

ВОДОРОДГЕНЕРИРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АММИНБОРАНА

*О. В. Нецкина, О. В. Комова, Н. Л. Кайль, Г. В. Одегова, А. М. Озерова,
В. И. Симагина*

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск
netskina@catalysis.ru

Проведено сопоставительное исследование процессов дегидрирования (термолиза), гидролиза и гидротермолиза амминборана (NH_3BH_3). Показано, что гидротермолиз является наиболее эффективным процессом генерации водорода, поскольку позволяет при температуре внешнего нагрева $90\text{ }^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении выделить 7,7 мас. % водорода. Установлено, что причиной высокого выхода водорода является не только разогрев реакционной смеси, возникающий при протекании экзотермического процесса гидролиза, но и инициирующее действие продуктов гидролиза амминборана. С другой стороны, модифицирование NH_3BH_3 борной кислотой позволило при $90\text{ }^\circ\text{C}$ получить систему генерации водорода с гравиметрической плотностью 8,4 мас. %.

Введение

В настоящее время идет интенсивный поиск новых способов получения и хранения водорода. Гидриды, как компактные формы хранения водорода, занимают особое место. Среди них выделяется амминборан (NH_3BH_3 , АБ). Амминборан – это твердое стабильное на воздухе кристаллическое вещество с содержанием водорода 19,6 мас.%. Это состояние достигается благодаря межмолекулярным диводородным связям [1]. В последние 10 лет наблюдается широкомасштабное изучение водородгенерирующих систем на основе АБ, в основном, для «бортового» хранения водорода [2]. Для успешного применения АБ как системы хранения водорода, по мнению специалистов в области «водородной» энергетики, требуется продолжать развивать исследования по следующим направлениям: создание основ безопасности работы с амминбораном, разработка систем хранения на его основе с высокой плотностью по водороду (5,5 мас.% к 2015 г. – это требование Министерства энергетики США), увеличение скорости генерации водорода при температурах ниже $100\text{ }^\circ\text{C}$, обеспечение высокой чистоты выделяющегося водорода, поиск экономически обоснованных схем регенерации продуктов разложения АБ.

Водород из амминборана можно получать различными способами. Интенсивно изучается каталитический гидролиз АБ [3, 4]. Данный процесс является экзотермичным ($\Delta H^0 = -155\text{ кДж/моль}$), что достаточно типично для гидролиза различных гидридов. Однако важным отличием АБ является то, что в отсутствие катализатора он достаточно медленно реагирует с водой даже

в условиях нагрева [5]. Использование катализаторов на основе переходных и благородных металлов позволяет проводить эту реакцию при температурах окружающей среды. Сравнительно недавно было установлено, что кроме водорода продуктами этого процесса в избытке воды являются борная кислота и аммиак [6]:

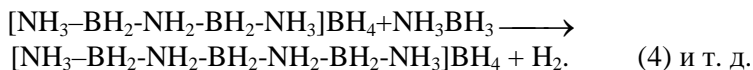
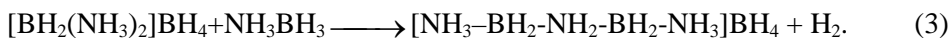


Заметим, что выделение аммиака в газовую фазу всегда сопровождает процесс каталитического гидролиза АБ, причем зарегистрированы достаточно высокие величины его содержания в выделяющемся водороде (2,7 мол.%) [7]. Очевидно, что содержание аммиака будет зависеть от температуры процесса. Другим недостатком данной системы генерации водорода является ее низкая гравиметрическая емкость по водороду. Расчет показывает, что использование высококонцентрированного раствора АБ (с учетом растворимости продукта - борной кислоты) не позволяет достичь величины гравиметрической плотности системы по водороду выше 1 мас.%. Реализация взаимодействия АБ со стехиометрическим количеством воды в присутствии катализатора является трудной и малоизученной задачей. Так, в работе [8] авторы достигли значения гравиметрической емкости системы по водороду 5,3 мас. % при использовании $\text{Co}^{2+}/\text{IR-120}$ катализатора.

Другим изучаемым процессом получения водорода из АБ является его дегидрирование (термолиз). Процесс дегидрирования АБ сопровождается индукционным периодом, который связан с процессами плавления гидрида, разрушения межмолекулярных диводородных связей и изомеризации АБ в фазу диаммиаката диборана (ДАДБ) [9]:



Благодаря ионной структуре, ДАДБ, взаимодействуя с молекулой АБ, инициирует процесс зародышеобразования, ведущий к образованию полиаминоборана (ПАБ) с выделением первого эквивалента водорода:



Так, выделение двух молекул водорода происходит ступенчато с образованием полимерных продуктов: $(\text{NH}_2\text{BH}_2)_x$ в районе 100°C , $(\text{NHBH})_x$ – $\sim 150^\circ\text{C}$. Дегидрирование $(\text{NHBH})_x$, сопровождающееся выходом третьей молекулы водорода и образованием BN – это более высокотемпературный процесс ($>500^\circ\text{C}$) [10].

Для практического применения процесса дегидрирования АБ необходимо решить ряд проблем. Требуется снизить температуру дегидрирования АБ ($<100^\circ\text{C}$) и увеличить скорость генерации водорода при небольшом внешнем нагреве системы. Опыт по снижению температуры процесса показывает, что при этом наблюдается уменьшение содержания примесей побочных газообразных продуктов (боразин, диборан и др.) в водороде. Отметим, что в литера-

туре обсуждаются различные способы дегидрирования АБ: из растворов и из твердофазных композиций [11], а также из суспензий [12]. При этом изучается действие различных модифицирующих агентов, каталитических и иницирующих добавок.

Другое важное исследовательское направление связано с поиском оптимальных способов регенерации продуктов термоллиза, конечной целью которых является разработка эффективного обратимого процесса гидрирования-дегидрирования АБ. При этом актуальным является изучение новых химических маршрутов превращения АБ и модифицирование его свойств, позволяющих изменять энергетику процесса разложения гидроксида. Многие годы исследователи работали над разработкой одностадийного процесса регенерации продуктов термоллиза в АБ через гидрирование водородом. Однако на сегодняшний день этого сделать не удалось. Полагают, что данный процесс трудноосуществим, поскольку дегидрирование АБ является слабозотермичным процессом ($\Delta H^0 = -21,7$ кДж/моль при выделении 1 эквивалента H_2 [13]). Только совсем недавно был предложен принципиально новый одностадийный способ регенерации продуктов частичного дегидрирования амминборана в АБ, в котором в качестве восстанавливающего агента используется гидразин [14]:



Данный процесс проводят при $40^\circ C$ в жидком аммиаке в течение суток при давлении 16 атм. Это единственный пример одностадийной регенерации продуктов термоллиза. Остальные опубликованные способы регенерации продуктов разложения АБ многостадийны и отличаются большим разнообразием [11]. С другой стороны, несмотря на то, что процесс регенерации связи В–Н из В–О более энергозатратен, тем не менее, в литературе широко обсуждаются различные схемы регенерации продуктов гидролиза АБ [15, 16, 17].

Сочетание процесса гидролиза с процессом термоллиза АБ реализовано в гидротермоллизе АБ. Впервые использование тепла процесса гидролиза АБ для инициации дегидрирования АБ было предложено в Университете Пердью (США). В [18] описан процесс получения водорода из суспензии АБ в воде при температуре внешнего нагрева $85^\circ C$ с образованием конечной смеси, состоящей из продуктов гидролиза АБ и полимерных продуктов его неполного дегидрирования. Показано, что наиболее высокий выход водорода (13,5 мас.%) достигается при давлении 13,6 атм, используемом для удержания воды в реакционной зоне. При этом содержание аммиака в выделяющемся водороде составило 1 мол.%, что ниже, чем в случае каталитического гидролиза АБ. В нашей предыдущей работе было показано, что процесс гидротермоллиза АБ наблюдается также при нагреве композиции АБ с TiO_2 , поверхность которого насыщена адсорбированной водой [19].

В этой работе продолжено сопоставительное исследование процессов дегидрирования (термоллиза), гидролиза и гидротермоллиза АБ. На данный момент в литературе отсутствуют такие данные, полученные в одинаковых условиях. Анализ опубликованных результатов о некаталитических процессах получения водорода из АБ показывает, что их эффективность определяется не только условиями проводимых химических процессов, но и конструкциями

реакторов. Особое внимание будет уделено влиянию продуктов гидролиза АБ на скорость и выход H_2 в процессе дегидрирования АБ. Это направление является достаточно важным, поскольку, кроме тепла, выделяющегося на стадии взаимодействия АБ с водой, продукты гидролиза также могут выступать как инициаторы реакций последующего превращения амминборана.

Методика испытаний

В работе использовали АБ с чистотой 98,2 % производства ОАО «Авиабор» (г. Дзержинск, Нижегородская область). Композиции АБ с H_3BO_3 (ч), NH_4Cl (чда) и $NH_4B_5O_8 \cdot 4H_2O$ готовили методом смешения в ступке до однородного состояния. Все операции, связанные с приготовлением и подготовкой образцов к исследованиям, проводили на воздухе в течение короткого стандартизированного временного интервала перед проводимыми экспериментами.

$NH_4B_5O_8 \cdot 4H_2O$ синтезировали из раствора, полученного в ходе гидролиза АБ в присутствии аморфного кобальт-боридного катализатора, формирующегося непосредственно в реакционной среде из $CoCl_2$. Для этого смесь, состоящую из 0,035 г АБ и 0,0117 г $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ в 5 мл H_2O , нагревали при 60 °С. После прекращения выделения водорода катализатор отфильтровали, и образующийся раствор сушили в вакуумном шкафу при 50 °С в тонком слое на чашке Петри. Полученный сухой остаток был охарактеризован с помощью ИК-спектроскопии. Наблюдали следующие характерные полосы поглощения: 692, 780, 923, 1022, 1092, 1241, 1350, 1431 cm^{-1} , что полностью соответствует спектру $NH_4B_5O_8 \cdot 4H_2O$ [20].

Кинетика выделения H_2 была исследована волюметрическим методом при внешнем нагреве при температурах 80 и 90 °С. Установка включала масляную баню с перемешиванием на основе магнитной мешалки с внутренним датчиком температур RCT IKATRON ETS-D4 Fuzzy; стеклянный реактор ($V \sim 32$ мл), снабженный холодильником и термопарой в кварцевой рубашке для измерения температуры внутри реакционного слоя; систему газоотвода, включающую ловушку с 5 % раствором $CuSO_4$; газовую бюретку объемом 100 мл с ценой деления 0,2 мл. Ловушка с водным раствором $CuSO_4$ была необходима для очистки водорода от возможных газообразных примесей ($B_3N_3H_6$, B_2H_6 , NH_3). Данная установка использовалась для проведения гидролиза, термолиза и гидротермолиза АБ.

При термолизе АБ его навеску (0,035 г) помещали в реактор. После герметизации, реактор с загруженным образцом опускали в разогретую до необходимой температуры масляную баню и фиксировали показания внутренней термопары, а также количество выделяющегося водорода от времени эксперимента. При осуществлении процесса гидротермолиза 0,046 г АБ помещали в реактор, далее добавляли микробюреткой 33,86 мкл воды, реактор герметизировали и осуществляли измерения, как указано выше. При гидролизе АБ в реактор заливали свежеприготовленный раствор, содержащий 0,035 г АБ и 5 мл H_2O , и проводили процесс. Объем выделившегося водорода был пересчитан с учетом термического расширения в системе и давления насыщенных паров воды (если это было необходимо), приведен к нормальным условиям

и пересчитан в эквиваленты (количество молей H_2 , выделяющихся из одного моля NH_3BH_3).

Инфракрасные спектры образцов снимали на приборе Agilent Cary серии 600 (Agilent Technologies, USA) с ATR-модулем (GladiATR, PIKE Technologies) без специальной подготовки.

Результаты и их обсуждение

Было показано, что внешний нагрев реакционной смеси в реакторе при $80\text{ }^\circ\text{C}$ недостаточен для осуществления процессов термоллиза, гидролиза и гидротермоллиза АБ с приемлемой скоростью. Так, выделение водорода из исходного (твердого) АБ не началось после 4 часов нагревания, что свидетельствует об очень низкой скорости изомеризация АБ в ДАДВ [23] в этих условиях. Неэффективно выделение водорода и при гидролизе растворенного АБ, за 4 часа оно составило всего 0,5 эквивалента. Выход водорода при гидротермоллизе суспензии АБ при $80\text{ }^\circ\text{C}$ не превысил величину 0,6 эквивалента. Сравнивая эти результаты с данными, полученными нами ранее [19], можно предположить, что скорость процесса гидротермоллиза АБ при таком внешнем нагреве зависит от состояния воды, а также от эффективности передачи тепла в системе генерации водорода. Так, адсорбированная на поверхности TiO_2 вода, более активна в гидротермоллизе АБ.

При увеличении температуры внешнего нагрева до $90\text{ }^\circ\text{C}$ длительность индукционного периода дегидрирования составила около 60 мин, после чего наблюдалось выделение 0,8 эквивалентов водорода в течение 2 часов реакции (рис. 1,а). При гидролизе растворенного АБ также выделилось 0,8 эквивалентов, но за большее время реакции – 4 часа (рис. 1,а). На рис. 1,б показаны профили температуры, измеренной внутри реакционного слоя в ходе этих процессов. Видно, что начавшееся дегидрирование АБ (после 60 мин.) сопровождается разогревом реакционной смеси на $\sim 3\text{ }^\circ\text{C}$, что подтверждает слабоэкзотермичный характер этого процесса [13]. Отсутствие разогрева на температурной кривой процесса гидролиза АБ, по-видимому, можно связать с низкой скоростью процесса и более высокой удельной теплоемкостью воды ($4,18\text{ Дж/см}^3\cdot\text{K}$) по сравнению с удельной теплоемкостью АБ ($1,13\text{--}1,15\text{ Дж/см}^3\cdot\text{K}$).

С другой стороны, гидротермоллиз суспензии АБ и H_2O с мольным отношением 1:1,26 соответственно при температуре $90\text{ }^\circ\text{C}$ позволил за достаточно короткое время реакции (20 мин.) выделить 2 эквивалента водорода (рис. 2, кривая 1). Общая гравиметрическая емкость такой системы по водороду составила 7,7 мас.%. Установлено, что максимальная скорость выделения водорода сопровождается разогревом реакционной смеси более чем на $10\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 2, кривая 2). Низкое содержание воды в системе генерации водорода позволило реализовать более эффективное использование тепла процесса гидролиза АБ для преодоления активационного барьера процесса дегидрирования АБ ($E_a = 184\text{ кДж/моль}$ [21]).

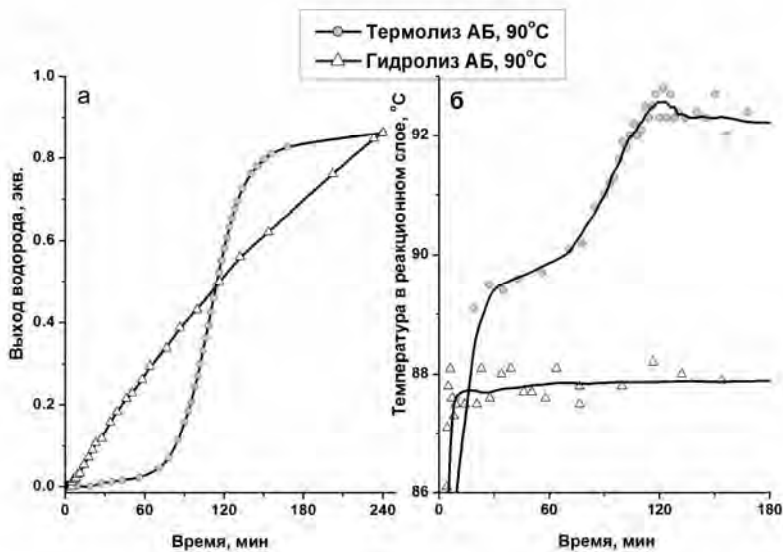


Рис. 1. Выход водорода (а) и температура в реакционном слое (б) при гидролизе и термолизе амминборана. Температура внешнего нагрева – 90 °С

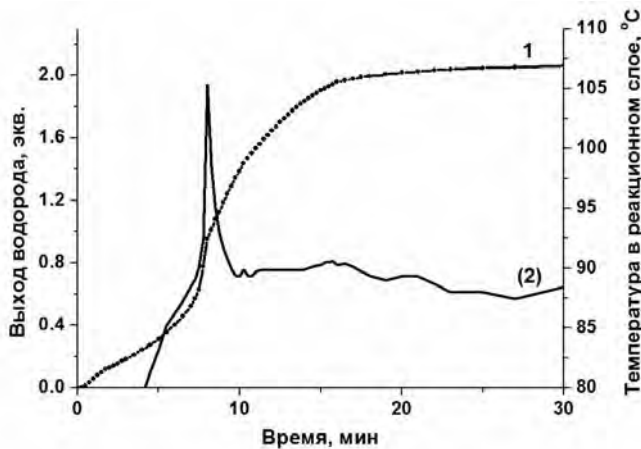


Рис. 2. Выход водорода (1) и температура в реакционном слое (2) при гидротермолизе композиции АБ и Н₂О с мольным отношением 1:1.26 соответственно. Температура внешнего нагрева – 90 °С

На рис.3 представлены ИК-спектры исходного АБ и продукта его гидротермолиза после 15 мин реакции – сразу после появления экзо-эффекта на температурной кривой этого процесса (рис. 2). Зарегистрировано существенное изменение спектра АБ [22], свидетельствующее об осуществлении процесса дегидрирования АБ с образованием полиаминоборана (ПАБ, (NH₂BH₂)_x). Известно, что при дегидрировании и выделении водорода из NH₃BH₃ происходит смещение полосы поглощения (п.п.) при 1600 см⁻¹ в области деформационных колебаний N–H в низкочастотную область [23]. Из

данных рис. 3 видно, что область деформационных колебаний связи N–H продукта гидротермолиза является суперпозицией двух пиков при 1598 и 1566 см^{-1} , что свидетельствует о присутствии в продукте гидротермолиза АБ остатков исходного АБ и продукта его дегидрирования – ПАБ. Наличие в спектре продукта гидротермолиза АБ дополнительного поглощения (рис. 3, полосы отмечены*), можно связать с колебаниями борат-анионов, имеющих поглощение в этой спектральной области [24].

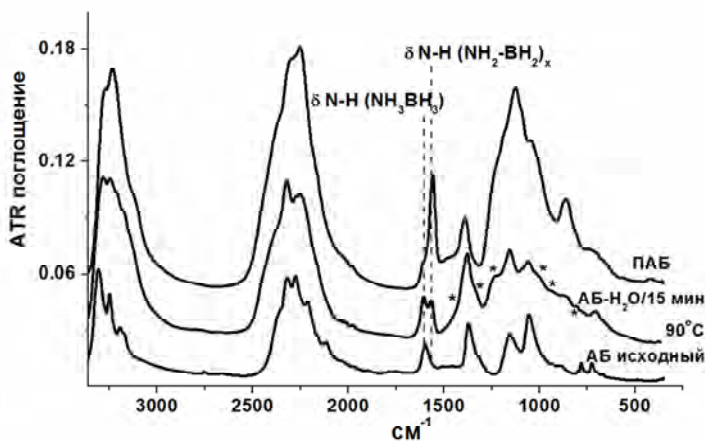


Рис. 3. ИК-спектры исходного АБ, продукта его гидротермолиза после 15 мин. реакции при 90 $^{\circ}\text{C}$ и полиаминборана (ПАБ), полученного после выделения 1 эквивалента водорода в ходе термолиза АБ при 100 $^{\circ}\text{C}$ в течение 40 мин.

Учитывая наблюдаемый высокий выход H_2 в ходе гидротермолиза АБ, а также, принимая во внимание данные ИК-спектроскопии о продуктах этого процесса, можно утверждать, что водород выделяется как при гидролизе, так и при термолизе АБ. Поэтому, следующий цикл экспериментов был связан с изучением влияния продуктов гидролиза АБ на его реакционную способность. Это направление является достаточно важным, поскольку, кроме тепла, выделяющегося на стадии взаимодействия АБ с водой, продукты гидролиза также могут выступать как инициаторы последующего превращения амминборана. Опубликованные на данный момент результаты подтверждают необходимость проведения этого исследования. Так, известно, что NH_4Cl [25] и газообразный аммиак [26] оказывают значительное ускоряющее действие на процесс термического разложения АБ. Кроме того, в работе [27] было показано, что модифицирование структуры углеродного криогеля оксидом бора приводит к увеличению скорости процесса дегидрирования АБ. Совсем недавно (в 2013 г.) появилась первая публикация о влиянии H_3BO_3 на термолиз АБ [28], но данные о влиянии боратов в литературе пока отсутствуют.

В нашей работе с использованием процесса каталитического гидролиза АБ в присутствии кобальт-боридного катализатора был получен раствор продукта гидролиза АБ, который впоследствии был высушен при 60 $^{\circ}\text{C}$ в вакууме. Исследование сухого остатка методом ИК-спектроскопии позволило с высокой степенью достоверности отнести его к тетрагидрату пентабората аммония –

$\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \times 4\text{H}_2\text{O}$ [20]. Известно, что другим продуктом гидролиза АБ является борная кислота. Соотношение между боратами аммония и борной кислотой в высушенных продуктах гидролиза определяется степенью удаления аммиака из раствора перед проведением стадии кристаллизации. Так, например, в работе [6] показано, что аммиак может быть удален из водного раствора продуктов полностью при 80°C в течение 48 часов.

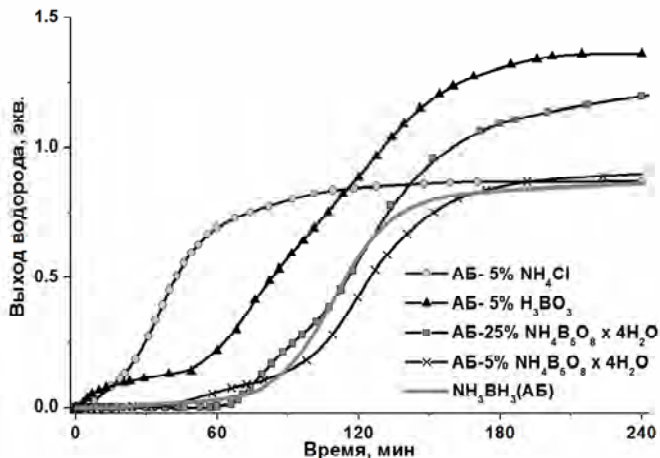


Рис. 4. Выделение H_2 из АБ при введении в него в качестве модификаторов различных соединений посредством механического смешения. Температура нагрева – 90°C . Указано количество модификатора в мас. %.

На рис. 4 представлены данные о влиянии различных модифицирующих добавок на термолиз АБ. Как отмечено в работе [29], введение NH_4Cl позволяет существенно сократить индукционный период. В нашем случае он уменьшился с 75 до 5 минут, и при 90°C наблюдалось выделение 0,7 эквивалентов водорода в течение ~1 часа реакции. При термолизе исходного немодифицированного АБ выделение 0,87 эквивалентов водорода достигается только через 3 часа. Авторы работы [19] предположили, что при термолизе АБ с добавлением NH_4Cl происходит образование промежуточного неустойчивого соединения $[(\text{NH}_3)_2\text{BH}_2]^+\text{Cl}^-$ с ионной структурой, аналогичной структуре ДАДБ. Это соединение выступает как инициирующий центр дегидрирования АБ (3,4). Действие пентабората аммония становится заметным только при достаточно высоком его содержании в композиции (25 мас. %), когда содержание NH_4^+ и кристаллизационной воды увеличивается (рис. 4). Кроме того, в отличие от NH_4Cl введение $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \times 4\text{H}_2\text{O}$ способствует не сокращению индукционного периода, а увеличению выхода водорода.

Из данных рис. 4 следует, что из тестируемых соединений-модификаторов, борная кислота является наиболее активным модификатором термолиза АБ. Ее введение в небольшом количестве (5 мас. %) в композицию позволило не только сократить индукционный период, но и значительно увеличить выход водорода при 90°C – до 1,37 эквивалента. Это соответствует достаточно высокому показателю гравиметрической емкости системы по водороду – 8,4 мас. %.

Исследование продуктов термоллиза композиции АБ с H_3BO_3 методом ИК-спектроскопии (рис. 5) свидетельствует о достаточно полном дегидрировании АБ. В спектрах наблюдается уже описанный выше сдвиг полосы поглощения деформационных колебаний связей N–H в низкочастотную область. При этом спектр полученного продукта практически идентичен со спектром ПАБ [22], который был получен в ходе термоллиза АБ при более высокой температуре – 100°C . Было отмечено, что интенсивность полос поглощения борной кислоты в продукте термоллиза композиции снижается по сравнению с ее интенсивностью в спектре исходной композиции. Это указывает на то, что либо состояние борной кислоты меняется (например, при дегидратации), либо она расходуется по мере протекания реакции.

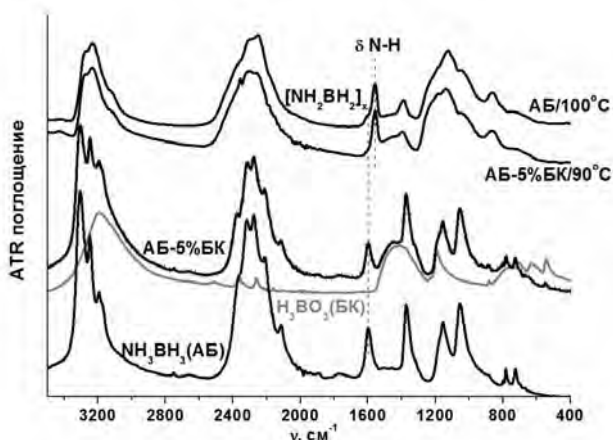


Рис. 5. ИК-спектры исходных АБ, H_3BO_3 (БК), композиции {АБ-5 % БК}, а также продуктов термоллиза композиции {АБ-5 % БК} при 90°C и $[\text{NH}_2\text{BH}_2]_x$, полученного термоллизом АБ при 100°C

Увеличение выхода водорода при термоллизе композиции АБ с H_3BO_3 в наших экспериментах не сопровождалось разогревом реакционной среды, как это наблюдалось при гидротермоллизе АБ (рис. 2). Это не подтверждает участие воды, образование которой возможно при частичной дегидратации борной кислоты, в инициации термоллиза АБ. Авторы работы [28] при исследовании аналогичной системы (минимальное содержание H_3BO_3 составило 20 мас.%) методами термического анализа и ЯМР $^{11,10}\text{B}$ в том числе с использованием D_3BO_3 и $\text{H}_3^{10}\text{B|O}_3$, показали, что продуктами превращения АБ являются полимерные продукты его дегидрирования. Было высказано предположение, что в условиях частичной дегидратации борной кислоты идет образование аниона $\text{B}(\text{OH})_4^-$, который выступает в качестве льюисовского центра и катализирует процесс дегидрирования АБ.

Мы полагаем, что возможна и другая причина высокой реакционной способности АБ в композиции с H_3BO_3 . Известно, что стадия дегидрирования АБ сопровождается присутствием индукционного периода, в результате которого АБ с ковалентными связями переходит в ионное соединение ДАДБ (2),

который инициирует процесс образования ПАБ с выделением водорода [9]. Этому процессу предшествует стадия разрушения диводородных связей в кристаллической решетке АБ. Из литературы известно, что данный процесс происходит как при плавлении гидрида [9], так и при воздействии различных модифицирующих агентов, в т. ч. кислородсодержащих [30,31]. Вероятно, что борная кислота также может дестабилизировать диводородные связи АБ, облегчая его изомеризацию в ДАДБ. Об этом свидетельствуют полученные данные о сокращении индукционного периода разложения АБ при его модифицировании борной кислотой (рис. 4). Безусловно, это предположение требует дальнейших исследований, но из литературы известно, что борная кислота образует водородносвязанные аддукты с вовлечением амминных групп соединений [32].

Таким образом, представленные результаты свидетельствуют о перспективности исследований амминборана как источника водорода, поскольку гидротермолиз и термолиз водородгенерирующих систем на его основе позволяет достигать достаточно высокие показатели гравиметрической емкости системы по водороду при температуре внешнего нагрева ниже 100 °С. Исследования показывают, что наблюдаемые величины скорости и степени выхода водорода, прежде всего, зависят от условий проведения процесса и способов дестабилизации структуры амминборана. Перспективность данного направления исследования подтверждает и из года в год растущее количество публикаций, посвященных этой теме. Идет также поиск новых, экономически выгодных способов синтеза амминборана и регенерации продуктов его превращения, предлагаются различные адсорбционные и абсорбционные технологии очистки выделяющегося из АБ водорода. Полагаем, что полученный на данный момент массив фундаментальных исследований реакционных свойств этого гидрида в будущем позволит найти новые, еще более эффективные способы получения водорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-08-04257).

Список литературы

1. Chen X., Zhao J., Shore S. G. The Roles of Dihydrogen Bonds in Amine Borane Chemistry // *Accounts of Chemical Research*, Vol. 46, N 11, p. 2666 (2013).
2. Moussa G., Moury R., Demirci U. B., Sener T., Miele P. Boron-based hydrides for chemical hydrogen storage // *International Journal of Energy Research*, Vol. 37, I. 8, p. 825 (2013).
3. Xu Q., Chandra M. A portable hydrogen generation system: Catalytic hydrolysis of ammonia-borane // *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 446, p. 729 (2007).
4. Ramachandran P. V., Gagare P. D. Preparation of ammonia borane in high yield and purity, methanolysis, and regeneration // *Inorganic Chemistry*, Vol. 46, p. 7810 (2007).

5. Weng B., Wu Z., Li Z., Yang H., Leng H., Hydrogen generation from non-catalytic hydrolysis of $\text{LiBH}_4/\text{NH}_3\text{BH}_3$ mixture for fuel cell applications // *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 36, p. 10870 (2011).
6. Moussa G., Moury R., Demirci U. B., Miele P. Borates in hydrolysis of ammonia borane // *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38, p. 7888 (2013).
7. Brockman A., Zheng Y. Gore J. A study of catalytic hydrolysis of concentrated ammonia borane solutions // *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 25, p.7350 (2010).
8. Chou C., Lee D., Chen B. Hydrogen production from hydrolysis of ammonia borane with limited water supply // *International Journal of Energy Research*, Vol. 37, I. 20, p.15681 (2012).
9. Wang P., Kang X. Hydrogen-rich boron-containing materials for hydrogen storage // *Dalton Transactions*, N. 40, p. 5400 (2008).
10. Frueh S., Kellet R., Mallery C., Molter T., Willis W. S., King'onde C., Suib. S. L. Pyrolytic decomposition of ammonia borane to boron nitride // *Inorganic Chemistry*, Vol. 50, p. 783 (2011).
11. Zhang J., Lee J. W. Progress and prospects in thermolytic dehydrogenation of ammonia borane for mobile applications // *Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol. 29, p. 421 (2012).
12. Kostka J. F., Schllenberg R., Baitalow F., Smolinka T., Mertens F. Concentration-Dependent Dehydrogenation of Ammonia-Borane/Triglyme mixtures // *European Journal of Inorganic Chemistry*, V. 2012, I 1, p. 49 (2012).
13. Wolf G., Baumann J., Baitalow F., Hoffmann F. P. Calorimetric process monitoring of thermal decomposition of B-N-H compounds // *Thermochimica Acta*, Vol. 343, p. 19 (2000).
14. Sutton A. D., Burrell A. K., Dixon D. A. Regeneration of ammonia borane spent fuel by direct reaction with hydrazine and liquid ammonia // *Science*, Vol. 331, N 6023, p. 1426 (2011).
15. Klein R., Bliss A., Schoen L.J., Nadeau H.G. Synthesis of diborane by the hydrolysis of trialkylborons // *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 83, N 20, p. 4131 (1961).
16. Fedor W. S., Banus M. D., Ingalls D. P. Potassium borohydride manufacture // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 49, N 10, p. 1664 (1957).
17. Ford T. A., Kalb G. H, McClelland A. L., Muettertis E. L. Chemistry of boranes. XV. Synthesis of diborane from boric oxide // *Inorganic Chemistry*, Vol. 3, N 7, p. 1032 (1964).
18. Hwang H. T., Al-Kukhun A., Varma A. Hydrogen for vehicle applications from hydrothermolysis of ammonia borane: hydrogen yield, thermal characteristics, and ammonia formation // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 49, p.10994 (2010).
19. Komova O. V., Simagina V. I., Kayl N. L., Odegova G. V., Netskina O. V., Chesalov Y. A., Ozerova A. M. Improved low-temperature hydrogen generation from NH_3BH_3 and TiO_2 composites pretreated with water // *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38, p. 6442 (2013).

20. Balakrishnan T., Bhagavannarayana G., Ramamurthi K. Growth, structural, optical, thermal and mechanical properties of ammonium pentaborate single crystal // *Spectrochimica Acta, Part A*, V. 71, p. 578 (2008).
21. Gutowska A., Li L., Shin Y., Wang C. M., Li X. S., Linehan J. C., Smith R. S., Kay B. D., Schmid B., Shaw W., Gutowska M., Autrey, T. Nanoscaffold mediates hydrogen release and the reactivity of ammonia borane // *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 44, N 23, p. 3578 (2005).
22. Baumann J., Baitalow F., Wolf G. Thermal decomposition of polymeric aminoborane (H_2BNH_2)_x under hydrogen release // *Thermochemica Acta*, Vol. 430, N 1, p. 9 (2005).
23. Zhang J., Yu Z., Akins D. L., Lee J. W. Thermal decomposition and spectroscopic studies of preheated ammonia borane // *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 114, p. 19529 (2010).
24. Ross S. D. Borates. The infrared spectra of minerals (ed. Farmer V. C.). Mineralogical Society. London, p. 205 (1974).
25. Heldebrant D. J., Karkamkar A., Hess N. J., Bowden M., Rassat S., Zheng F., Rappe K., Autrey T. The effect of chemical additives on the induction phase in solid-state thermal decomposition of ammonia borane // *Chemistry of Materials*, Vol. 20, p. 5332 (2008).
26. Tan Y., Guo Y., Li S., Sun W., Zhu Y., Li Q., Yu H. A liquid-based eutectic system: $LiBH_4 \cdot nNH_3$ with high dehydrogenation capacity at moderate temperature // *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 21, p. 14509 (2011).
27. Serehri S., Garcia B. B., Zhang Q., Cao G. Enhanced electrochemical and structural properties of carbon cryogels by surface chemistry alteration with boron and nitrogen. *Carbon*, Vol. 47, p. 1436 (2009).
28. Hwang H. T., Varma A. Effect of boric acid on thermal dehydrogenation of ammonia borane: Mechanistic studies // *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38, p. 1925 (2013).
29. Heldebrant D. J., Karkamkar A., Hess N. J., Bowden M., Rassat S., Zheng F., Rappe K., Autrey T. The effect of chemical additives on the induction phase in solid-state thermal decomposition of ammonia borane // *Chemistry of Materials*, Vol. 20, p. 5332 (2008).
30. Zhao B. J., Shi J., Zhang X., Cheng F. J., Liang F., Tao Z., Chen J. A soft hydrogen storage material: poly(methylacrylate)-confined ammonia borane with controllable dehydrogenation // *Advanced Materials*, Vol. 22, p. 394 (2010).
31. Yeo S., Kim Y., Lee J. H., Kim K., Jong J. H., Hong S., Nam S., Yoon C. W. Promotional effects of oxygen-containing additives on ammonia borane dehydrogenation for polymer electrolyte membrane fuel cell applications // *International Journal of Hydrogen Energy*, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.03.146 (in press).
32. Roy A., Choudhury A., Rao C. N. R. Supramolecular hydrogen-bonded structure of a 1:2 adduct of melamine with boric acid // *Journal of Molecular Structure*, Vol. 613, p.61 (2002).