavaju se pronaći načini za kontrolu kinetike i termodinamike otpuštanja vodika, te se pokušavaju razviti metode njegovog regeneriranja. Detaljan mehanizam otpuštanja vodika iz borazana još uvijek nije utvrđen. [11] Međutim, Wolf i suradnici utvrdili su da dehidrogenacija AB podliježe dva egzotermna koraka koji rezultiraju nastajanjem poliaminoborana (PAB) nakon prve reakcije i poliiminoborana (PIB) nakon druge reakcije. Stowe i suradnici su korištenjem *in-situ* NMR-a čvrstog stanja (nuklearna magnetska rezonancija) otkrili da je za dehidrogenaciju AB potrebno nastajanje diamonij diborana (DADB-slika 8.). Dehidrogenaciju AB-a inicira DADB, a kao krajnji produkti nastaju borazin, poliborazilen i diboran kada se otpuste 2 molarna ekvivalentna  $\text{H}_2$ . Međuprodukti se značajno razlikuju ovisno o tome događa li se reakcija u čvrstom stanju ili u otapalu. [18]



Slika 8. Prikaz strukture DADB [19]



Slika 9. Pregled spremnika vodika i njihov volumetrijski i gravimetrijski kapacitet za vodik [20]

Reakcijama  $MH$  ili  $MNH_2$  ( $M = Li, Na, K$ ) i  $AB$  nastaju amidotrihidridoborati alkalnih metala ( $MNH_2BH_3$ ) za koje se vjeruje da mogu biti potencijalni sigurni i učinkovitiji materijali za skladištenje vodika od samog  $AB$ . U usporedbi s  $AB$  ti materijali pokazuju značajno poboljšani profil dehidrogenacije, smanjenje temperature dehidrogenacije s umjerenom termodinamikom dehidrogenacije, poboljšanu kinetiku dehidrogenacije i suzbijanje ispuštanja nusprodukata. [21]

Xiong i suradnici sintetizirali su sustavu za pohranu, litijev amidoboran ( $LiNH_2BH_3$ ), dobiven kugličnim mljevenjem  $AB$  i  $LiH$  praha. Tim postupkom otpušta se 15,6 mas. % vodika na 90 °C što je dobro jer PEM gorivni članci radom stvaraju ovu temperaturu. Kang i suradnici koristili su približno istu temperaturu da bi dobili 10,5 mas. % vodika iz procesa kugličnog mljevenja, ali su utvrdili da je viša temperatura potrebna da se dobije konačan produkt ( $LiNBH_{1,4}$ ). Taj konačni produkt bi odgovarao 14,5 mas. % otpuštenog vodika. Ovim istraživanjima utvrđeno je da borazin ne nastaje kao nusprodukt, iako se istraživanja razlikuju u temperaturi zadnjeg koraka otpuštanja vodika. [22]

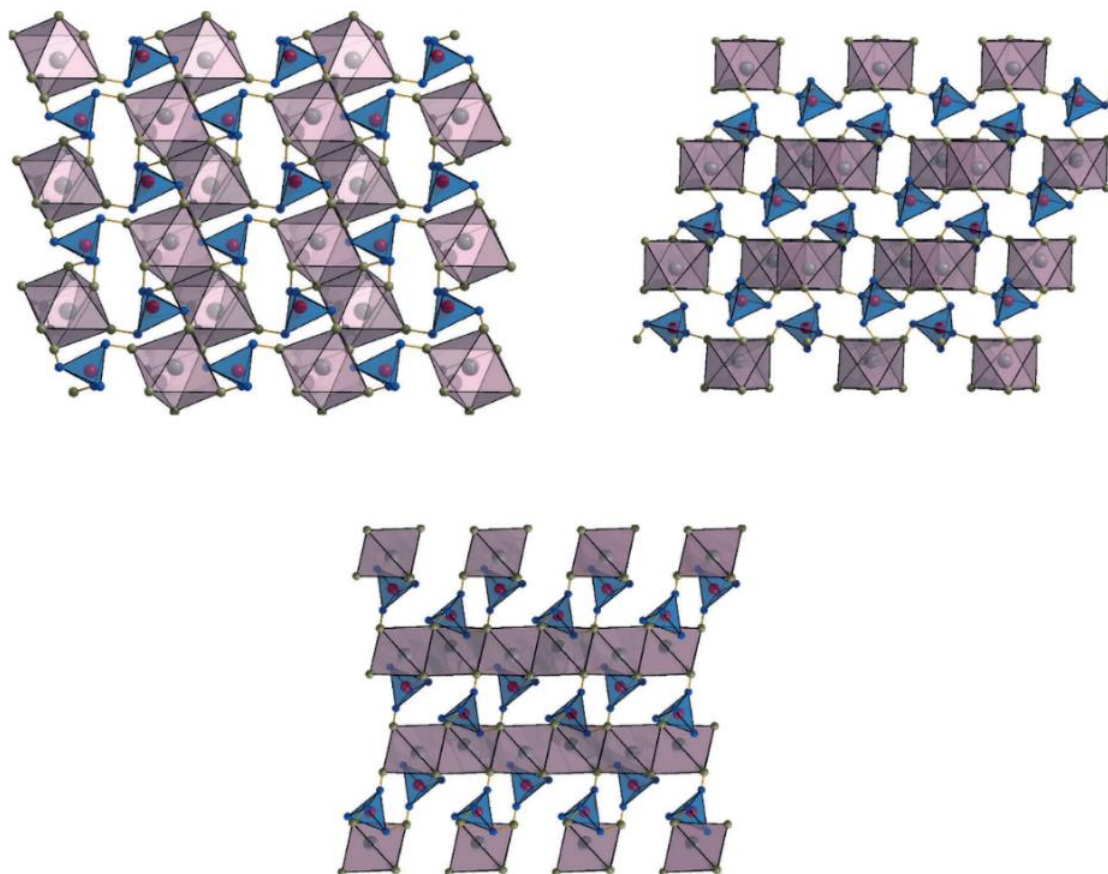


Hawthorne i suradnici su utvrdili da aluminij amonij borani imaju temperaturu dehidrogenacije nižu od čistog AB. Toplinski raspad Al-AB kompleksa otpušta vodik postupno i dostiže svoj vrhunac oko 190 °C.  $\text{Al}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$  kompleks oslobađa oko 6 mas. % vodika pri 190 °C, a  $\text{LiAl}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4$  otpušta približno 7 mas. % pod istim uvjetima. [23]

Xia i suradnici utvrdili su da  $\text{LiAl}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4$ , dobiven kugličnim mljevenjem  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  i AB, ima poboljšana svojstva otpuštanja vodika na sobnoj temperaturi zajedno s učinkovitim suzbijanjem hlapljivih nusproizvoda što ga čini perspektivnim kandidatom za skladištenje vodika. Volumetrijska mjerenja su pokazala da taj materijal otpušta oko 9 mas. % vodika na temperaturi od 130 °C kroz 200 minuta. Produkti nakon regeneracije mogu otpustiti oko 3,5 mas. %  $\text{H}_2$ , što odgovara 35 %-tnom regeneracijskom prinosu za kompozitni  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$ -4AB. [24]

Dovgaliuk i suradnici utvrdili su da  $\text{NaAlH}_4$ -4AB kompozit, koji kombinira kompleksni i kemijski hidrid, ispušta čisti vodik i stvara prvi amidoboran na bazi Al,  $\text{Na}[\text{Al}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4]$  (Slika 10.). Reakcija počinje već pri 70 °C ili na sobnoj temperaturi pri mehanokemijskim uvjetima. Utvrđeno je i da ovaj materijal nije reverzibilan.  $\text{Na}[\text{Al}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4]$  razgrađuje se u dva koraka u kojima nastaje  $\text{NaBH}_4$ , do osam ekvivalenata čistog vodika i amorfni produkt  $\text{AlN}_4\text{B}_3\text{H}_{(0-3,6)}$ . Potonji reverzibilno apsorbira oko 27 % vodika. Tom ponovnom apsorpcijom se ne regenerira  $\text{NaAlH}_4$  ni  $\text{Na}[\text{Al}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4]$ , nego nastaje amorfni produkt i intermedijer dehidrogeniranja. [25]

Nakagawa i suradnici izvijestili su da je sintetizirani  $\text{Na}[\text{Al}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4]$  pokazao dva koraka desorpcije do 260 °C. Nusproizvodi ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6$  i  $\text{B}_3\text{H}_6\text{N}_3$ ) emitirani su u prvom koraku, dok je u drugom koraku ispušten samo vodik. Desorbirana količina vodika u drugom stupnju je bila oko 6 mas. %. Rezultati strukturne karakterizacije sugeriraju da desorpcija vodika u drugom stupnju potječe od raspada amorfne Al-N-B-H faze. [26]



Slika 10. Kristalno pakiranje Al i Na koordinacijskih poliedra u strukturi Na[Al(NH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] duž osi a (dolje), b (desno) i c (lijevo). N = plava, B = maslinasta, Al = crvena, Na = tamno siva. Atomi vodika su izostavljen zbog jasnoće. [25]

Tablica 1. DOE ciljevi za spremnike vodika u prijevoznim sredstvima [27]

Paramteri	Jedinice	2020.	2025.	Krajnji cilj
Gravimetrijski kapacitet	kWh/kg (kg H <sub>2</sub> /kg sustava)	1,5 (0,045)	1,8 (0,055)	2,2 (0,065)
Volumetrijski kapacitet	kWh/L (kg sustava H <sub>2</sub> /L)	1,0 (0,03)	1,3 (0,04)	1,7 (0,05)
Cijena spremnika	\$/kWh neto (\$/kg H <sub>2</sub> )	10 (333)	9 (300)	8 (266)
Cijena goriva	\$/gge na pumpi	4	4	4
Temperatura rada	°C	-40 - 60	-40 - 60	-40 - 60
Životni vijek trajanja (1/4 spremnika do punog)	broj ciklusa	1500	1500	1500
Min-max tlak isporuke iz sustava za pohranu	bar	5 - 12	5 - 12	5 - 12
Vrijeme punjenja	min	3 - 5	3 - 5	3 - 5
Cilj vremena zadržavanja (minimalno do prvog otpuštanja od početnih 95 % iskoristivog kapaciteta)	dani	7	10	14
Cilj gubitaka isparavanjem (maksimalno smanjenje od početnih 95 % iskoristivog kapaciteta nakon 30 dana)	%	10	10	10

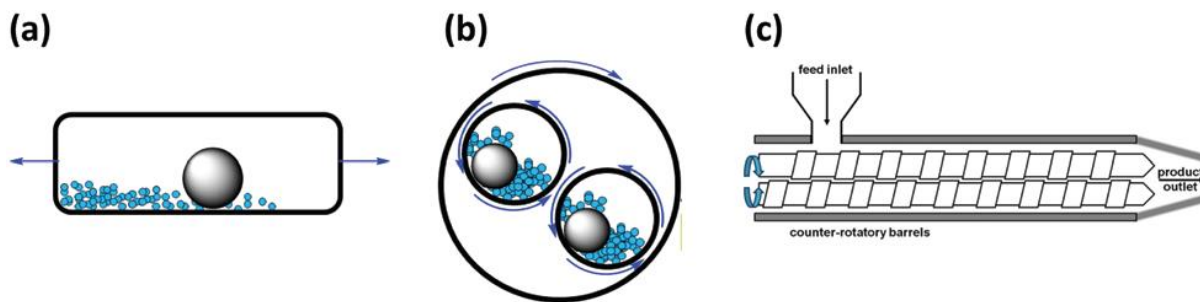
## 2.4. Mehanokemijska sinteza

Mehanokemijska reakcija je kemijska reakcija inducirana izravnom apsorpcijom mehaničke energije. Glavni razlog za širenje ove metode je hitna potreba za čistim, sigurnijim i održivijim kemijskim transformacijama. Štoviše, velika količina otpada nastalog uporabom otapala tijekom sintetskih procesa negativno djeluje na okoliš i javno zdravlje. Jedna od

strategija je drastično smanjiti ili u potpunosti ukloniti upotrebu otapala iz sinteza. Mehanokemijske metode obećavajuće su zbog svoje sposobnosti sinteze kompleksnih spojeva bez korištenja otapala ili uz dodatke vrlo malih količina otapala.

Mehanička energija može se uvesti u sustav na različite načine mehaničkog djelovanja (npr. udar, kompresija, istezanje, mljevenje (engl. *grinding*). To može rezultirati smanjenjem veličine čestica, stvaranjem aktivnih mjesta ili stvaranjem novih aktivnih površina. Mehanokemija se koristi još od kamenog doba, gdje su prve primjene uključivale mljevenje u tarioniku u svrhu dobivanja prahova začina, boja ili lijekova. Tarionik je univerzalni alat koji se koristio u mnogim kulturama širom svijeta, ali je zadržao svoju upotrebu i u većini suvremenih laboratorija. Međutim, izraz mehanokemija nije bio u upotrebi do 1891. godine, kad ga je Ostwald uključio u svoju terminologiju kemijskih znanosti, zajedno s fotokemijom, termokemijom, elektrokemijom i drugim vrstama kemijskih transformacija. Kasnije 1984. godine, Heinicke je formulirao trenutnu i široko prihvaćenu definiciju mehanokemije.

Danas se mehanokemijske reakcije provode pomoću automatiziranih kugličnih mlinova (Slika 11.), koji sadrže zatvorenu reakcijsku posudu. Takvi instrumenti obavljaju sličnu funkciju kao i tarionik, samo što kuglice, uz mljevenje, udaraju reakcijsku smjesu. Osim toga, tako provedene sinteze su i ponovljive. Također, automatizacija mehanokemijske sinteze omogućava povećanje vremena miješanja jer taj postupak više ne ovisi o ljudskoj snazi. Postoje dvije glavne vrste kugličnih mlinova, a to su vibracijski mlin i planetarni mlin te mlinovi koji kombiniraju ta dva mlina. U vibracijskom mlinu reakcijska posuda brzo oscilira s jedne u drugu stranu, a kuglice unutar reakcijske posude melju i usitnjavaju reaktante. Kod planetarnog mlina reakcijske posude se rotiraju velikom brzinom oko vlastitih osi suprotno od njigove revolucije oko glavne osi instrumenta, stvarajući tako centrifugalnu silu pri čemu kuglice unutar reakcijske posude melju krutine. Dvovijčani ekstruzijski mlin (engl. *twin-screw extrusion*, TSE) je novi dodatak obitelji mehanokemijskih alata. Ovdje se reaktanti melju pomoću dva suprotno rotirajuća vijka dok prolaze kroz ekstruzijsku cijev. Različite zone vijaka se lako mogu promijeniti u vršenje različitih mehaničkih djelovanja (npr. jednostavno miješanje, prijenos ili mljevenje). Brzina unosa reagensa, dužina vijka i cijevi, te brzina rotacije vijka može se prilagoditi za optimizaciju reakcijskih uvjeta, ali i skaliranje mehanokemijskih procesa. [28]



Slika 11. Shematski prikaz koji ilustrira način kretanja presjeka a) vibracijskog mlina, b) planetarnog mlina, c) dvovijčanog ekstrudera [28]

Mediji za mljevenje (kuglice i reaktor) mogu biti napravljeni od različitih materijala poput nehrđajućeg čelika, volframovog karbida, cirkonija, teflona i drugih inertnih materijala. S obzirom da mediji za mljevenje imaju različite gustoće i čvrstoće oni su izravno sredstvo za kontrolu unosa energije, a time i reaktivnosti. Mediji za mljevenje se također razlikuju i prema svojoj kemijskoj otpornosti tako da se materijali za te medije trebaju pomno odabrati. Druga metoda kontroliranja reakcije mljevenja je promjena radne vibracijske frekvencije ili brzine vrtnje mlina. To omogućava kontrolu unosa energije u reakcijski sustav što rezultira optimalnom manipulacijom i ponovljivosti reakcijskih uvjeta. Omjer kuglica-reagens (engl. *ball-to-reagent ratio*, BRR) je još jedan važan parametar kod kugličnog mljevenja i definiran je kao omjer ukupne mase kuglice/a i ukupne mase reagensa. Taj parametar utječe na reakcijsku kinetiku i može se podešavati za optimizaciju mehanokemijske reakcije. [28]

## 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Materijali

U ovom diplomskom radu za sintezu  $\text{Na}[\text{Al}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4]$  korišteni su prahovi  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  (borazan, kasnije navođen kao AB) 97 % čistoće od proizvođača Sigma Aldrich i  $\text{NaAlH}_4$  (natrijev aluminijev hidrid ili natrijev alanat) 93 % čistoće (zapaljiv, nagrizajuć, nadražujuć) od proizvođača Sigma Aldrich.

Za sintezu  $\text{Li}[\text{Al}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4]$  korišteni su prahovi AB 97 % i 90 % čistoće od proizvođača Sigma Aldrich,  $\text{LiAlH}_4$  (litijev aluminijev hidrid ili litijev alanat) 95 % čistoće (zapaljiv, nagrizajuć) od proizvođača Sigma Aldrich i  $\text{TiO}_2$  (titanov dioksid, polimorf anatas) 99 % čistoće od proizvođača Sigma Aldrich.

### 3.2. Sinteza

#### 1.) Sinteza $\text{Na}[\text{Al}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4]$ starenjem

Vaganje i miješanje prahova provedeno je u suhoj komori s inertnom atmosferom LabMaster 1500 (*glove box*-u) punjenoj argonom koji osigurava  $\leq 0,1$  ppm  $\text{O}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ . Smjesa  $\text{NaAlH}_4$  i AB (97 % čistoće) reagira u omjeru 1:4 (reakcija 10). Odvagano je 76 mg  $\text{NaAlH}_4$  praha i 174 mg  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  praha u staklenu bočicu s poklopcem.



Pomiješani prahovi ostavljeni su u prethodno navedenom *glove box*-u 6 dana. Priređena smjesa stavljena je u reakcijske posude od ojačanog kemijski inertnog čelika (Slika 12.), radi izolacije praha od zraka, i grijana je na 70 °C 24 h. Priređena je nova smjesa istih masa sastojaka i ponovno je stavljena u reakcijske posude od ojačanog kemijski inertnog čelika kako bi se grijala na 50 °C 1 h. Postupak grijanja i hlađenja proveden je dva puta.



Slika 12. Reakcijska posuda od ojačanog kemijski inertnog čelika

## 2.) Sinteza $\text{Li}[\text{Al}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4]$ starenjem

Vaganje i miješanje prahova provedeno je u prethodno navedenom *glove box*-u. Smjesa  $\text{LiAlH}_4$  i AB (97 % čistoće) također reagira u omjeru 1:4 (reakcija 11), stoga je odvagano 59 mg  $\text{LiAlH}_4$  i 191 mg AB u staklenu bočicu s poklopcem.



Smjesa je ostavljena 6 dana u *glove box*-u. Napravljena smjesa stavljena je u reakcijske posude od ojačanog kemijski inertnog čelika i grijana je na 70 °C 24 h. Napravljena je nova smjesa istih masa sastojaka i grijana je na 50 °C 1 h. Postupak grijanja i hlađenja ponovljen je 5 puta.

Provedena je sinteza starenjem gdje je korišten  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  manje čistoće (90 %), ali veće finoće praha. Iste mase prahova su odvagane u staklenu bočicu s poklopcem i ostavljene u *glove box*-u 5 dana.

## 3.) Mehanokemijska sinteza $\text{Li}[\text{Al}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4]$

Vaganje prahova provedeno je u prethodno navedenom *glove box*-u. Iste mase prahova koje su navedene u 2. sintezi odvagane su u *glove box*-u i premještene u reakcijsku posudu od ojačanog kemijski inertnog čelika u koju su prethodno stavljene 2 male čelične kuglice mase 0,25 g i 1 velika čelična kuglica mase 4 g, za miješanje. Reakcijska posuda prenesena je u mlin gdje se mehanokemijska reakcija odvijala 30 min. pri 1425 okr  $\text{min}^{-1}$ . Za

mehanokemijsku sintezu korišten je mlin Spex 8000M SamplePrep (Slika 13.) koji je opremljen reakcijskom posudom od ojačanog kemijski inertnog čelika.



Slika 13. Mlin Spex 8000M SamplePrep

Isprobana je i mehanokemijska sinteza  $\text{Li}[\text{Al}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4]$  u tarioniku, pri čemu su korištene iste mase sastojaka i sinteza je provedena u *glove box*-u.

#### 4.) Mehanokemijska sinteza $\text{Li}[\text{Al}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4]$ razrijeđenjem s anatasom

Vaganje prahova provedeno je u prethodno navedenom *glove box*-u. Smjese s anatasom priređene su u omjeru 1:1 i 1:5. Za smjesu 1:1 odvagano je 23 mg  $\text{LiAlH}_4$ , 77 mg AB i 100 mg anatasu u tarionik. Za smjesu 1:5 odvagano je 500 mg anatasu, a ostale mase su iste. Obje smjese prenešene su u reakcijsku posudu od ojačanog kemijski inertnog čelika i stavljene u mlin na 30 min na 1425 rpm. Za miješanje su korištene 2 male kuglice istog materijala kao reakcijska posuda od 0,25 g i 1 velika kuglica od 4 g.

#### 5.) Mehanokemijska sinteza $\text{Li}[\text{Al}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4]$ pomoću $\text{Li}_3\text{AlH}_6$

$\text{Li}_3\text{AlH}_6$  dobiven je kao međuprodukt pri dehidrogenaciji  $\text{LiAlH}_4$ . Vaganje prahova provedeno je u prethodno navedenom *glove box*-u. U reaktor od ojačanog kemijski inertnog čelika odvagano je 58 mg  $\text{LiAlH}_4$  i 200 mg AB jer ti reaktanti također reagiraju u omjeru 1:4 (reakcija 12).



U reaktor je stavljena jedna velika kuglica od 4 g. Reaktor je prvo stavljen u mlin naizmjenično na 10 minuta mljevenja, pa zatim 10 minuta stanke. Taj ciklus ponovljen je 3 puta. Ista smjesa stavljena je ponovno u mlin na još 4 ciklusa mljevenja i hlađenja, od kojih je



svaki trajao 15 minuta. Takav ciklus ponovljen je još 2 puta. Ciklusi mljevenja i hlađenja trajali su ukupno 7 h.

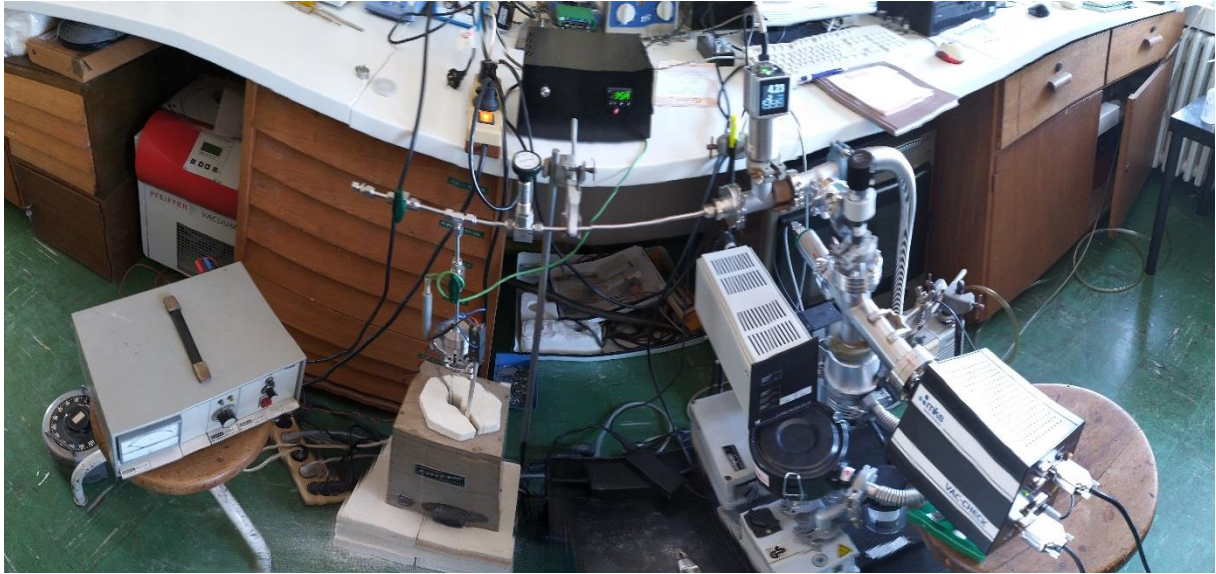
### 3.3. Metode karakterizacije

Sintetizirani materijali i reaktanti okarakterizirani su FTIR-om (Fourier-transformirana infracrvena spektroskopija) Perkin Elmer Spectrum Two s jednorefleksijskim ATR (prigušena ukupna reflektancija) elementom (dijamant). Rađeno je 8 snimanja rezolucijom  $2\text{ cm}^{-1}$  što daje točke razmaknute za  $1\text{ cm}^{-1}$ . Prije svakog mjerenja izmjeren je pozadinski signal pri istim uvjetima.

Za karakterizaciju reaktanata i produkata korišten je i PXRD (difrakcija rendgenskog zračenja na prahu) Malvern Panalytical Aeris.

Primjenjen je i TPD-MS (temperaturno programirana desorpcija-masena spektrometrija) vlastite izrade (Slika 14.). Mjerenja su izvedena u kvarcnoj kiveti u rasponu temperatura od  $25\text{ °C}$  do  $300\text{ °C}$ . Mjerenja su izvedena pri tlaku u srednjevakuumskoj komori od  $3,40 \cdot 10^{-2}$  mbar, te u visokovakuumskoj komori od  $8,50 \cdot 10^{-8}$  mbar. Uzimali su se alikvoti od 100 mg, a protok plinova namješten je otvaranjem ventila na oznaku 300. Toplinska analiza je metoda karakterizacije sastava površine supstrata. Uzorci su podvrgnuti programiranoj temperaturnoj izloženosti, a podaci se prikazuju kao funkcija temperature. Pomoću ove vrste analize može se proučavati kinetika adsorpcije disocijacijom adsorbiranih plinova na površini. Grijanjem uzorka, koji se nalazi u vakuumskoj komori, dolazi do desorpcije plinova koji onda ulaze u maseni spektrometar u kojem se analiziraju. [29]

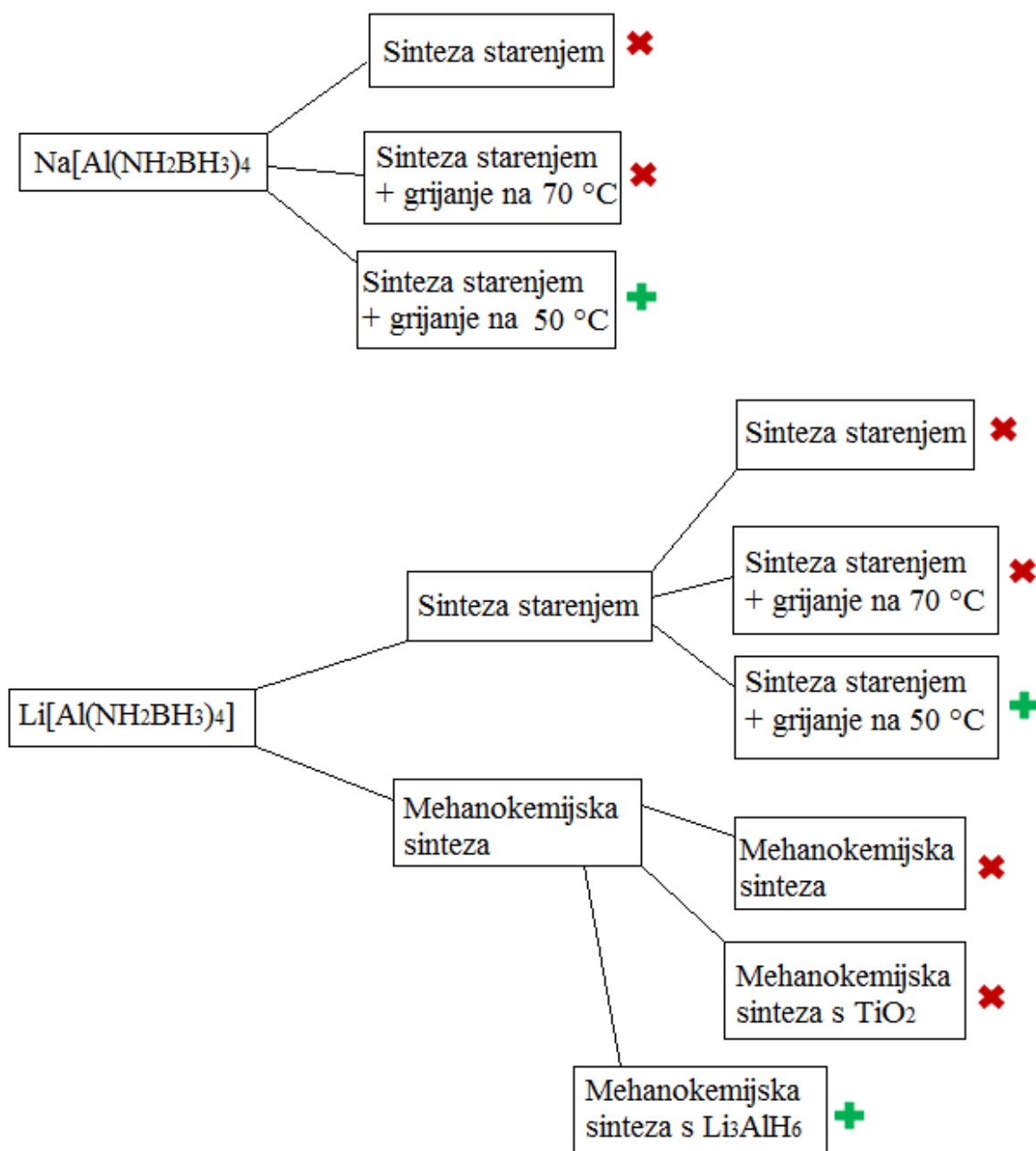
Korišten je i DSC-TG (diferencijalna pretražna kalorimetrija-termogravimetrija) Perkin Elmer STA 6000. Mjerenja su rađena u struji dušika u temperaturnom rasponu od  $50\text{ °C}$  do  $300\text{ °C}$  s brzinom zagrijavanja od  $5\text{ °C/min}$ . Prahovi su stavljeni u lončić od  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (aluminijev oksid). Za svaki korišteni lončić snimljeno je mjerenje s praznim lončićem za prethodno navedene uvjete. Diferencijalni kalorimetar otkriva promjene u temperaturi i toplinskom toku tijekom toplinskih prijelaza materijala postavljanjem uzorka u peć programiranu tako da temperatura raste, pada ili je konstantna. [30] Termogravimetrijski analizator otkriva promjene mase uzoraka pri različitim temperaturama i vremenima. [31]



Slika 14. Prikaz TPD-MS instrumenta

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

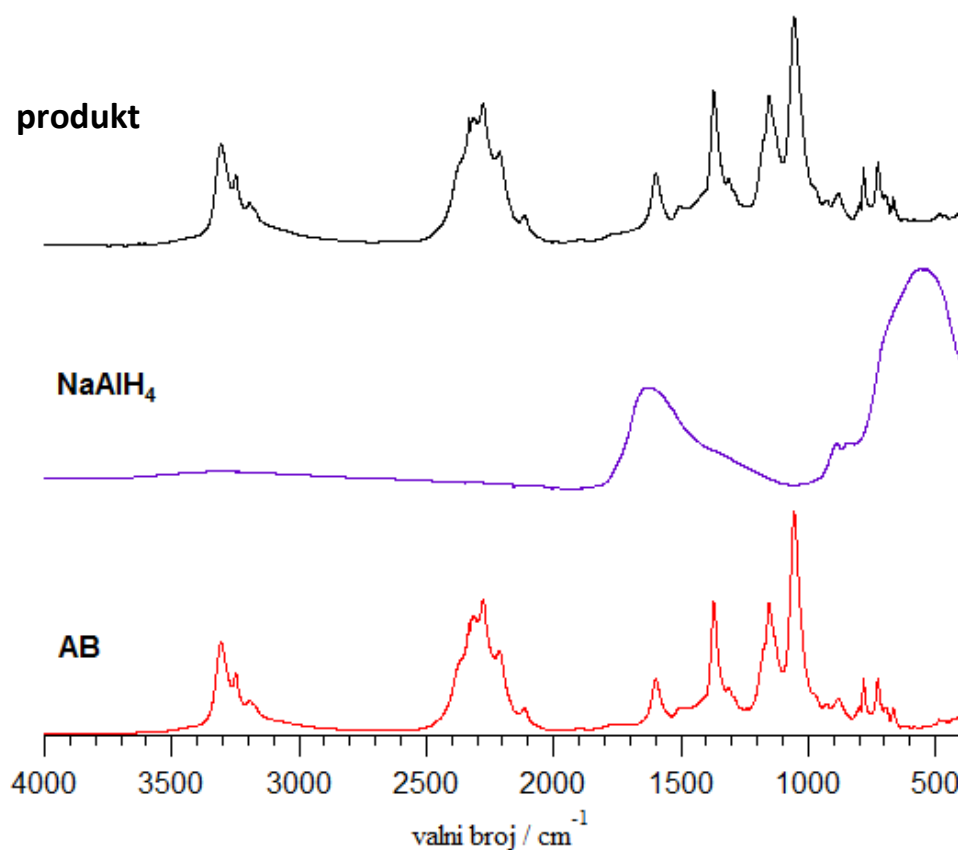
Shema prikazana na slici 15. daje sažeti uvid u sinteze provedene u ovom diplomskom radu. Na vrhu su dana dva željena produkta te postupci njihove sinteze kod kojih su crvenim križićem označeni postupci koji nisu dali zadovoljavajuće rezultate dok su zelenim znakom plus označeni uspješni postupci.



Slika 15. Shema sinteza provedenih u radu

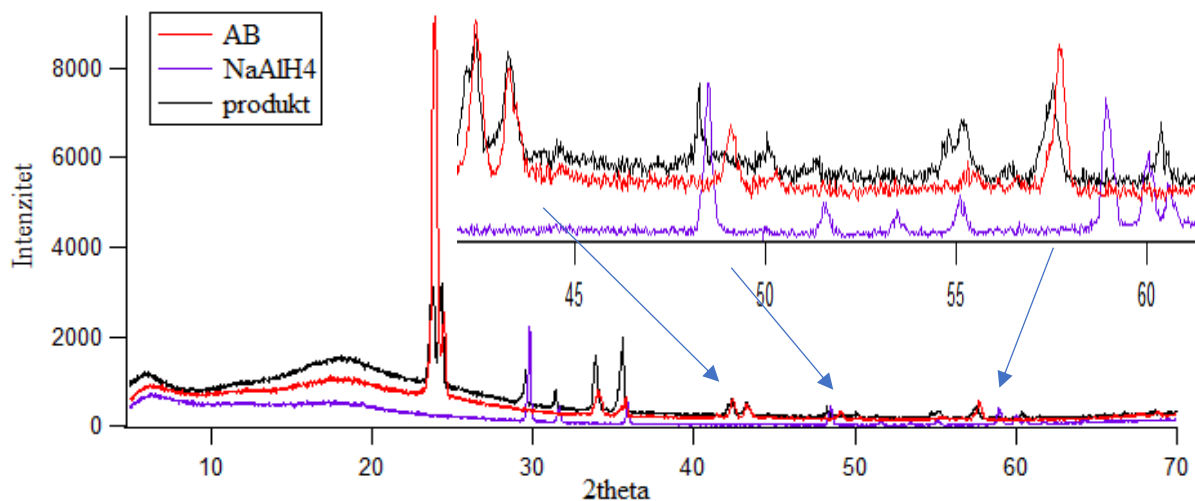
## 1.) Sinteza $\text{Na}[\text{Al}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4]$ starenjem

Gotovo svakodnevno snimljeni su IR spektri metodom prigušene totalne refleksije (ATR, prema engl. *attenuated total reflectance*), kao i difrakcije rendgenskog zračenja na prahu (engl. *powder X-ray powder diffraction* dalje u tekstu PXRD), kako bi se pratio napredak reakcije. Nakon 6 dana primjećen je neznatan pomak u reakciji. (Slika 16.)



Slika 16. IR spektri  $\text{NaAlH}_4$ , AB i produkta nakon 6 dana starenja reakcijske smjese

Iz priloženih IR spektara vidi se da produkt ima gotovo isti spektar kao i AB. Popis signala reaktanata i produkata naveden je u tablici 2.



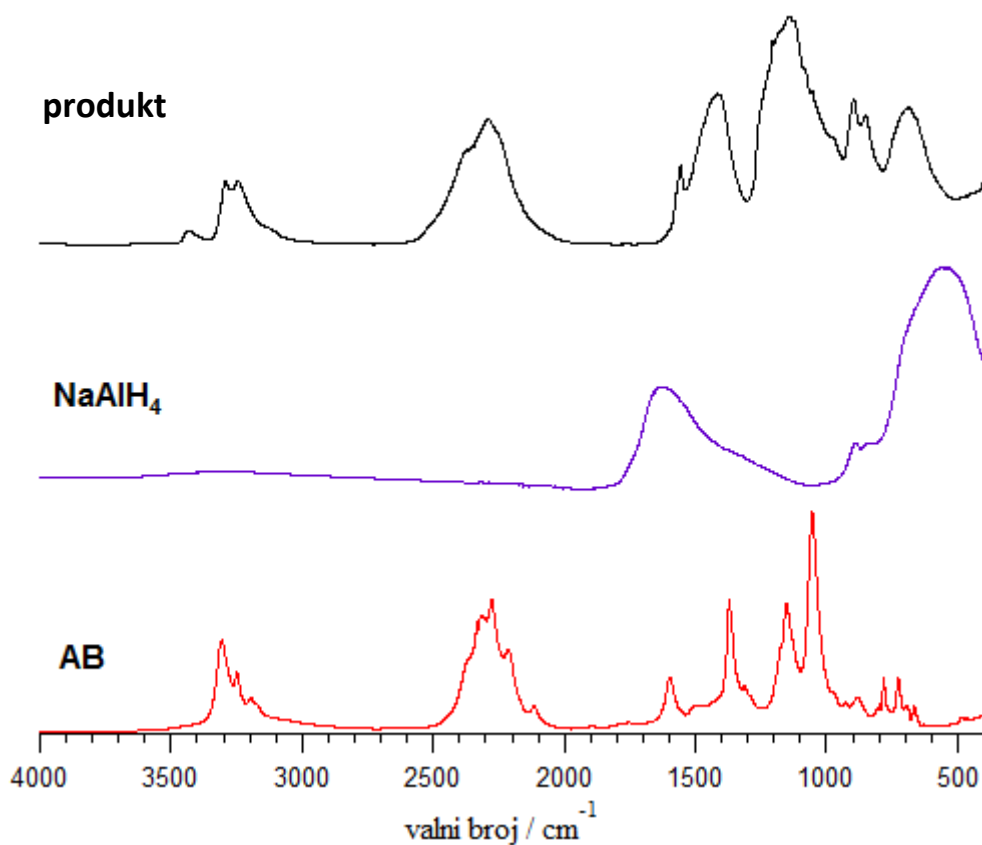
Slika 17. PXRD difraktogrami  $\text{NaAlH}_4$ , AB i produkta nakon 6 dana starenja

Iz PXRD difraktograma (Slika 17.) vidi se da su linije koje odgovaraju AB smanjene kod produkta u odnosu na AB, ali se i dalje svi signali poklapaju. Linije koje odgovaraju  $\text{NaAlH}_4$  smanjene su kod produkta u odnosu na reaktant. Jedine promjene su vidljive između  $30^\circ$  i  $40^\circ$  gdje su linije koje pripadaju produktu oštrije i jačeg intenziteta u odnosu na AB, na  $55^\circ$  gdje je došlo do proširenja linija u odnosu na oba reaktanta što bi moglo značiti da su se dvije linije koje odgovaraju reaktantima spojile kod produkta. Također je vidljivo da se linija od  $\text{NaAlH}_4$  na  $59^\circ$  kod produkta više uopće ne vidi, a da su se dvije linije vidljive kod  $\text{NaAlH}_4$  na  $60^\circ$  kod reaktanta spojile u jednu. Iz toga se može pretpostaviti da reakcija započinje, ali s obzirom na reakcijsko vrijeme sinteze, utvrđeno je da napredak nije zadovoljavajuće brz. Zato je reakcijska smjesa zagrijana u reakcijskoj posudi.

Tablica 2. Popis vrpci i vibracija za IR spektar prikazan na slici 16. [17, 32]

AB	NaAlH <sub>4</sub>	Produkt starenja	Literatura AB	Literatura NaAlH <sub>4</sub>	Asignacija AB	Asignacija NaAlH <sub>4</sub>
728	580	728	/	730	/	$\delta(\text{AlH})$
782	891	782	787	900	$\nu(\text{BN})$	$\delta(\text{AlH})$
1056	/	1056	1026	/	$\rho(\text{NBH})$	/
1157	/	1157	1175	/	$\delta(\text{BH}_3)$	/
1372	/	1374	/	/	/	/
1600	1640	1600	1600	1680	$\delta(\text{NH}_3)$	$\nu(\text{AlH})$
2116	/	2115	/	/	/	/
2212	/	2210	/	/	/	/
2278	/	2278	2285	/	$\nu(\text{BH})$	/
2318	/	2316	2316	/	$\nu(\text{BN})$	/
3195	/	3195	/	/	/	/
3250	/	3248	3183	/	$\nu(\text{NH})$	/
3307	/	3310	3309	/	$\nu(\text{NH})$	/

Prilikom otvaranja reakcijske posude u *glove box*-u primijećeno je da unutar nje više nije fini prah, te da se volumen povećao, što znači da je došlo do raspada produkta, što je potvrđeno snimanjem IR spektra (Slika 18.).



Slika 18. IR spektri NaAlH<sub>4</sub>, AB i raspadnutog produkta

Iz snimljenog IR spektra vidljivo je da se, za razliku do prethodnog spektra, vrpce produkta ne podudaraju s vrpcoma reaktanta. Iz ovog spektra može se pretpostaviti da se produkt raspao na amorfnu smjesu. Usporedba vrpce raspadnutog produkta i potencijalnih nusprodukata dana je u tablici 3. Vrpce između 3200 i 3300 cm<sup>-1</sup> odgovaraju vrpcoma AB što predstavlja vibracije N-H rastezanja.

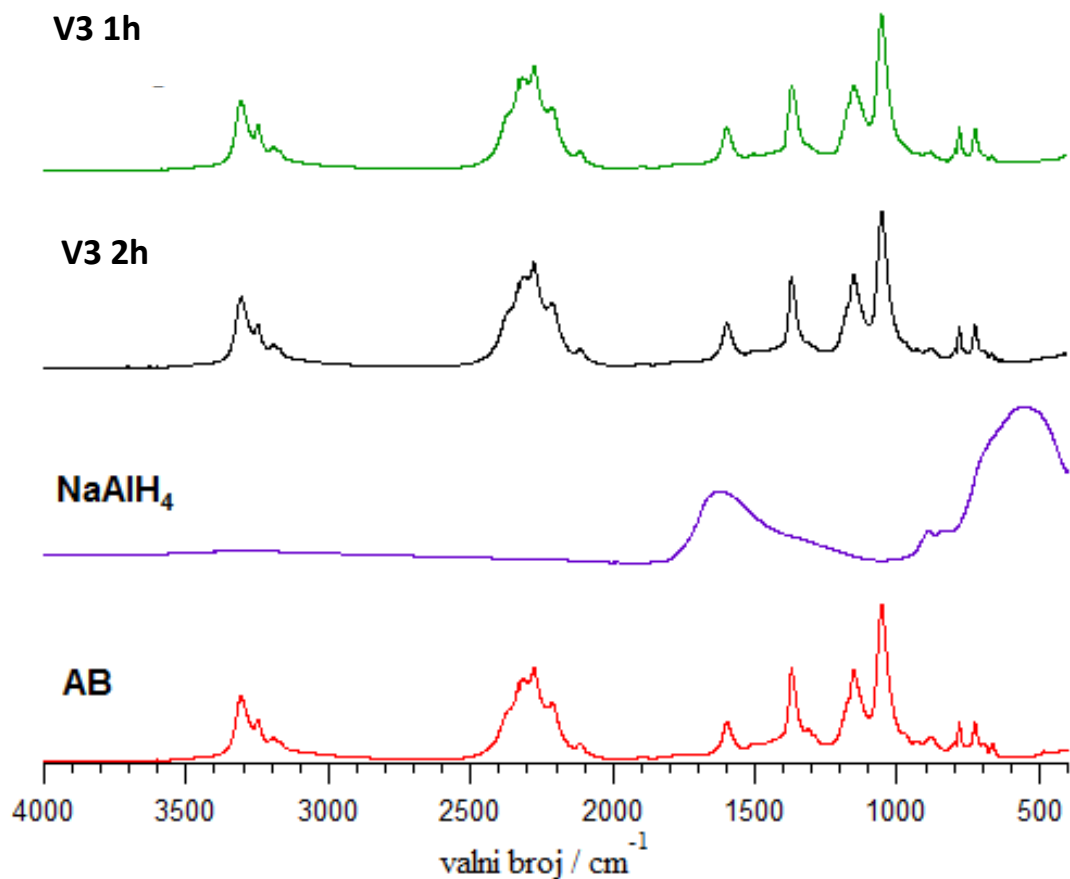
Tablica 3. Popis vrpce i vibracija za IR spektar prikazan na Slika 18. [17, 32]

<b>Produkt</b>	<b>Literatura NaBH<sub>4</sub></b>	<b>Literatura Al(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b>	<b>Literatura PIB</b>	<b>Asignacija NaBH<sub>4</sub></b>	<b>Asignacija Al(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b>	<b>Asignacija PIB</b>
687	/	605	820	/	$\nu(\text{AlB})$	$\delta(\text{BH})$
850	/	/	850	/	/	$\delta(\text{BH})$
894	/	/	/	/	/	/
1120	/	1113	/	/	$\delta(\text{BH}_2)$	/
1210	/	/	/	/	/	/
1419	1400	1425	1445	/	$\nu(\text{AlH})$	$\delta(\text{NH})$
1557	/	1565	1662	/	$\nu(\text{AlH})$	$\delta(\text{NH})$
2292	2284	/	2290	$\nu(\text{BH})$	/	$\nu(\text{BH})$
2383	2416	/	/	$\nu(\text{BH})$	/	/
3245	/	/	/	/	/	/
3293	/	/	3300	/	/	$\nu(\text{NH})$

Iz tablice 3. je vidljivo da su neki od produkata nastali raspadom produkta NaBH<sub>4</sub> i Al(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, te kako je navedeno u općem dijelu PIB kao produkt dekompozicije AB. Uspoređujući s radom navedenim u literaturi [25] vrpce produkta bi se većinski trebale podudarati s vrpcama AB, stoga je ovim mjerenjima dokazano da je došlo do raspada smjese.

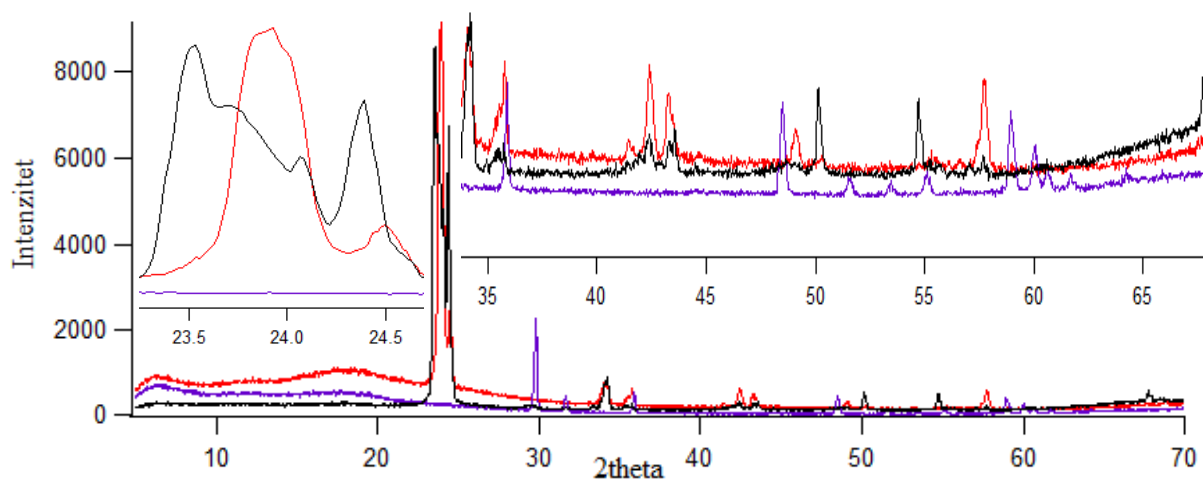
Nova smjesa reaktanata u istim molarnim omjerima grijana je na 50 °C tokom 1 h. Na temelju IR spektra (Slika 19.) i PXRD difraktograma (Slika 20.) utvrđeno je da reakcija nije završila. Stoga je ista smjesa ostavljena dodatnih 1 h na 50 °C.





Slika 19. IR spektri NaAlH<sub>4</sub>, AB, produkt nakon 1h (V3 1h), produkt nakon 2h (V3 2h)

Za produkte V3 1h i V3 2h vidljive su vrpce koje odgovaraju vibracijama B-H veza (deformacije  $\delta(\text{BH})$  u području  $1100\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$  i istezanja  $\nu(\text{BH})$  u području  $2340\text{-}2420\text{ cm}^{-1}$ ), N-H veza (deformacije  $\delta(\text{NH})$   $1500\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$  i istezanja  $\nu(\text{NH})$  u području  $3200\text{-}3430\text{ cm}^{-1}$ ) i istezanja koordinacijske veze  $\nu(\text{BN})$  ( $\tilde{\nu} = 780\text{ cm}^{-1}$ ). Vrpce AB nalaze se na istim valnim brojevima. Razlika kompozita u odnosu na AB bi se trebala vidjeti na području od  $650\text{-}675\text{ cm}^{-1}$  gdje se, kako je utvrđeno u radu navedenom u literaturi [25], nalazi signal karakterističan za Na[Al(NH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]. To je vrpca koja pripada Al-N vezi. Ovdje se ta vrpca ne vidi. Ostale razlike vidljive su između  $1280$  i  $1320\text{ cm}^{-1}$ . Popis ostalih vrpca produkta i reaktanata nalazi se u tablici 2.

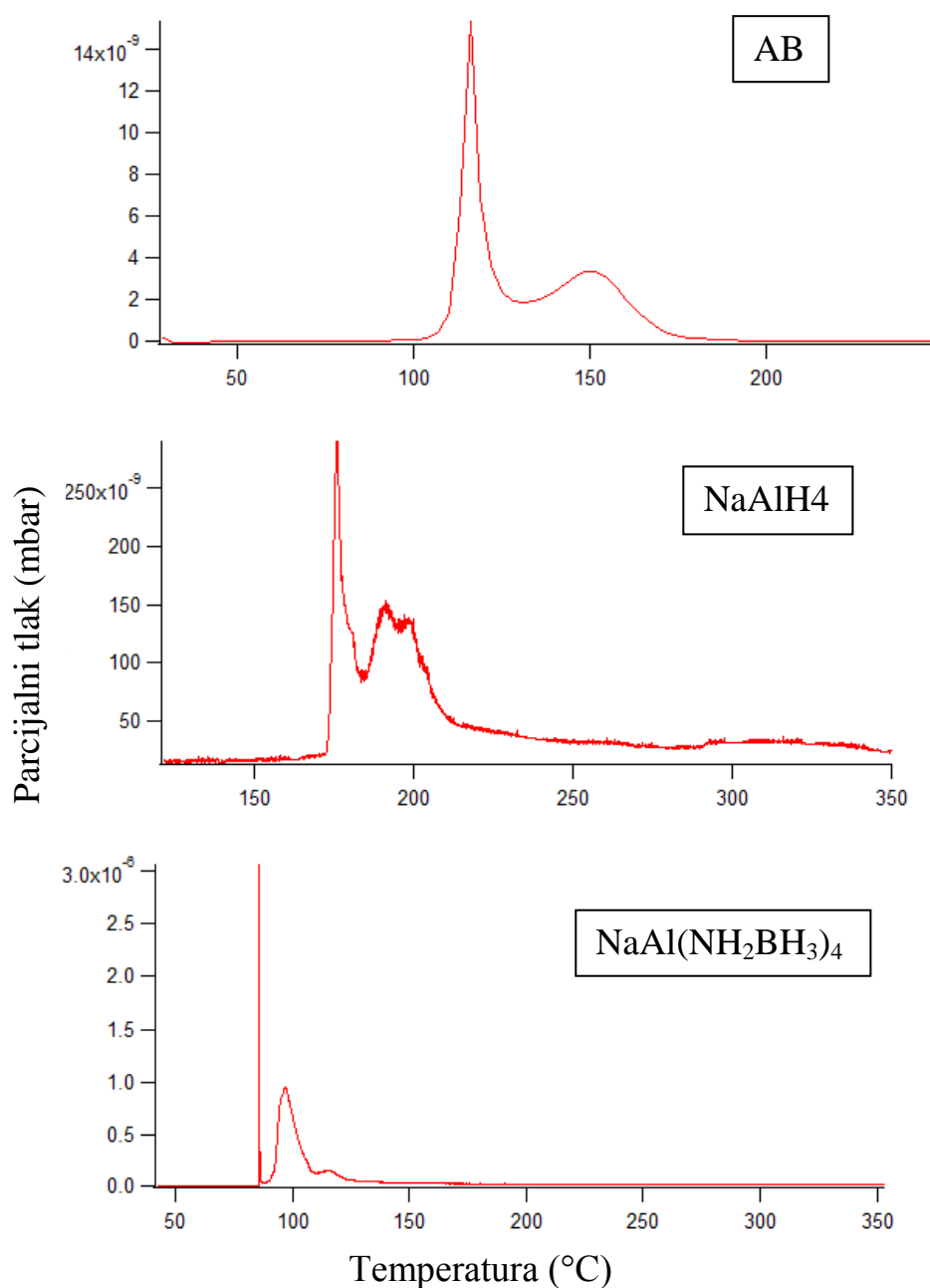


Slika 20. XRD difraktogram  $\text{NaAlH}_4$ -ljubičasto, AB-crveno i  $\text{NaAl}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4$  (V3 2 h) crno. Iz difraktograma se vidi da se linije između  $23^\circ$  i  $25^\circ$  razlikuju za produkt i AB. Vidljivo je i da je naizraženija linija od  $\text{NaAlH}_4$  kod produkta u potpunosti nestala. Isto vrijedi i za linije na  $47^\circ$ , linije između  $50^\circ$  i  $55^\circ$ , te linije između  $57^\circ$  i  $63^\circ$ . Također su nastale nove linije produkta na  $50^\circ$ , na  $54^\circ$  i na  $67^\circ$ . Sve ostale linije koje se podudaraju za produkt i reaktante su jako smanjene. Na temelju toga može se pretpostaviti da je nastao produkt  $\text{NaAl}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4$ . S obzirom na dobivene rezultate karakterizacije produkta provedeno je i mjerenje na TPD-MS-u (Slika 21.).

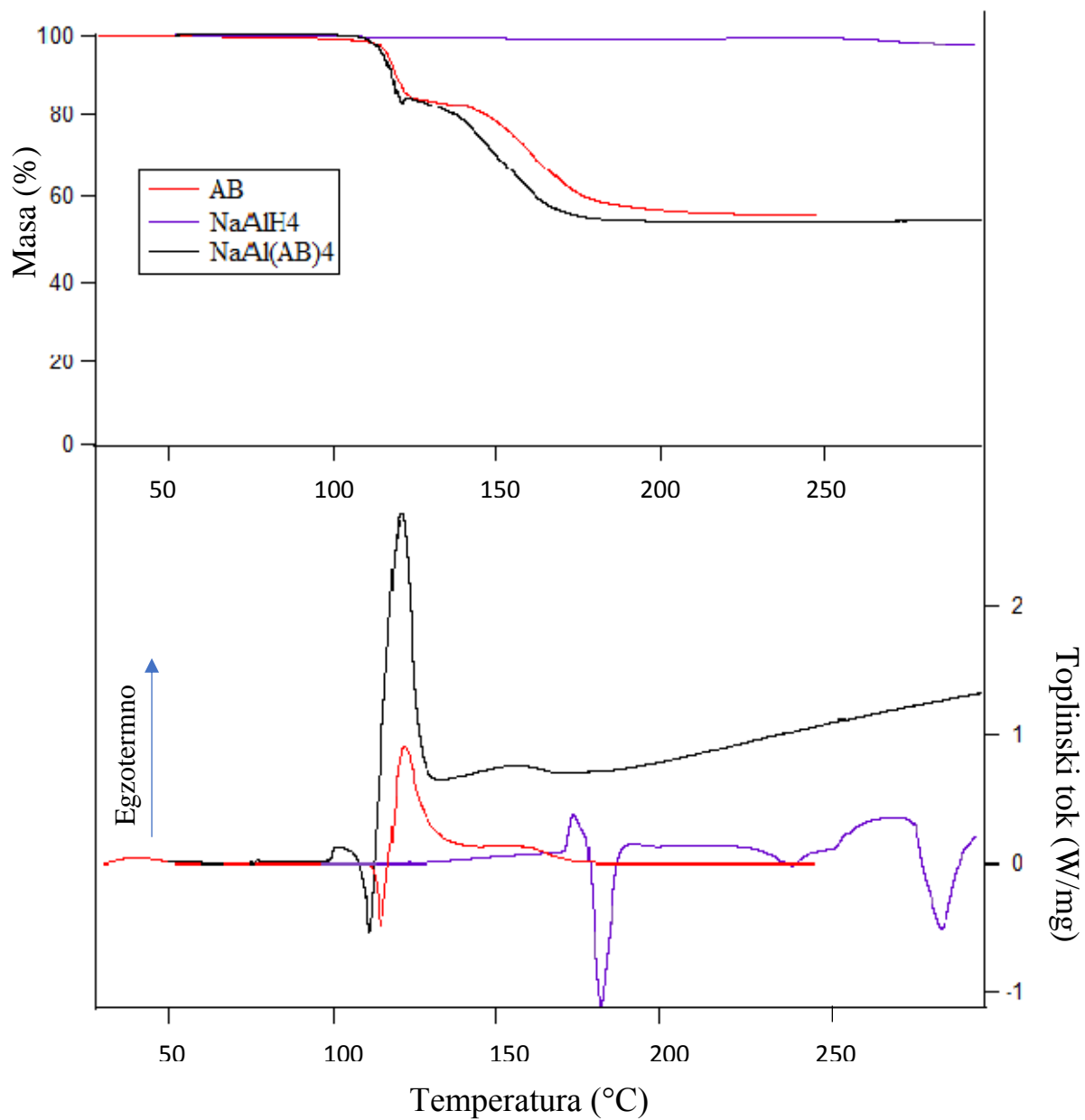
Iz TPD-MS-a vidljivo je da se desorpcija vodika kod  $\text{NaAlH}_4$  odvija u dva koraka na  $176^\circ\text{C}$  i  $190^\circ\text{C}$ , kod AB na  $116^\circ\text{C}$  i  $150^\circ\text{C}$ , a kod  $\text{NaAl}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4$  na  $86^\circ\text{C}$  i  $95^\circ\text{C}$ . Prema tome kombinacijom ova dva spoja dobije se produkt čija je temperatura desorpcije vodika manja od temperature desorpcije vodika reaktanata, čime je dodatno potvrđeno nastajanje produkta.

Za karakterizaciju dobivenog materijala obavljena su mjerenja i na DSC-TG-u (Slika 22.). TG za AB pokazuje gubitak mase u dva koraka koja se odvijaju na temperaturama od  $115^\circ\text{C}$  i  $150^\circ\text{C}$ , što su identične vrijednosti koje su dobivene iz TPD-MS-a. Iz DSC signala vidljivo je da su oba koraka dehidrogenacije egzotermna, ali je prvi znatno egzotermniji od drugog koraka. Također je vidljivo da egzotermnoj reakciji otpuštanja vodika prethodi endotermni dio koji odgovara taljenju praha AB. Za  $\text{NaAlH}_4$  dva koraka gubitka mase slabo se vide. Korak na  $245^\circ\text{C}$  se vidi, ali prvi korak se ne može razaznati. Uvećavanjem skale može se pretpostaviti da se prvi korak odvio na  $178^\circ\text{C}$ . Iz DSC signala vidljivo je da su obje reakcije dehidrogenacije endotermne, prva više nego druga. Oba endotermna dijela reakcije prethodi slabi egzotermni dio za koji nije sigurno što predstavlja. Za produkt su veoma izražena dva koraka otpuštanja mase, koja nalikuju na AB. Prvi korak se odvija na  $111^\circ\text{C}$ , a drugi korak se

odvija 121 °C. Ovdje se za drugi korak vidi devijacija u gubitku mase kojoj je uzrok „jet“ efekt koji se javlja pri vrlo intenzivnim otpuštanjima plina, zbog čega on potiskuje lađicu vage TG-a i onda se uočava lažni porast mase. Uspoređujući ovo s radom u literaturi navedenim kao [25] ovaj efekt je objašnjen kao pjenjenje/dekompozicija AB koji nije izreagirao. Iz DSC signala vidi se je prvi korak dehidrogenacije jako egzotermna reakcija, a drugi korak dehidrogenacije je slabo egzotermna reakcija. Prvoj reakciji dehidrogenacije prethodi endotermni dio signala koji predstavlja taljenje produkta. Nakon drugog koraka vidljiv je pomak bazne linije što može biti zbog promjene toplinskog kapaciteta.



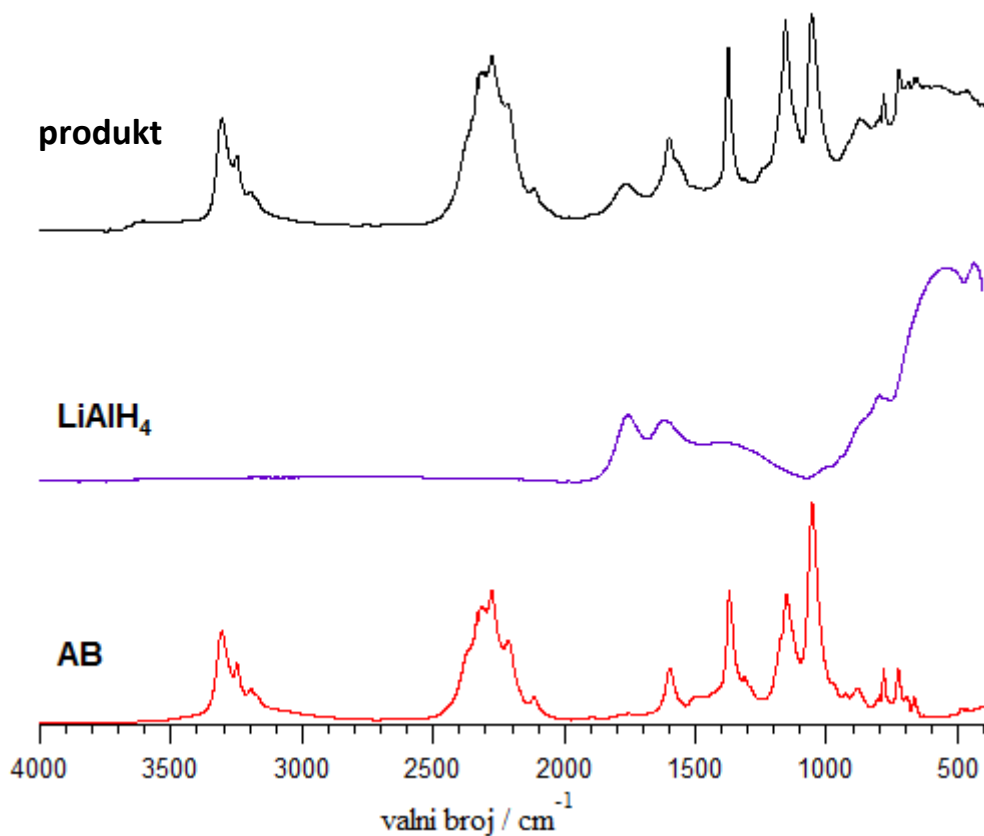
Slika 21. TPD-MS spektar s prikazom parcijalnog tlaka H<sub>2</sub>



Slika 22. DSC-TG AB, NaAlH<sub>4</sub> i Na[Al(NH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]

## 2.) Sinteza Li[Al(NH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] starenjem

Nakon 6 dana sinteze starenjem snimljeni su IR spektri i PXRD difraktogrami reaktanata i produkata.

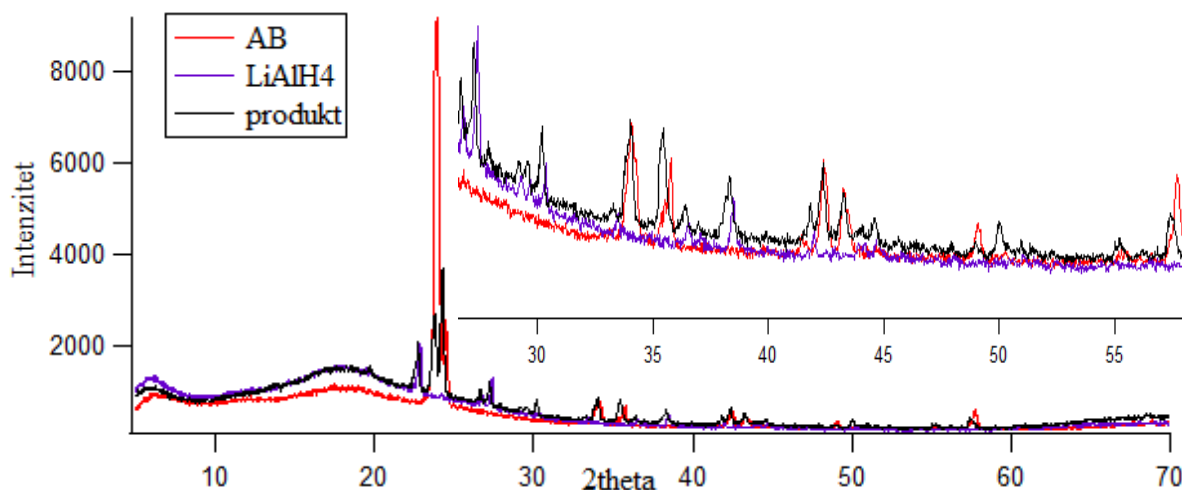


Slika 23. IR spektar AB, LiAlH<sub>4</sub> i produkta nakon 6 dana starenja

Iz IR spektra (Slika 23.) vidljivo je da su gotovo sve vrpce produkta podudaraju s vrpcoma reaktanata. Popis vrpce dan je u tablici 4. Promjene vrpce produkta u odnosu na reaktante vidljive su između 650 i 900  $\text{cm}^{-1}$  i između 1220 i 1320  $\text{cm}^{-1}$ . Iz tablice je vidljivo da se sve ostale vrpce većinski podudaraju s vrpcoma reaktanata.

Tablica 4. Popis vrpci i vibracija za IR spektar prikazan na slici 23. [17, 32]

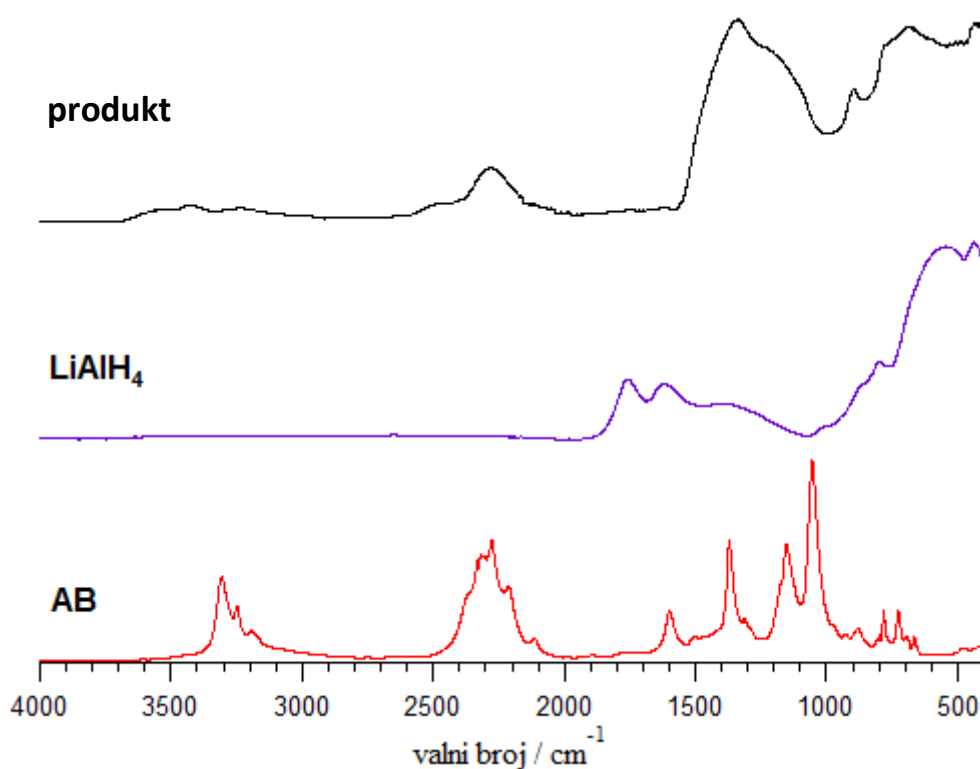
AB	LiAlH <sub>4</sub>	produkt	Literatura AB	Literatura LiAlH <sub>4</sub>	Asignacija AB	Asignacija LiAlH <sub>4</sub>
728	438	726	/	715	/	$\delta(\text{AlH})$
782	550	782	787	769	$\nu(\text{BN})$	$\delta(\text{AlH})$
1056	800	1057	1026	811	$\rho(\text{NBH})$	$\delta(\text{AlH})$
1157	870	1156	1175	885	$\delta(\text{BH}_3)$	$\delta(\text{AlH})$
1372	1385	1375	/	/	/	/
1600	1622	1602	1600	1642	$\delta(\text{NH}_3)$	$\nu(\text{AlH})$
/	1757	1766	/	1779	/	$\nu(\text{AlH})$
2116	/	2115	/	/	/	/
2212	/	2215	/	/	/	/
2278	/	2276	2285	/	$\nu(\text{BH})$	/
2318	/	2317	2316	/	$\nu(\text{BN})$	/
3195	/	3196	/	/	/	/
3250	/	3250	3183	/	$\nu(\text{NH})$	/
3307	/	3307	3309	/	$\nu(\text{NH})$	/



Slika 24. PXRD difraktogrami AB, LiAlH<sub>4</sub> i produkta

Iz PXRD difraktograma (Slika 24.) vidljivo je da se difrakcijske linije produkta i reaktanata podudaraju. Intenziteti linija produkta u odnosu na reaktante su blago smanjeni što ukazuje na početak reakcije. Međutim, kao i u slučaju NaAl(NH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> to je premalen pomak za dano

vremensko razdoblje od 6 dana. Stoga je smjesa zagrijana na 70 °C tokom 24 h. Nakon zagrijavanja ponovno su snimljeni IR spektri (Slika 25.) i PXRD difraktogrami (Slika 26.).



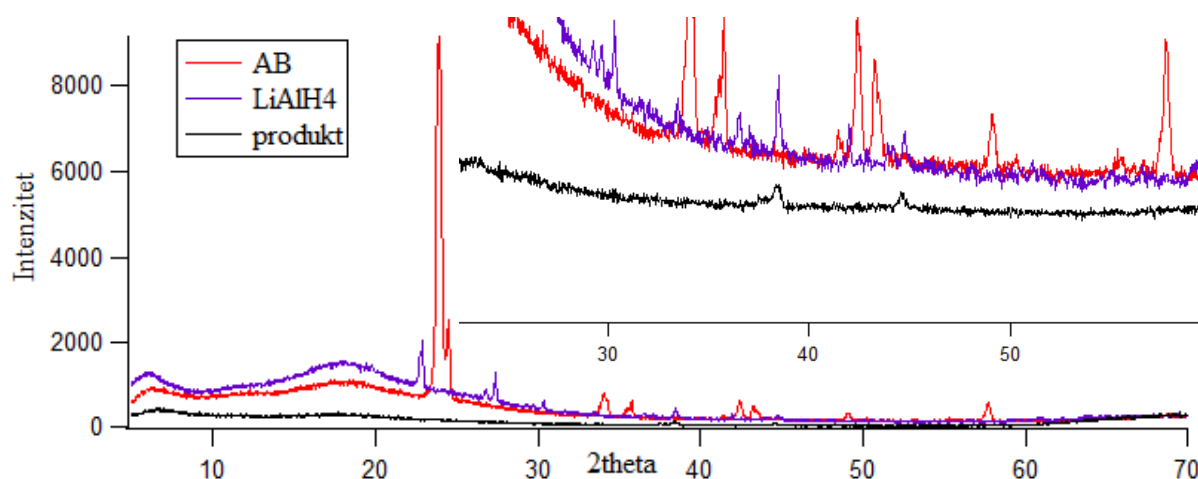
Slika 25. IR spektar AB, LiAlH<sub>4</sub> i raspadnutog produkta

Nakon tako provedene reakcije, produkt nije bio praškast. Smjesa je nalikovala na pepeo te je odmah zaključeno da je tokom reakcije došlo do raspada produkta. Iz IR spektra vidljivo je da je vrpca dobivenog produkta u području između 1000 i 1500 cm<sup>-1</sup> niz širokih i međusobno preklopljenih vrpca, koje pokazuju da je produkt nekakva amorfna smjesa. Popis vrpca raspadnutog produkta i potencijalno nastalih spojeva dan je u tablici 5. Iz tablice je vidljivo da je raspadom produkta nastao LiBH<sub>4</sub> i PIB.

Tablica 5. Popis vrpci i vibracija za IR spektar prikazan na slici 25. [17, 32]

Produkt	Literatura LiBH <sub>4</sub>	Literatura PIB	Asignacija LiBH <sub>4</sub>	Asignacija PIB
685	/	/	/	/
776	/	820	/	$\delta(\text{BH})$
899	/	850	/	$\delta(\text{BH})$
1191	1246	/	$\delta(\text{BH})$	/
1349	1307	1445	$\delta(\text{BH})$	$\delta(\text{NH})$
2277	2270	2290	$\nu(\text{BH})$	$\nu(\text{BH})$

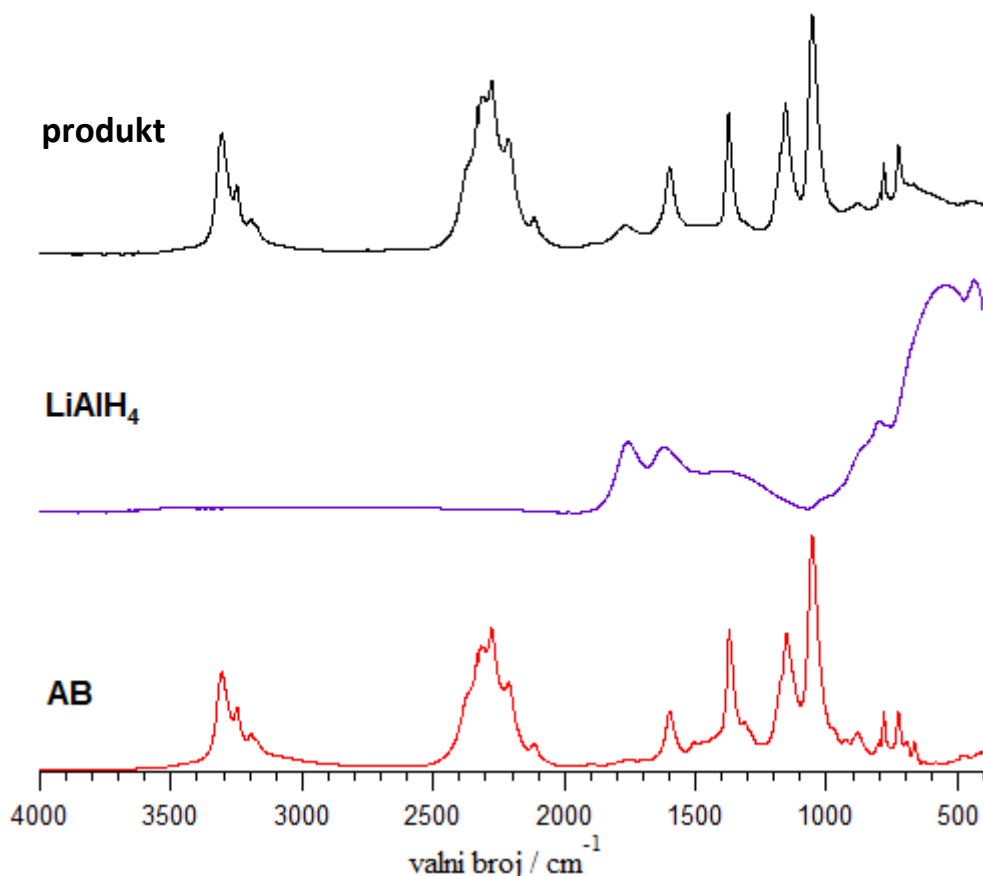
Usporedbom s radom u literaturi navedenim kao [24] zaključeno je da signali produkta i AB se trebaju podudarati, s minimalnim razlikama.



Slika 26. PXRD difraktogrami AB, LiAlH<sub>4</sub> i raspadnutog produkta

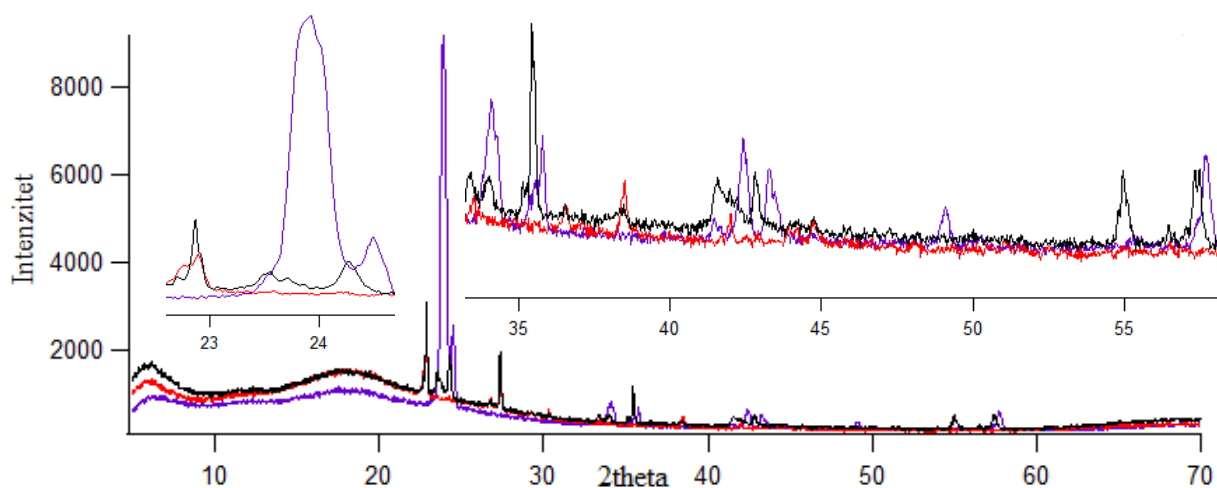
PXRD pokazuje jako široke vrpce sa samo par linija slabog intenziteta koje se nalaze na 25°, 39° i 45°. Iz difraktograma vidimo da kao i IR navodi na nastanak amorfne smjese. Na temelju takvih rezultata zaključeno je da je temperatura od 70 °C uzrokovala raspad te reakcijske smjese. Iz tog razloga sinteza je pokušana ponovo s istim molarnim omjerima prahova. Ta sinteza trajala je 5 puta po 1 h, što je duže nego što je trebalo za smjesu s natrijem. Također je snimljen IR spektar i PXRD difraktogram dobivenog produkta.





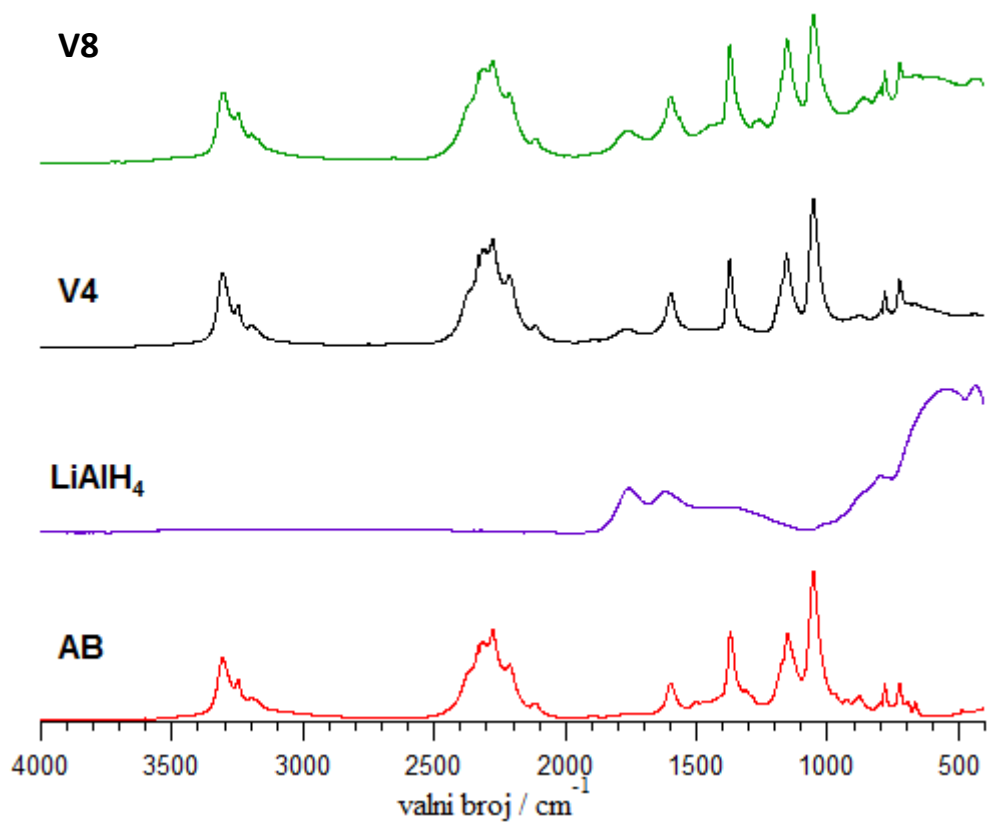
Slika 27. IR spektri AB, LiAlH<sub>4</sub> i produkta

Iz IR spektra (Slika 27.) vide se promjene vrpce produkta u odnosu na reaktante u području između 860 i 940 cm<sup>-1</sup>, između 1280 i 1330 cm<sup>-1</sup> i između 1500 i 1560 cm<sup>-1</sup>. Neke vrpce su potpuno nestale, a neke su blago smanjene. To ukazuje na napredak reakcije. Također usporedbom s poznatim IR spektrima iz rada navedenog u literaturi kao [23] vidljivo je da se u tom radu vrpce produkta gotovo kompletno podudaraju sa vrpcama AB. Razlike su vidljive na 750 cm<sup>-1</sup> gdje je bio očekivan nestanak dvije vrpce, a na 864 cm<sup>-1</sup> je bio očekivan nastanak jedne vrpce koja nastaje zbog torzije LiAl-H veze. Bilo je očekivano i da se jedna vrpca na 1625 cm<sup>-1</sup> podijeli na dvije koje predstavljaju torziju N-H veze. Nažalost, niti jedna od tih promjena ovdje nije vidljiva. Razlika koja je vidljiva je na 1380 cm<sup>-1</sup> gdje je signal postao izraženiji što odgovara kombinaciji  $\nu(\text{BN})$  i  $\nu(\text{AlN})$  rastezanja.



Slika 28. PXRD difratogram AB-ljubičasto, LiAlH<sub>4</sub>-crveno i produkta-crno

Iz difraktograma (Slika 28.) vidi se da su difrakcijske linije produkta koje se podudaraju sa signalima reaktanata umanjene ili promijenjene u smislu pomaka i suženja linije. Takve promjene vidljive su najviše između 23° i 25°, 35°, između 41° i 43°, te je nastao novi signal na 55°. Na temelju tih mjerenja može se zaključiti da reakcija nije dovršena ili da se radi o reakciji sa slabim iskorištenjem. S obzirom na to da je do sada za sinteze bio korišten AB čistoće 97 % (V4), koji je pretežno granulast, a ne praškast, zbog svoje masne konzistencije nalik vosku, odlučeno je ponovno probati sintezu starenjem koristeći AB manje čistoće (90 %) (V8). Razlog tomu je što se taj AB sastoji od manjih čestica, što omogućava bolji kontakt među površinama reaktanata pa time i učinkovitiju difuziju i potencijalno veće iskorištenje reakcije.



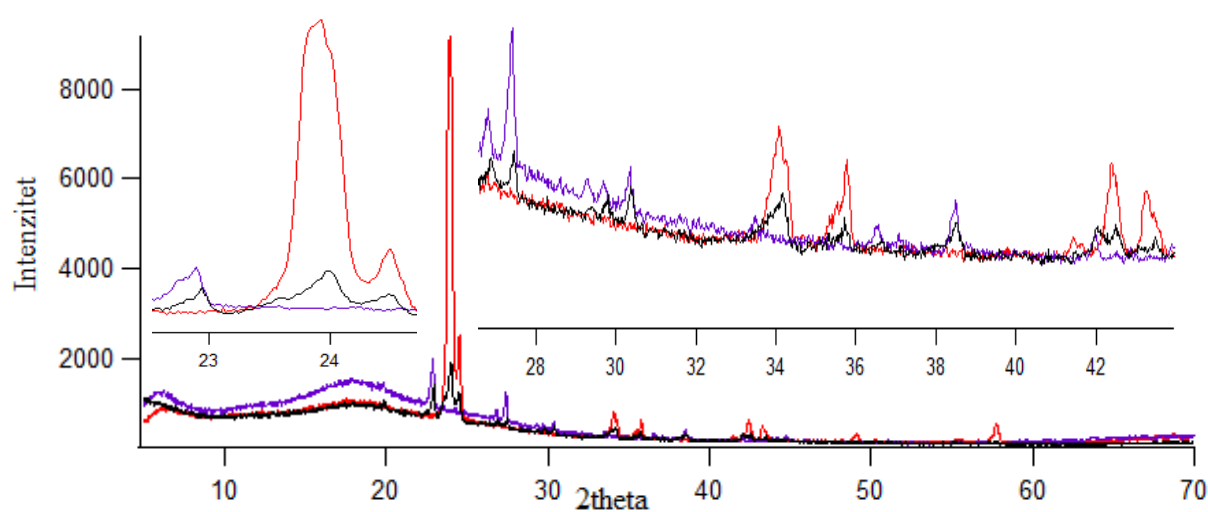
Slika 29. IR spektar AB,  $\text{LiAlH}_4$  i produkta

Iz IR spektra (Slika 29.) vidi se da se vrpce produkta podudaraju s vrpcama reaktanata iako su intenziteti vrpci produkta smanjeni. Popis vrpci za reaktante i produkte dobivene od AB (97 % čistoće) i AB (90 % čistoće) prikazan je u tablici 6.

Tablica 6. Popis vrpci i vibracija za IR spektar prikazan na slici 29. [17, 32]

AB	LiAlH <sub>4</sub>	Produkt 97 %	Produkt 90 %	Literatura AB	Literatura LiAlH <sub>4</sub>	Asignacija AB	Asignacija LiAlH <sub>4</sub>
728	438	726	725	/	715	/	$\delta(\text{AlH})$
782	550	782	782	787	769	$\nu(\text{BN})$	$\delta(\text{AlH})$
1056	800	1057	1055	1026	811	$\rho(\text{NBH})$	$\delta(\text{AlH})$
1157	870	1156	1155	1175	885	$\delta(\text{BH}_3)$	$\delta(\text{AlH})$
1372	1385	1375	1373	/	/	/	/
1600	1622	1602	1598	1600	1642	$\delta(\text{NH}_3)$	$\nu(\text{AlH})$
/	1757	1766	1762	/	1779	/	$\nu(\text{AlH})$
2116	/	2115	2115	/	/	/	/
2212	/	2215	2213	/	/	/	/
2278	/	2276	2277	2285	/	$\nu(\text{BH})$	/
2318	/	2317	2317	2316	/	$\nu(\text{BN})$	/
3195	/	3196	3196	/	/	/	/
3250	/	3250	3248	3183	/	$\nu(\text{NH})$	/
3307	/	3307	3304	3309	/	$\nu(\text{NH})$	/

Usporedbom spektara ovih dvaju produkata vidi se da produkt V4 nema neke signale i to na  $1260\text{ cm}^{-1}$  i  $1455\text{ cm}^{-1}$ .



Slika 30. PXRD difraktogram AB-crveno, LiAlH<sub>4</sub>-ljubičasto i V8-crno

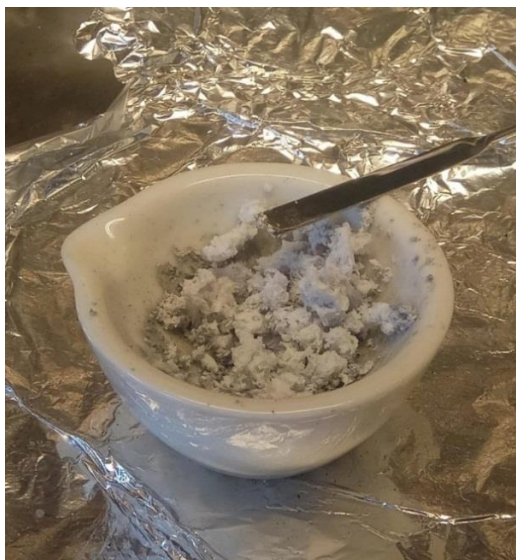
Iz difraktograma (Slika 30.) je vidljivo da se sve difrakcijske linije produkta podudaraju s linijama reaktanata, ali za razliku od produkta V4, produkt V8 nema nove linije kao što je linija V4 na  $55^\circ$ .

Sljedeći korak te sinteze bio bi pokušaj grijanja produkta V8 kao što je napravljeno s produktom V4, no to nije napravljeno u okviru ovog rada.

### 3.) Mehanokemijska sinteza $\text{Li}[\text{Al}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4]$

Mehanokemijska sinteza  $\text{Li}[\text{Al}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4]$  nije bila uspješna. Već i na temelju vizualne inspekcije produkta zaključeno je da je došlo do raspada. Produkt je bio iste pepelaste konzistencije kako je ranije bilo navedeno i iz tog razloga nisu provedene nikakve analize dobivene smjese.

S obzirom na to da je mehanička energija, koju kuglice u mlinu prenose na reakcijsku smjesu, bila prevelika, isprobana je sinteza u tarioniku, jer ta metoda osigurava znatno nižu energiju. Isti molarni omjeri sastojaka stavljeni su u tarionik i smjesa je miješana s redovitim pauzama, ali unatoč tome došlo je do raspada smjese (Slika 31.).



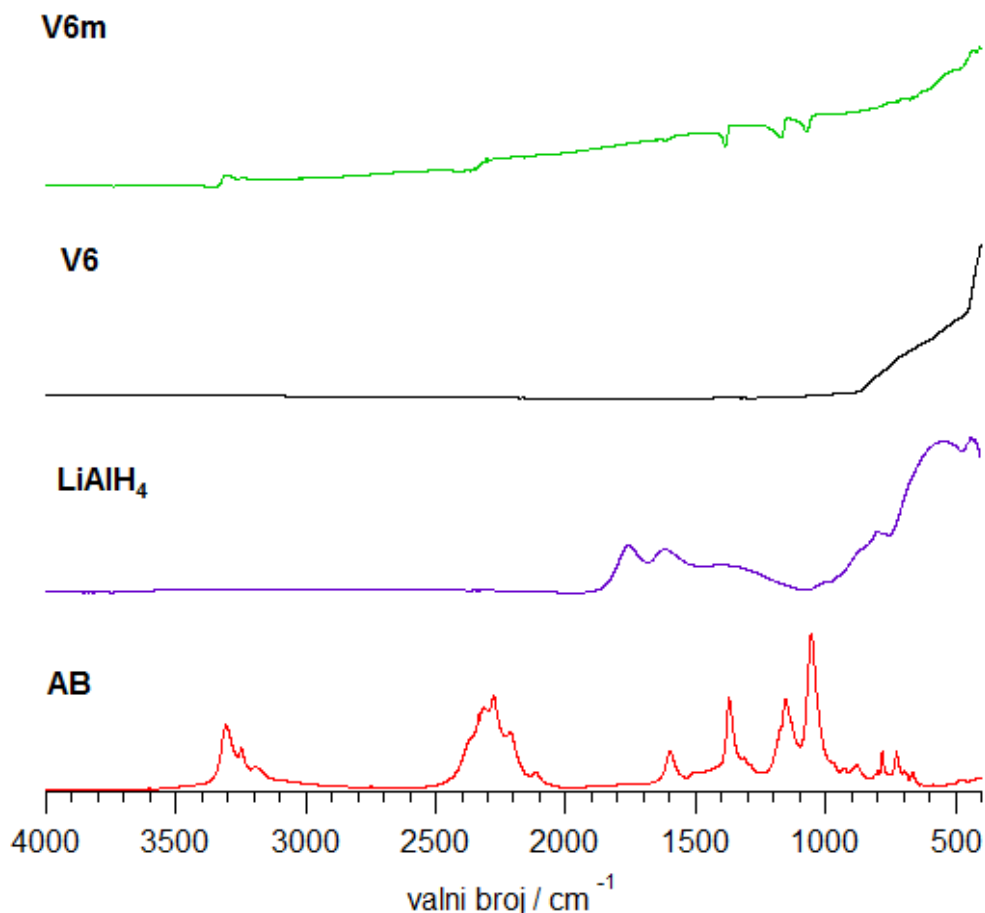
Slika 31. Prikaz raspadnutog spoja

Pri raspadu smjese došlo je do naglog otpuštanja vodika, što je bilo vidljivo kao pojava bijelog dima, pri čemu prah bubri, odnosno postaje konzistencije pepela. Takav raspad karakterističan je za AB koji se rastali i onda ispusti vodik, što uzrokuje polimerizaciju, i nastaje jako porozni, spužvasti produkt. U ovom slučaju je  $\text{LiAlH}_4$  vjerojatno dao

međuprodukt koji katalizira tu reakciju i oboji produkt sivo. Problem ove sinteze je njena egzotermna priroda, zbog čega dolazi do zagrijavanja reakcijske smjese. Zato bi reakciju trebalo provesti uz hlađenje ili kad bi se mogla mjeriti reakcijska temperatura tako da se smjesa može prestati miješati i ostaviti da se ohladi. Međutim, niti jedna od tih opcija nije bila ispitana u okviru ovog rada.

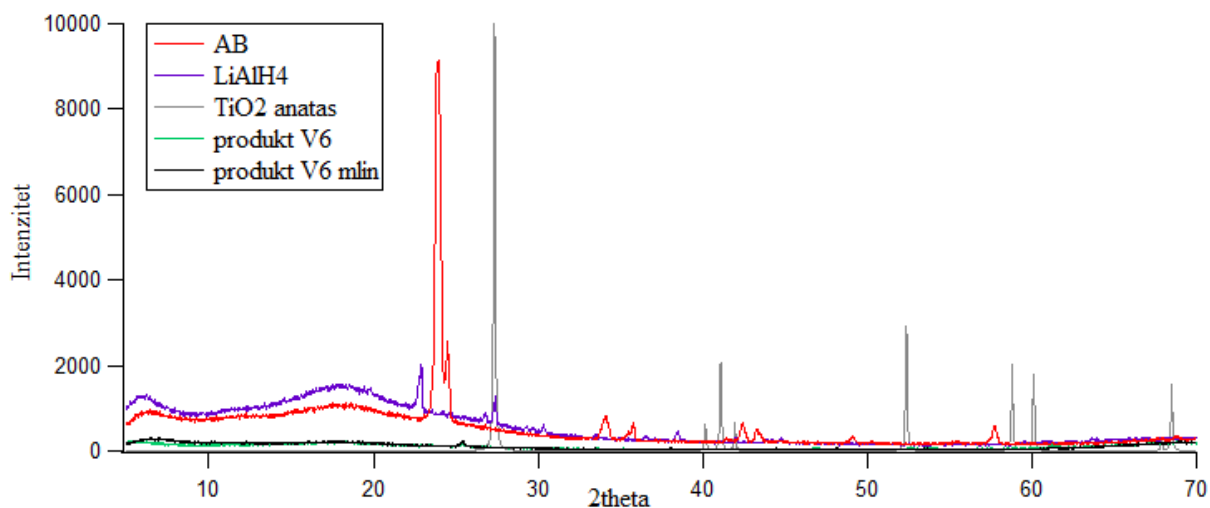
#### 4.) Mehanokemijska sinteza $\text{Li}[\text{Al}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4]$ razrijeđenjem s anatasom

Još jedna opcija je da se smjesa razrijedi s anatasom koji će onda, zbog osiguravanja udaljenosti među česticama reaktanta, ublažiti zagrijavanje cijele smjese. Prvo je sinteza pokušana u tarioniku. Smjese s molarnim omjerima anatasa i reakcijske smjese 1:1 i 5:1 miješane su neko vrijeme u tarioniku. S obzirom na to da nije uočen raspad smjese, reakcije su provedene u mlinu. Snimljeni su IR spektri prije i poslije mehanokemijske sinteze u mlinu. Produkt koji je dobiven iz smjese s molarnim omjerom  $\text{TiO}_2$  i reakcijske smjese 5:1 nazvan je V6, a nakon što je taj produkt bio u mlinu nazvan je V6m. Produkt koji je dobiven iz smjese s molarnim omjerom  $\text{TiO}_2$  i reakcijske smjese 1:1 nazvan je V7, a nakon što je bio u mlinu nazvan je V7m.



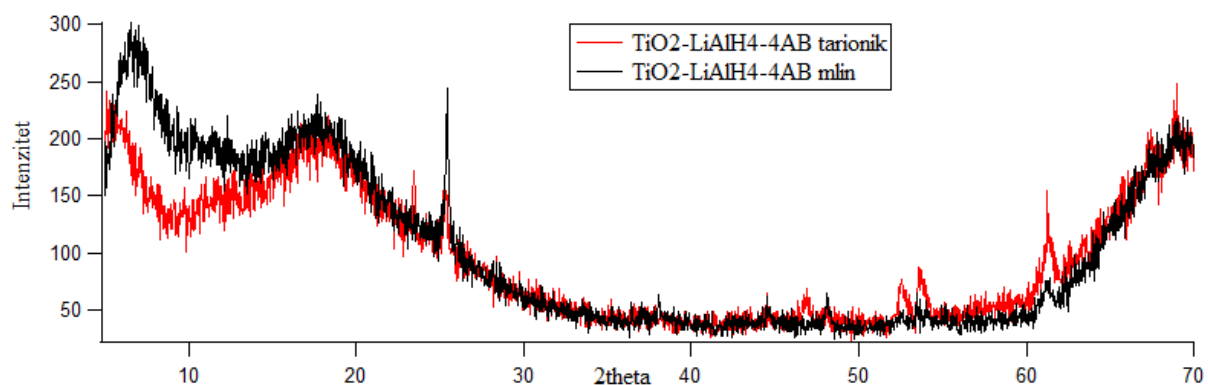
Slika 32. IR spektri AB, LiAlH<sub>4</sub> i produkata V6 i V6m

Iz ovih IR spektara (Slika 32.) može se vidjeti da produkt V6m pokazuje Christiansenov efekt gdje se povećava propusnost praha na valnim brojevima na kojima su indeksi loma uzorka i matrice jednaki. Taj efekt vidljiv je na 1055  $\text{cm}^{-1}$ , 1154  $\text{cm}^{-1}$ , 1372  $\text{cm}^{-1}$  i 2315  $\text{cm}^{-1}$ . Disperzijska krivulja praha presjeca krivulju matrice, te sustav postaje optički homogen i zato ima veću sposobnost prenošenja elektromagnetskog zračenja. [33] IR spektar spoja V6 pokazuje veoma slabe i teško vidljive vrpce.



Slika 33. PXRD difraktogram AB, LiAlH<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub> i produkata V6 i V6m

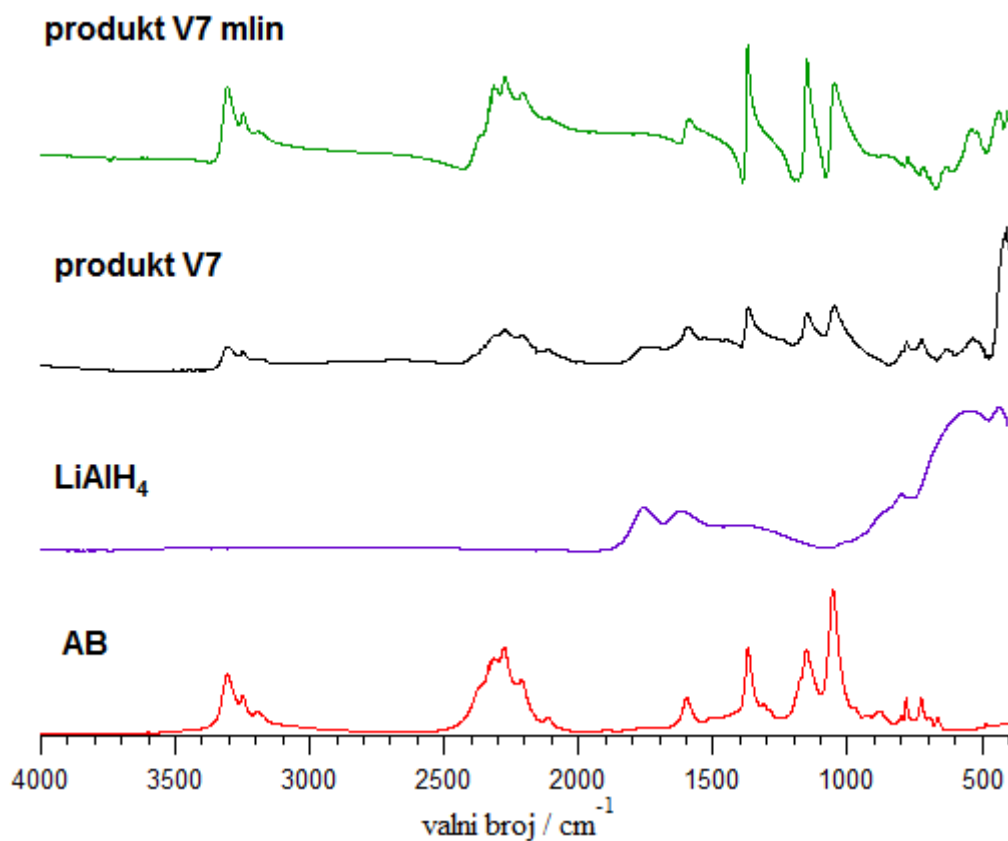
Kod difraktograma (Slika 33.) vidljiva je ista situacija kao i kod IR spektara, produkti nisu dali nikakve značajne signale.



Slika 34. PXRD difraktogram V6 i V6m

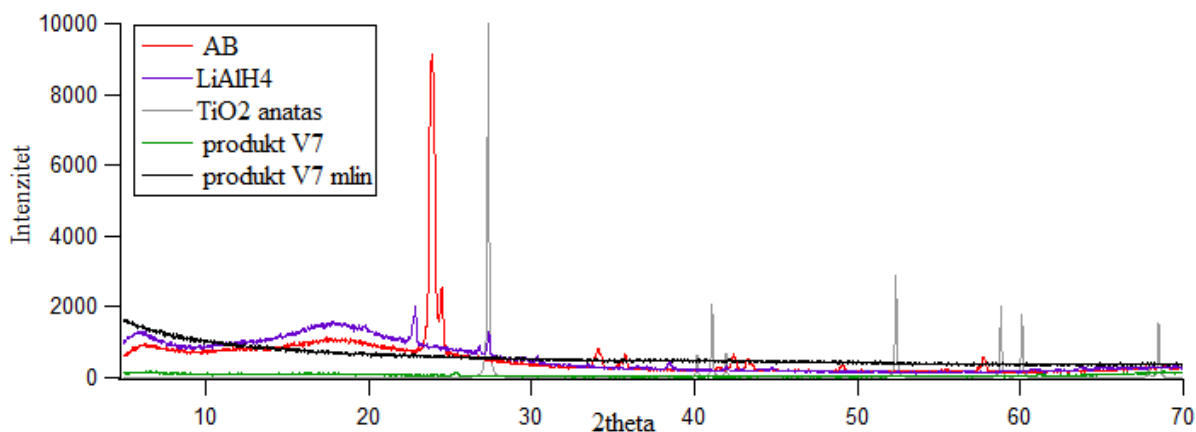
Na taj način (Slika 34.) vidljivi su neki signali ova dva produkta, ali intenziteti signala su jako mali u odnosu na šum. Usporedbom vidljivih signala sa signalima reaktanata vidljivo je da se svi signali podudaraju, što ukazuje na to da nije došlo do reakcije.





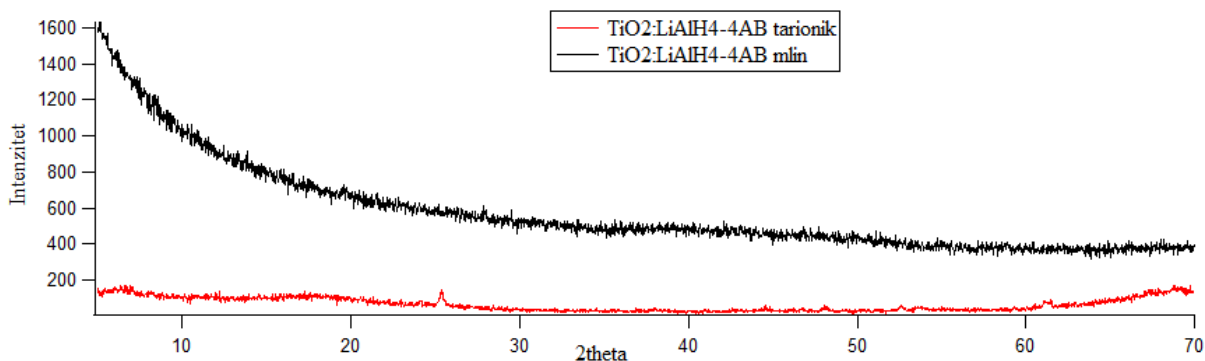
Slika 35. IR spektri AB, LiAlH i produkata V7 i V7m

S obzirom na to da je u ovoj smjesi manja količina anatasa, u IR-u (Slika 35.) su uočljive vrpce produkta V7m, ali vrpce produkta V7 su manje izražene. Vrpce produkata V7 i V7m se većinski podudaraju s vrpcoma AB. Proširena vrpca koja se nalazi između 800 i 1650  $\text{cm}^{-1}$  može ukazivati na ponovno pojavljivanje Christiansenovog efekta. Općenito su sve vrpce od produkta V7m proširene u odnosu na reaktante što ukazuje na nastajanje amorfne smjese. Manje vidljive vrpce produkta V7 također se podudaraju s vrpcoma reaktanata, ali vrpce su još više rastegnute i stoga manje izražene. Kao što je već prije navedeno, nema niti jedne karakteristične vrpce koja bi naznačavala nastanak  $\text{Li}[\text{Al}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4]$ .



Slika 36. PXRD difraktogrami AB, LiAlH<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub> i produkata V7 i V7m

Analizom PXRD difraktograma sa slike 36. utvrđeno je da produkt V7 ne pokazuje signale, dok su signali produkta V7m na ovoj skali jedva vidljivi.



Slika 37. PXRD difraktogram produkata V7-crveno i V7m-crno

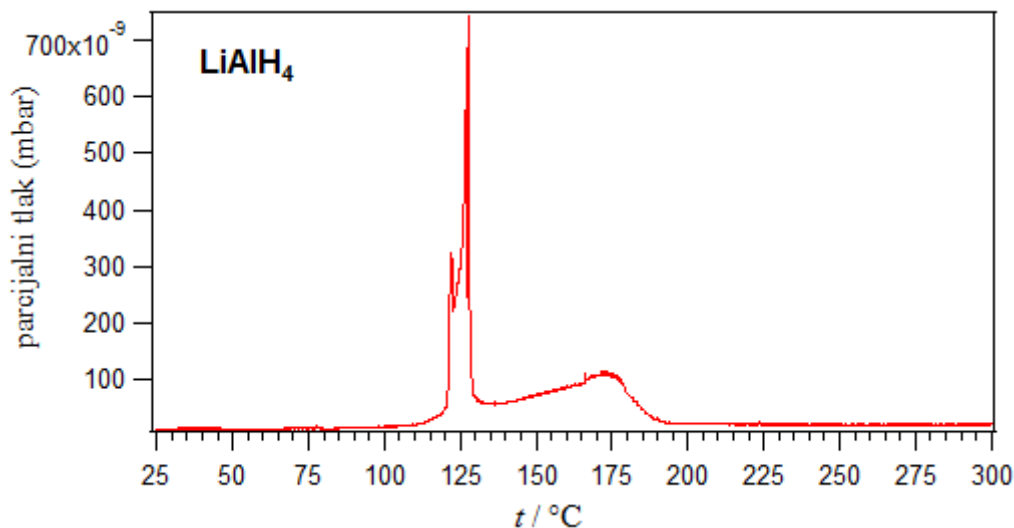
S obzirom na to da se na difraktogramima (Slika 37.) ovih produkata ne vide signali može se zaključiti da signali kod produkata V6 i V6m potječu gotovo u cijelosti od TiO<sub>2</sub>. Šum je i dalje prevelik u odnosu na signal i bez obzira na dužinu izlaganja produkta kod snimanja signali su gotovo nepostojeći.

Sljedeći korak u ovoj sintezi bio bi smanjenje količine anatasa, međutim, to ovdje nije provedeno.

##### 5.) Mehanokemijska sinteza Li[Al(NH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] pomoću Li<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub>

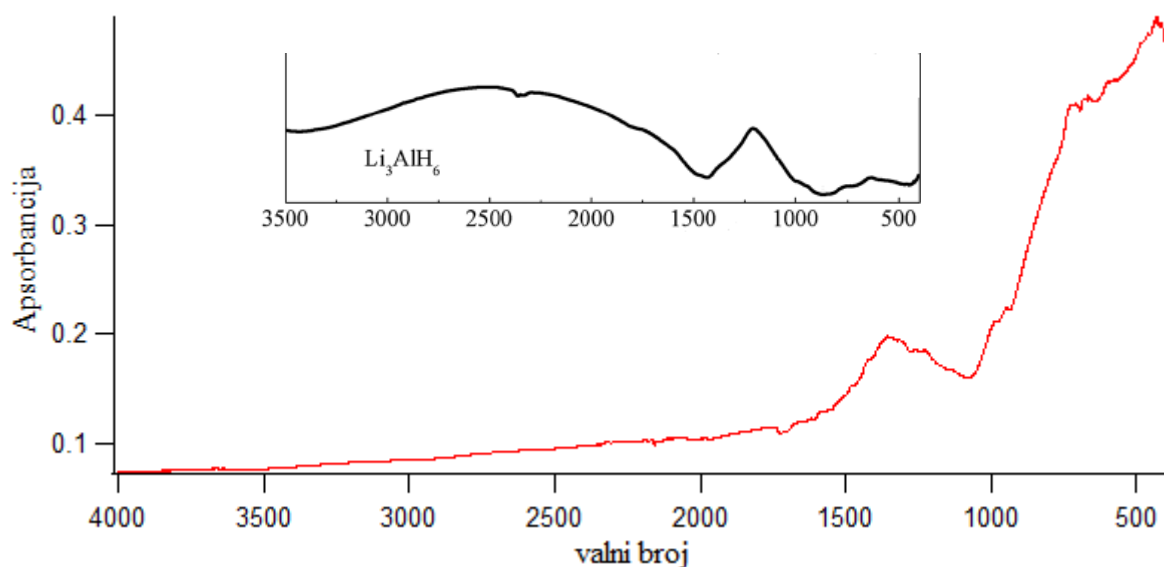
Na ovu metodu sinteze se odlučilo jer je provedena u radu koji je u literaturi naveden kao [24] i bila je uspješna. Sinteza Li[Al(NH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] provedena je koristeći međuprodukt Li<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub>, koji je stabilniji od LiAlH<sub>4</sub>.

$\text{Li}_3\text{AlH}_6$  je sintetiziran kontroliranim termičkim raspadom  $\text{LiAlH}_4$ , koji je praćen TPD-MS-om (Slika 38.). Također su se kroz ovu sintezu našli optimalni uvjeti protoka za snimanje na TPD-MS-u.



Slika 38. TPD-MS spektar praćenja termičkog raspada  $\text{LiAlH}_4$

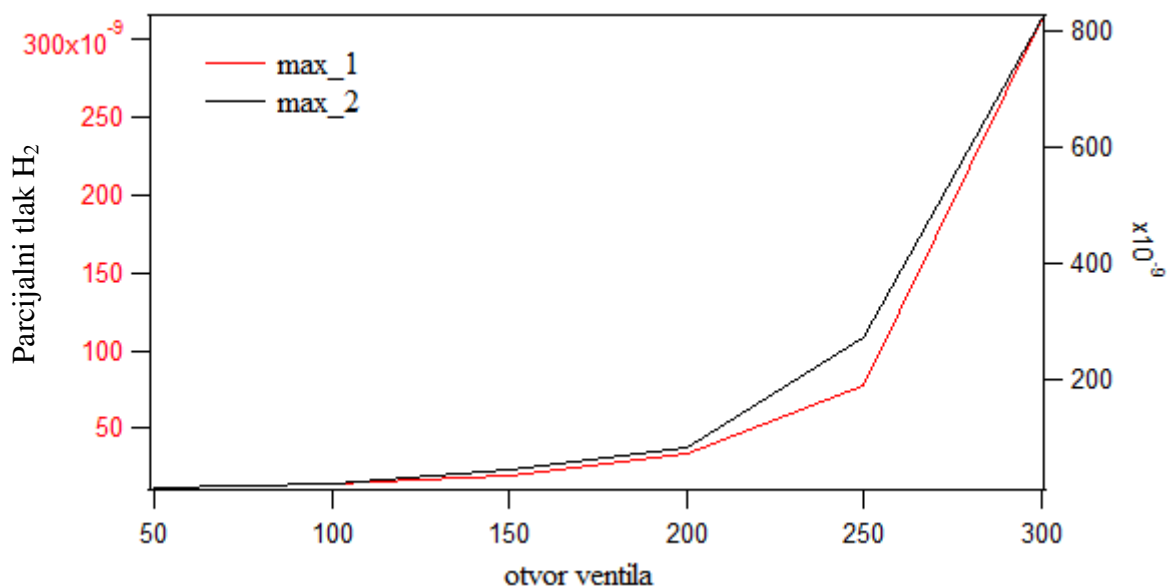
Sinteza  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  je zaustavljena na 135 °C, tj. nakon završetka prvog koraka dehidrogeniranja. Nakon toga je snimljen IR spektar produkta (Slika 39.).



Slika 39. IR spektar sintetizirani  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$ -crveno, literaturni  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$ -crno

Usporedbom ovog IR spektra sa IR spektrom u prethodno navedenom radu [24], zaključeno je da je međuprodukt/reaktant  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  dobiven.

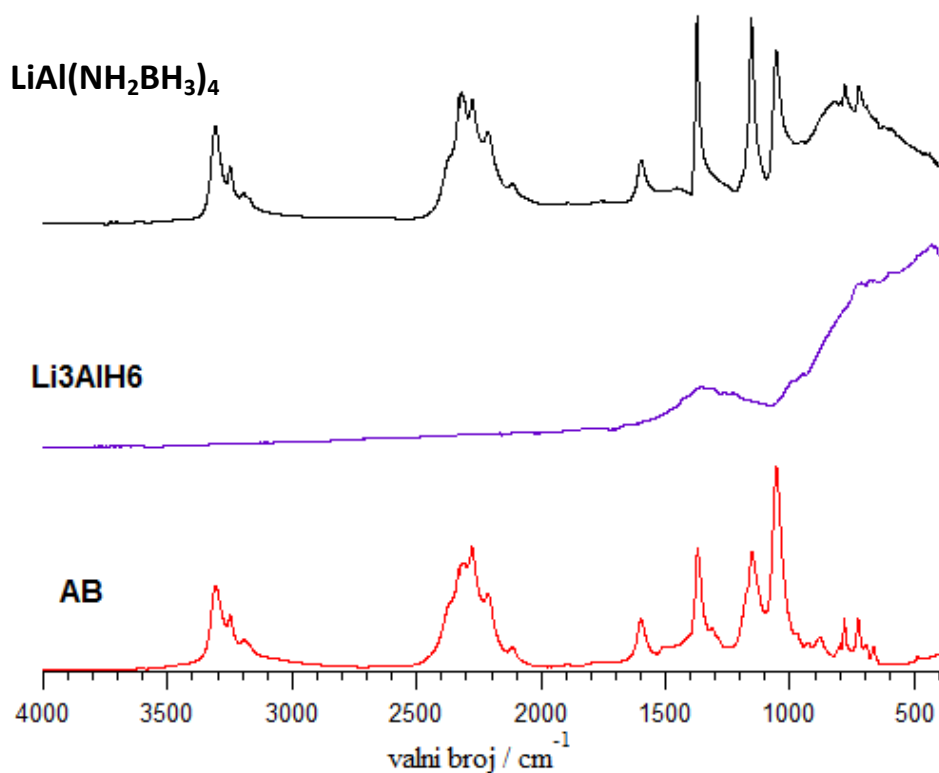
Za kalibraciju TPD-MS korišten je  $\text{LiAlH}_4$  prah od kojeg je uzimano po 100 mg alikvota koji je onda pretresen u kvarcnu kivetu koja se stavi u uređaj. Spektri su snimani u temperaturnom rasponu od  $25\text{ }^\circ\text{C}$  do  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Pratili su se parcijalni tlakovi vodika pri raznim protocima koji su se mijenjali otvaranjem ventila u rasponu oznaka od 50-300 s pomakom od 50 kod svakog mjerenja. Na kraju su dobivene 2 krivulje koje predstavljaju dva maksimuma dehidrogenacije vodika (Slika 40.).



Slika 40. Kalibracijske linije za otvor ventila

Iz slike 40. vidljivo je da parcijalni tlak vodika eksponencijalno raste s povećanjem protoka. Iz ovog razloga je odlučeno mjerenja raditi na protoku pri kojem je ventil otvoren na oznaku 300.

Razlog ove dužine (7 h) trajanja mehanokemijske sinteze je taj što se u navedenom radu koristio planetarni mlin. Mehanička energija se u planetarnom mlinu na reakcijsku smjesu prevladavajuće prenosi struganjem i miješanjem, dok se u mlinu Spex 8000 M kombinira struganje, miješanje i udaranje, što može imati značajan utjecaj na tok reakcije. Sljedeći korak te sinteze bi bio izvođenje pri dužim ciklusima mljevenja i hlađenja.



Slika 41. IR spektri AB,  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  i  $\text{Li}[\text{Al}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4]$

Iz IR spektara (Slika 41.) vidljivo je da se vrpce produkta i AB podudaraju kao što je i očekivano. Kod produkta je vidljivo da se na  $825\text{ cm}^{-1}$  pojavljuje signal koji bi mogao označavati nastanak produkta. Na  $650\text{ cm}^{-1}$  vidi se blagi signal koji odgovara vibraciji  $\nu(\text{AlN})$  veze. Oštri signal na  $1380\text{ cm}^{-1}$  označava kombinaciju  $\nu(\text{BN})$  i  $\nu(\text{AlN})$  vibracija. Porast intenziteta i oštrina vrpce dolaze od  $\nu(\text{AlN})$  vibracije koja je rezonirala sa postojećom  $\nu(\text{BN})$  vibracijom. Na temelju tih spektara može se pretpostaviti da je željeni produkt nastao.

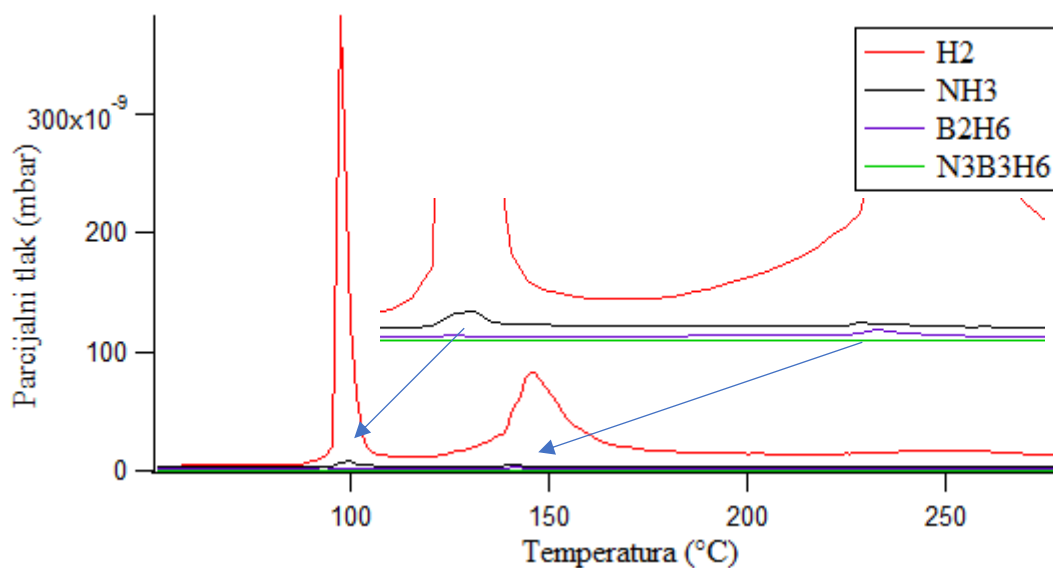
Tablica 7. Popis vrpci i vibracija za IR spektar prikazan na Slika 41. [17,32]

AB	Li <sub>3</sub> AlH <sub>6</sub>	produkt	Literatura AB	Literatura Li <sub>3</sub> AlH <sub>4</sub>	Asignacija AB	Asignacija LiAlH <sub>4</sub>
728	430	724	/	/	/	/
782	720	781	787	715	$\nu(\text{BN})$	$\delta(\text{AlH})$
1056	992	1055	1026	892	$\rho(\text{NBH})$	$\delta(\text{LiAlH})$
1157	/	1155	1175	/	$\delta(\text{BH}_3)$	/
1372	1360	1373	/	/	/	/
1600	/	1599	1600	/	$\delta(\text{NH}_3)$	/
/	/	/	/	/	/	/
2116	/	2115	/	/	/	/
2212	/	2213	/	/	/	/
2278	/	2277	2285	/	$\nu(\text{BH})$	/
2318	/	2317	2316	/	$\nu(\text{BN})$	/
3195	/	3194	/	/	/	/
3250	/	3249	3183	/	$\nu(\text{NH})$	/
3307	/	3309	3309	/	$\nu(\text{NH})$	/

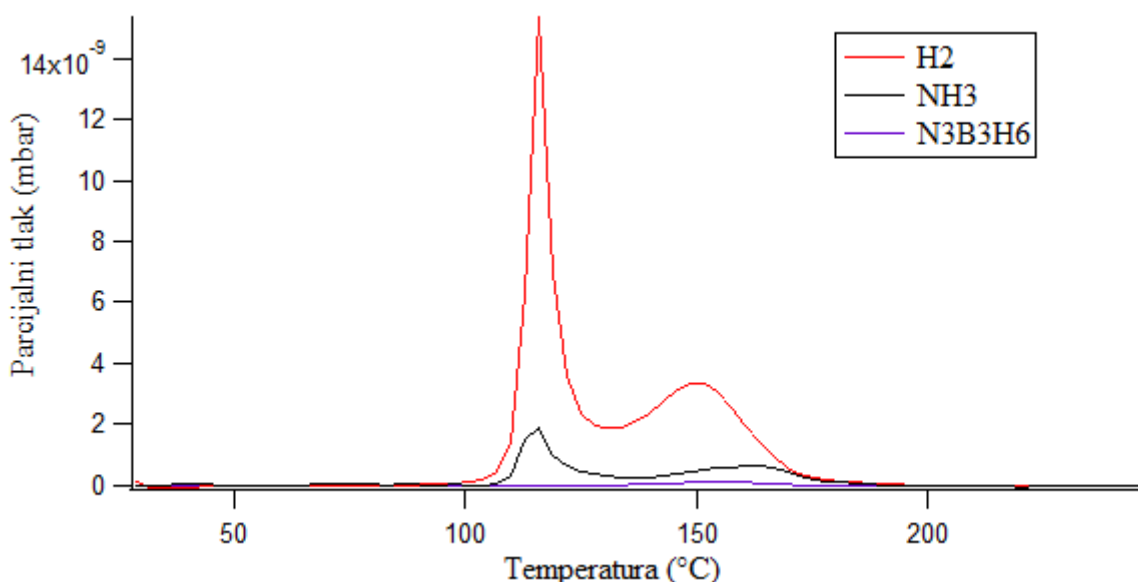
PXRD difraktograme nismo bili u mogućnosti snimiti zbog tehnoloških kvarova.

Dobiveni materijal karakteriziran je na TPD-MS-u (slika 44). Iz dobivenih mjerenja vidi se da se otpuštanje vodika odvija u dva koraka. Kod AB reakcije se odvijaju na temperaturama 116 °C i 150 °C, kod LiAlH<sub>4</sub> na temperaturama 122 °C i 170 °C, a kod Li[Al(NH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] na temperaturama 98 °C i 145 °C. Prema tome temperatura dehidrogenacije niža je za produkt nego reaktante. Štoviše, prva reakcija gdje se otpušta veći dio vodika odvija se pri temperaturi identičnoj metalnim hidridima.

Mjerenje na produktu dobivenog starenjem nije provedeno, te je produkt karakteriziran samo na DSC-TG-u.

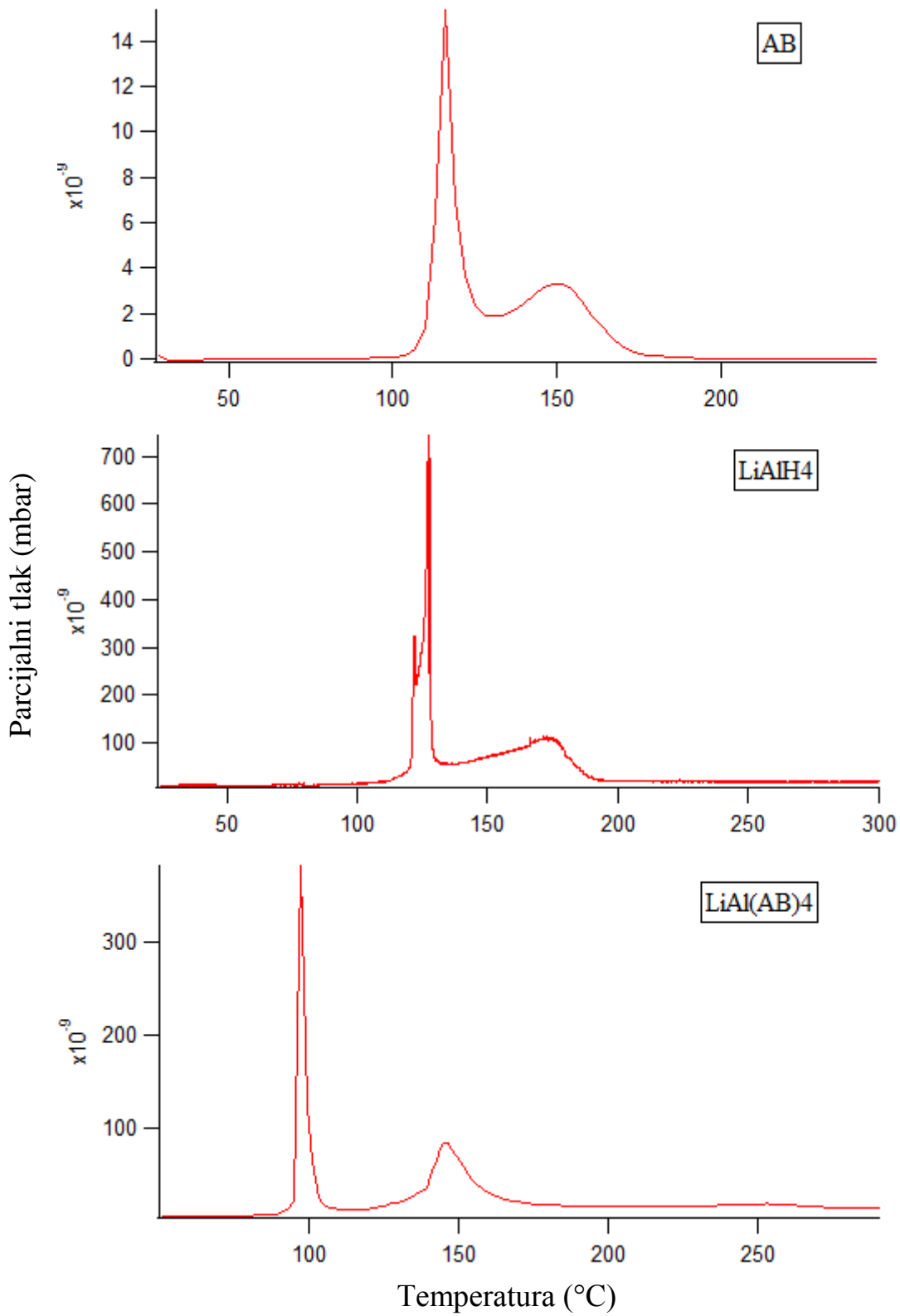


Slika 42. Plinovi nastali toplinskom dekompozicijom mehanokemijski dobivenog produkta



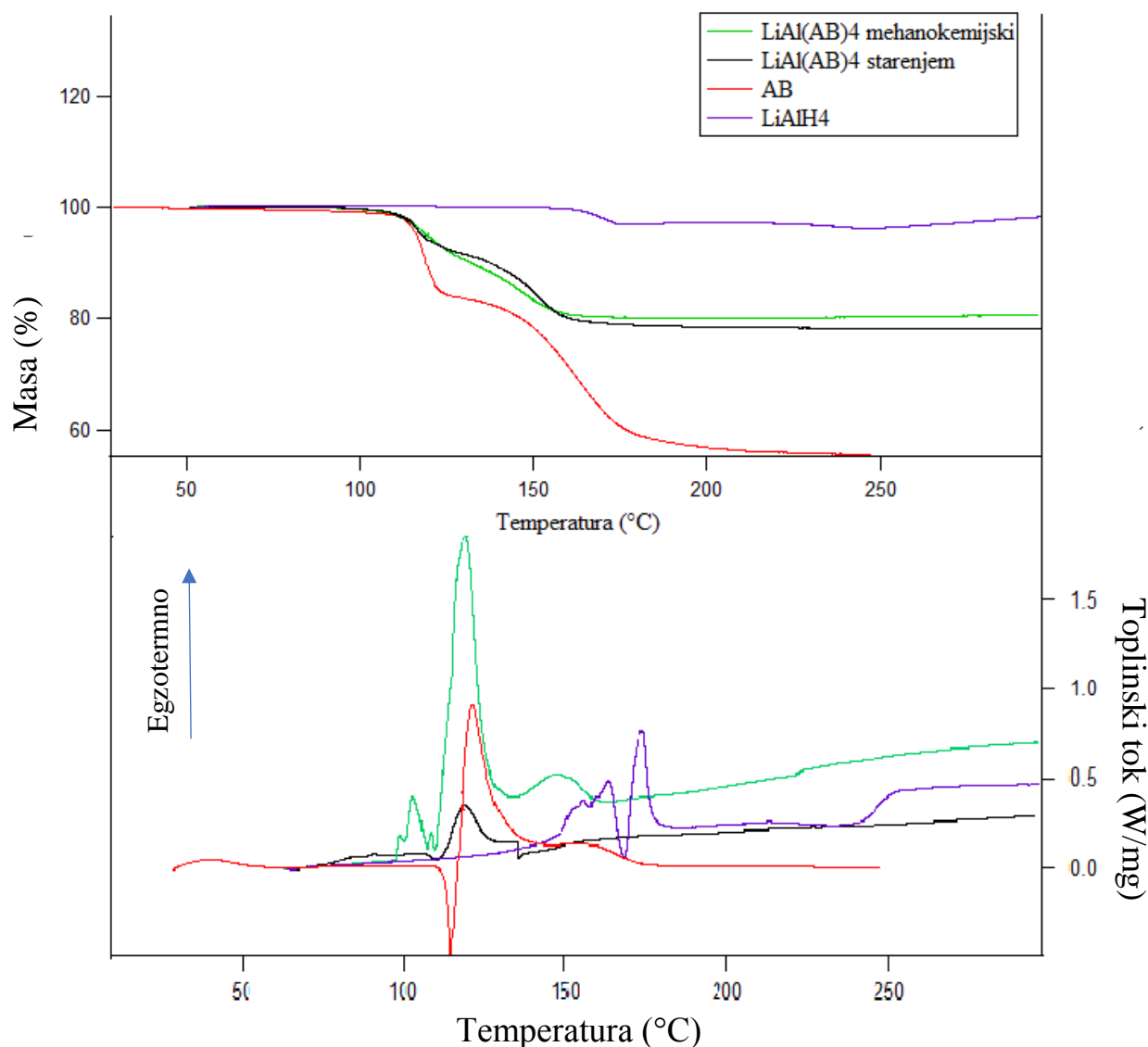
Slika 43. Plinovi nastali toplinskom dekompozicijom AB

Iz priloženih spektara (Slika 42. i 43.) vidljivo je da kod grijanja produkta i AB dolazi do otpuštanja vodika, ali i nekih nusprodukata kao što su amonijak ( $\text{NH}_3$ ), diboran ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) i borazin ( $\text{N}_3\text{B}_3\text{H}_6$ ). Usporedbom parcijalnih tlakova otpuštenog vodika i nusprodukata za AB i produkt vidljivo je da je u oba slučaja vodik većinski izlazni plin. Međutim, vidljivo je da kod AB izađe i značajna količina amonijaka za razliku od produkta. Također je kod AB značajnija količina borazina nego kod produkta. Na temelju ovog mjerenja može se zaključiti da produkt ima nižu temperaturu desorpcije vodika i otpušta puno manje količine nusprodukata koji bi u praktičnoj primjeni uništili katalizator u gorivnim člancima.



Slika 44. TPD-MS spektri s prikazom parcijalnog tlaka  $H_2$





Slika 45. DSC-TG AB, LiAlH<sub>4</sub> i produkata Li[Al(AB)<sub>4</sub>] dobivenih starenjem i mehanokemijski

Iz mjerenja dobivenih TG-om (Slika 45.) vidi se da se masa smanjuje kod svih materijala u dva koraka. Kod AB ta dva koraka smanjenja mase događaju se pri temperaturama od 115 °C i 150 °C. Za AB reakcija otpuštanja vodika je egzotermna, ali joj prethodi endotermni dio reakcije koji se odnosi na taljenje borazana. Kod reaktanta LiAlH<sub>4</sub> dva koraka se događaju pri temperaturama 163 °C i 230 °C. LiAlH<sub>4</sub> pokazuje identično ponašanje kakvo je prethodno opisano. Prije same reakcije dehidrogenacije koja je egzotermna, odvija se endotermni dio reakcije kada dolazi do taljenja praha. Kod produkta dobivenog starenjem dva koraka se odvijaju pri 103 °C i 120 °C. Kod produkta dobivenog starenjem DSC signal slabije je izražen, te je reakcija manje egzotermna nego kod produkta dobivenog mehanokemijski. Kod produkta dobivenog mehanokemijskom sintezom dva koraka su tek blago razdvojena. Koraci

se odvijaju pri temperaturama 111 °C i 135 °C pri kojima se otpušta 4,7 mas. % i 5,9 mas. % vodika. Zato što otpuštanje vodika kod ovog sustava potječe od protičkog i bazičnog vodika, termički raspad  $\text{Li}[\text{Al}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4]$  je također egzoterman kako je i vidljivo iz DSC signala za produkt dobiven mehanokemijskom sintezom. Dehidrogenacija produkta dobivenog mehanokemijskom sintezom je više egzotermna u prvom i drugom koraku nego kod samog AB. Tom karakterizacijom vidljivo je da se produkti razlikuju u svojstvima, ali oba imaju temperature desorpcije manje od reaktanata. Može se pretpostaviti da je kod produkata i  $\text{LiAlH}_4$  došlo do promjene toplinskog kapaciteta, inače bi reaktanti i produkti trebali imati endotermni dio signala termičkog raspada koji obilježava njihovo taljenje prije početka dehidrogenacije.

## 5. ZAKLJUČAK

Isprobane su sinteze  $\text{Na}[\text{Al}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4]$  starenjem i starenjem uz grijanje na 70 i 50 °C. Utvrđeno je da je sinteza  $\text{Na}[\text{Al}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4]$  starenjem neučinkovita. Zaključeno je da sinteza starenjem na sobnoj temperaturi sama po sebi nije dovoljna nego je potrebno blago grijanje smjese na 50 °C, jer je 70 °C previsoka temperatura za ovu sintezu. Iz TG-a je vidljivo prisustvo neizreagiranih reaktanata uz produkt. Utvrđeno je da se otpuštanje vodika u dva koraka kod produkta odvija pri nižim temperaturama nego kod reaktanata. Reakcije dehidrogenacije odvijaju se pri 86 °C i 95 °C. Kako je u općem dijelu spomenuto, takve temperature dehidrogenacije poželjne su i uglavnom su karakteristične za intersticijske metalne hidride, ali ne i za kompleksne hidride. Međutim, i kod ovog materijala preostaje problem praktično ireverzibilnog raspada prilikom dehidrogenacije. Sljedeći korak u istraživanju tog materijala bio bi pokušaj mehanokemijske sinteze s ciljem poboljšanja iskorištenja reakcije.

Isprobane su sinteze  $\text{Li}[\text{Al}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4]$  starenjem i starenjem uz grijanje na 70 i 50 °C, mehanokemijska sinteza, mehanokemijska sinteza razrijeđenjem s anatasom i mehanokemijska sinteza koristeći  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$ .

Sintezom  $\text{Li}[\text{Al}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4]$  starenjem zaključeno je da je ovakva sinteza dugotrajnija u usporedbi s  $\text{Na}[\text{Al}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4]$ . U ovom slučaju samo starenje nije dovoljno za nastajanje produkta nego se smjesa treba grijati. Bolji rezultati ove sinteze postignuti su s AB manje čistoće, ali veće finoće praha, što je bilo i očekivano zbog veće kontaktne površine među reaktantima. Kod produkta dobivenog starenjem koristeći AB veće čistoće također su utvrđena bolja svojstva nego kod samih reaktanata. Temperature dva koraka dehidrogenacije za produkt su 103 °C i 120 °C, što je niža temperatura od reaktanata.

Mehanokemijskom sintezom  $\text{Li}[\text{Al}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4]$  utvrđeno je da je reakcija AB i  $\text{LiAlH}_4$  veoma egzotermna i da su za uspješnu provedbu te reakcije potrebni veoma blagi uvjeti. Pokušaj razrijeđenja smjese anatasom bio je neuspješan zbog prevelike količine korištenog anatas. Potrebna su daljnja istraživanja s manjom količinom dodanog anatas da bi se moglo zaključiti koliko je takva sinteza učinkovita i uspješna. Sljedeći korak u mehanokemijskoj sintezi  $\text{Li}[\text{Al}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4]$  koristeći  $\text{LiAlH}_4$  kao reaktant je sinteza u tarioniku koristeći termopar za nadziranje reakcijske temperature ili uz hlađenje u struji dušika. Međutim, općenito je uspješnija mehanokemijska sinteza tog spoja polazeći od  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$ , zato što je taj

međuprodukt toplinske degradacije  $\text{LiAlH}_4$  stabilniji od početnog spoja. Sam  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  u ovom radu dobiven je u kontroliranim uvjetima toplinskog raspada  $\text{LiAlH}_4$  koristeći TPD-MS. U usporedbi sa sintezom  $\text{Li}[\text{Al}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4]$  starenjem ova metoda je vremenski manje zahtjevna. Produkt dobiven ovom sintezom pokazao je najviše potencijala što se tiče usporedbe dobivenih IR spektara sa spektrima iz drugih radova. Ovaj produkt je karakterizacijom pokazao superiorna svojstva nad reaktantima. Dva koraka dehidrogenacije odvijaju se pri 98 °C i 145 °C, što su niže temperature u odnosu na reaktante, a pri tim koracima dolazi do otpuštanja 4,7 mas. % i 5,9 mas. % vodika. Ovaj produkt proizvodi i manju, neznačajnu, količinu štetnih nusprodukata kao što su amonijak, diboran i borazin za razliku od AB što ga čini prikladnijim za uporabu u kombinaciji s gorivnim člancima. Kako je već navedeno, potrebna su daljnja istraživanja što se tiče regeneracije ovog materijala.

## LITERATURA

- [1] Abe, J. O., Popoola, A. P. I., Ajenifuja, E., Popoola, O. M.; *Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation*; International Journal of Hydrogen Energy 44 (2019.) 15073-15077.
- [2] *BP Statistical Review of World Energy*; 68. izdanje (2019.) 11.
- [3] Christian, M. L.; *Core-shell borohydrides for reversible hydrogen storage*; School of Chemical Engineering, Merlin Group Faculty of Engineering (2013.) 4,5,11-14.
- [4] <https://www.forbes.com/sites/felicijaackson/2020/04/09/renewable-energy-outstrips-fossil-fuel/#7e899ded508a> (pristup 14. svibnja 2020.)
- [5] Moliner, R., Lazaro, M. J., Suelves, I.; *Analysis of the strategies for bridging the gap towards the Hydrogen Economy*; International Journal of Hydrogen Energy (2016.) 3-5.
- [6] <https://www.briangwilliams.us/hydrogen/timeline-of-the-history-of-hydrogen.html> (pristup 20. srpnja 2020.)
- [7] Ball, M., Weeda, M.; *The hydrogen economy - Vision or reality?*; International Journal of Hydrogen Energy 40 (2015.) 7907-7910.
- [8] <https://www.world-nuclear.org/information-library/facts-and-figures/heat-values-of-various-fuels.aspx> (pristup 20. srpnja 2020.)
- [9] Vlada Novog Zelanda, *A vision for hydrogen in New Zealand*; Green Paper (2019.) 40,41.
- [10] <https://www.toshiba-energy.com/en/hydrogen/product/h2one.htm> (pristup 14. svibnja 2020.)
- [11] Klebanoff, L.; *Hydrogen Storage Technology Materials and Applications*; CRC Press, Boca Raton, 2013., str. 67-80, 84, 143, 258-260.
- [12] Eberle, U., Felderhoff, M., Schuth, F.; *Chemical and Physical Solutions for Hydrogen Storage*; Angewandte Chemie Intd. Ed. 48 (2009.) 6611-6619, 6621.
- [13] <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/physical-hydrogen-storage> (pristup 2. lipnja 2020.)
- [14] [https://www.researchgate.net/figure/Liquid-hydrogen-storage-tank-system-horizontal-mounted-with-double-gasket-and-dual-seal\\_fig2\\_257924806](https://www.researchgate.net/figure/Liquid-hydrogen-storage-tank-system-horizontal-mounted-with-double-gasket-and-dual-seal_fig2_257924806) (pristup 2. lipnja 2020.)
- [15] Beattie, S. D., McGrady, G. S.; *Hydrogen desorption studies of NaAlH<sub>4</sub> and LiAlH<sub>4</sub> by in situ heating in an ESEM*; International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009.) 9151,9152.
- [16] <https://www.nextpng.com/en/transparent-png-zxxnd> (pristup 15. kolovoza 2020.)

- [17] Biliškov, N., Vojta, D., Kótai L., Szilágyi, I. M., Hunyadi, D., Pasinszki, T., Flinčec Grgac, S., Borgschulte, A., Züttel, A.; *High Influence of Potassium Bromide on Thermal Decomposition of Ammonia Borane*; The Journal of Physical Chemistry 120 (2016.) 25276-25279.
- [18] Al-Kukhun, A., Hwang, H. T., Varma, A.; *Mechanistic studies of ammonia borane dehydrogenation*; International Journal of Hydrogen Energy 38 (2012.) 169, 170.
- [19] Zhao, Q., Li J., Chen, X., Hamilton, E. J. M.; *The continuing story of the diammoniate of diborane*; Journal of Organometallic Chemistry 798 (2012.) 24.
- [20] Møller, K. T., Jensen, T. R., Akibab, E., Li H.; *Hydrogen - A sustainable energy carrier*; Progress in Natural Science: Materials International (2016.) 2.
- [21] Chen, X., Li H., Yang, Q., Wang, R., Hamilton, E. J. M., Zhang, J., Chen X.; *Brønsted and Lewis Base Behavior of Sodium Amidotrihydridoborate (NaNH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub>)*; European Journal of Inorganic Chemistry (2017.) 3.
- [22] Lee, T. B., McKee, M. L.; *Mechanistic Study of LiNH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub> Formation from (LiH)<sub>4</sub> + NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> and Subsequent Dehydrogenation*; Inorganic Chemistry Article 48 (2009.) 7575.
- [23] Hawthorne, M. F., Jalisatgi, S. S., Safronov, A. V., Lee, H. B., Wu J.; *Chemical Hydrogen Storage Using Polyhedral Borane Anions and Aluminum-Ammonia-Borane Complexes*; 2010. 22.
- [24] Xia, G., Tan, Y., Chen, X., Guo, Z., Liu, H., Yu, X.; *Mixed-metal (Li, Al) amidoborane: synthesis and enhanced hydrogen storage properties*; The Royal Society of Chemistry A 1 (2013.) 1811-1814.
- [25] Dovgaliuk, I., Jepsen, L. H., Safin, D. A., Lodziana, Z., Dyadkin, V., Jensen, T. R., Devillers, M., Filinchuk, Y.; *A Composite of Complex and Chemical Hydrides Yields the First Al-Based Amidoborane with Improved Hydrogen Storage Properties*; Chemistry A European Journal 21 (2015.) 2-7.
- [26] Nakagawa, Y., Shinzato, K., Nakagawa, T., Nakajima, K., Isobe, S., Goshome, K., Miyaoka, H., Ichikawa, T.; *Synthesis, structural characterization, and hydrogen desorption properties of Na[Al(NH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]*; International Journal of Hydrogen Energy 42 (2016.) 6179.
- [27] <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-onboard-hydrogen-storage-light-duty-vehicles> (pristup 15. kolovoza 2020.)

[28] Tan, D., Garcia, F.; *Main group mechanochemistry: from curiosity to established protocols*; Chemical Society Reviews 48 (2019.) 2274-2278

[29] *Photocatalytic Studies Using Temperature Programmed Desorption Mass Spectrometry (TPD-MS)*; Extrel Application Note 2017.

[30] <https://www.istgroup.com/en/service/dsc/> (pristup 15. kolovoza 2020.)

[31] <https://www.istgroup.com/en/service/tga/> (pristup 15. kolovoza 2020.)

[32] Cozzolino D.; *Infrared Spectroscopy Theory, Development and Applications*; Nova Science Publishers, New York, 2014., str. 351, 353, 358.

[33] Prost R.; *The Influence of the Christiansen Effect on IR Spectra of Powders*; Clays and clay minerals 21 (1973.) 363.