

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НАНЕСЕННОГО АММИНБОРАНА

О. В. Нецкина, О. В. Комова, В. И. Симагина, Г. В. Одегова

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

Изучены водородгенерирующие композиции на основе амминборана. Показано, что нанесение NH_3BH_3 на диоксид титана увеличивает подвижность водорода при температурах ниже 100 °С, особенно в случае сульфатсодержащего диоксида титана, который характеризуется присутствием сильных льюисовских и бренстедовских центров. С помощью ЯМР в MAS-датчике и ИК-Фурье спектроскопии установлено, что взаимодействие амминборана с носителем и используемым растворителем при синтезе композиции существенно влияют на характер газогенерации при термическом разложении амминборана.

Введение

Амминборан (NH_3BH_3) – уникальный по своим свойствам гидрид. При достаточно высокой стабильности, позволяющей работать с ним на воздухе, массовое содержание водорода составляет 19,4 % [1]. Однако использование данного гидрида на практике для получения H_2 осложняется рядом проблем [2, 3]. Выделение трех молей водорода из одного моля NH_3BH_3 происходит ступенчато: первая молекула отщепляется в районе 110 °С, вторая – в районе 150 °С, для выделения третьей молекулы водорода требуются достаточно высокие температуры (> 300 °С). Генерация водорода по второй и третьей стадиям осложняется образованием побочных токсичных газовых продуктов [4].

Необходимость увеличения подвижности водорода при низких температурах в водородаккумулирующих композициях на основе NH_3BH_3 , обеспечивающей повышение выхода и чистоты выделяемого водорода, инициировала научно-исследовательскую работу по глубокому изучению и выявлению фундаментальных аспектов механизма термического разложения амминборана в присутствии различных дестабилизирующих факторов. Анализ литературы показывает, что существует несколько подходов, позволяющих дестабилизировать структуру гидрида: увеличение дисперсности за счет механической активации [5] и внесение в пористое пространство неорганических матриц [6, 7], термическое разложение в присутствии соединений благородных и переходных металлов [5, 8], MgH_2 [9], BN [10], NH_4Cl [11], термическое разложение в невод-

ных средах при варьировании природы органического растворителя [12, 13], под действием льюисовских и бренстедовских кислот [14], а также оснований [15].

Целью нашего исследования стало изучение термического разложения амминборана, нанесенного на диоксид титана анатазной модификации. В данном случае TiO_2 можно рассматривать не только с позиции диспергирующего агента, но и принимая во внимание возможное влияние химии его поверхности на состояние нанесенного гидрида. Отметим, что сравнительно недавно опубликована работа [16] об увеличении подвижности и снижении температуры десорбции водорода в случае композиции $\text{LiBH}_4\text{-TiO}_2$. Из литературы известно, что в зависимости от способов синтеза и модификации TiO_2 можно реализовывать различное распределение Льюисовских и Бренстедовских кислотных центров на его поверхности [17–20]. Кроме того, варьирование природы выбранного растворителя для нанесения гидрида и предварительная модификация поверхности диоксида титана также будет влиять на процесс термического разложения амминборана.

Экспериментальная часть

В работе использовали амминборан с чистотой 98,2 % производства ОАО «Авиабор» (г. Дзержинск). В качестве носителей были выбраны промышленные образцы диоксида титана анатазной модификации (см. табл.). Предварительно образцы TiO_2 были прокалены на воздухе при 500 °С в течение 4 ч.

Таблица

Физико-химические свойства образцов диоксида титана

Образец	Температура прокаливания, °С	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	Фазовый состав	ОКР, Å	Содержание примесей, мас. %
TiO_2	500	79	Анатаз 96 %, рутил 4 %	140	Nb – 0,04 S – 0,03 Fe – 0,22 Ca – 0,58
$\text{TiO}_2\text{-SO}_4^{2-}$	500	74	Анатаз 100 %	150	Nb – 0,25 S – 3,92 Fe – 0,07 Ca – 0,01

Примечание: TiO_2 – образец производства ОАО «Соликамский магниевый завод» (Россия); $\text{TiO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ – образец производства ОАО «Ленинабадский комбинат редких металлов» (Таджикистан).

Нанесение NH_3BH_3 на поверхность носителей осуществляли методом пропитки по влагеомкости из его растворов в дистиллированной воде или в этилендиамина (ЭДА, «ч»). Далее осуществляли сушку в вакуумном шкафу при комнатной температуре в течение 10 ч. Содержание амминборана в нанесенном образце рассчитывали, исходя из количества и концентрации пропиточного

раствора. Использование для определения содержания NH_3BH_3 метода химического анализа по бору оказалось неприемлемым, поскольку под действием кислоты происходило образование летучих соединений бора, что значительно занижало концентрацию бора в анализируемом растворе. Физические смеси NH_3BH_3 и диоксида титана были приготовлены механическим растиранием в ступке. Концентрации, обозначенные в тексте как %, соответствуют мас. %.

Образцы ЭДА/ TiO_2 и ЭДА/ $\text{TiO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ были синтезированы методом пропитки по влагоемкости исходных образцов TiO_2 этилендиамином и высушены в вакуумном шкафу при комнатной температуре в течение 10 ч. Вакуумной сушкой (в течение трех суток при комнатной температуре) раствора NH_3BH_3 в ЭДА был получен образец $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-ЭДА}$ (тв.).

Отметим, что все синтезируемые в ходе работы образцы и исходные вещества хранили в одинаковых условиях: в эксикаторе. Поскольку амминборан характеризуется высокой стабильностью, все манипуляции, связанные с подготовкой образцов к исследованиям, проводили на воздухе непосредственно перед экспериментом.

Удельную поверхность образцов TiO_2 определяли по тепловой десорбции аргона. Химический анализ содержания Nb, Fe, Ca в образцах TiO_2 определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе Optima 4300DV после растворения навески образца в смеси кислот H_2SO_4 и HF. Для определения серы брали кислотную вытяжку пробы в соляной кислоте.

Фазовый анализ образцов диоксида титана был исследован на дифрактометре URD-63 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Размеры области когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывали по формуле Шеррера. Количественный анализ содержания отдельных кристаллических фаз в образце был выполнен с использованием программы PCW [21].

Инфракрасные спектры образцов TiO_2 и гидридсодержащих композиций снимали на Фурье-спектрометре MB-102 (Bomen) и в двухлучевом режиме на спектрометре Specord 75 IR (Carl Zeiss Jena). Предварительно твердые образцы были затаблетированы с KBr.

Термический анализ проводили на установке STA 449 C Jupiter® в токе гелия (30 мл/мин) и интервале температур 25–300 °C при скорости подъема температуры (β) 1 или 10 °C/мин, а также в изотермическом режиме при 80 °C в течение 3 ч. Исследовали навески 5 мг, в случае исходного амминборана, и 50 мг, в случае нанесенных образцов амминборана, его физических смесей и образцов диоксида титана. О превращениях, происходящих при нагревании образцов, судили по термогравиметрической (ТГ) и дифференциальным (ДТГ, ДТА) кривым.

^{11}B и ^{13}C ЯМР спектры были получены на импульсном Фурье-спектрометре ЯМР Avance-II (Bruker) при вращении образцов под магическим углом в MAS датчике для 4 мм ротора. Скорость вращения составляла 10 кГц для одноимпульсных экспериментов и 5 кГц для экспериментов с кросс-поляризацией ^1H - ^{13}C . Возбуждение производилось 90-градусными импульсами, которые составляли 10 и 20 мкс для ^{11}B и ^{13}C соответственно. При ^1H - ^{13}C кросс-поляри-

зации время контакта составляло 6 мс, причем во время оцифровки включалось подавление гетероядерного диполь-дипольного взаимодействия по ^1H ядрам. В качестве стандартов шкалы химических сдвигов использовались линии от ТМС для ^{13}C ядер, и BF_3OEt_2 для ^{11}B . Все эксперименты проводились при комнатной температуре.

^{11}B и ^{13}C ЯМР спектры раствора амминборана в этилендиаmine были получены на импульсном фурье-спектрометре ЯМР Avance-II (Bruker) в датчике 10 мм. Длительности 90-градусных импульсов составляли 10 и 20 мкс для ^{11}B и ^{13}C , соответственно. В качестве стандартов шкалы химических сдвигов использовались линии от ТМС для ^{13}C ядер, и BF_3OEt_2 для ^{11}B . Все эксперименты проводились при комнатной температуре.

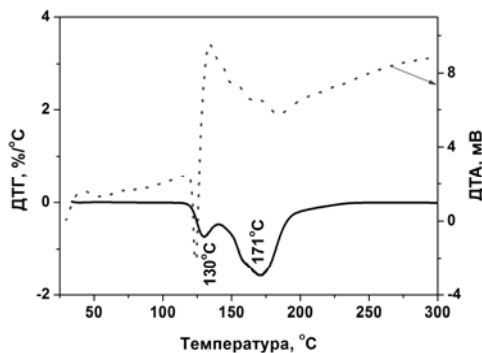
Результаты и их обсуждение

Термолиз исходного NH_3BH_3 и водородааккумулирующих композиций, приготовленных механическим смешением NH_3BH_3 и TiO_2

Известно [1–3], что амминборан при нагревании теряет водород ступенчато:



Терморазложение NH_3BH_3 по второй стадии сопровождается выделением не только молекул водорода, но и других газообразных продуктов, таких как мономерный NH_2BH_2 , боразин, диборан [4, 22]. Полученные нами результаты соответствуют данным, представленным в литературе. Из рис. 1 видно, что основная потеря массы характерна для второй стадии разложения амминборана. Полученные величины степени разложения NH_3BH_3 при 300°C составляют $\sim 70\%$, что указывает выделение побочных газообразных продуктов.



а)



б)

Рис. 1. Термическое разложение NH_3BH_3 при скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$:

а – кривые ДТГ и ДТА; б – степень разложения гидрида

При смешении амминборана с диоксидом титана в ступке степень его термического разложения уменьшается (рис. 2), что свидетельствует об уменьшении вклада термических процессов, приводящих к образованию побочных газовых продуктов.

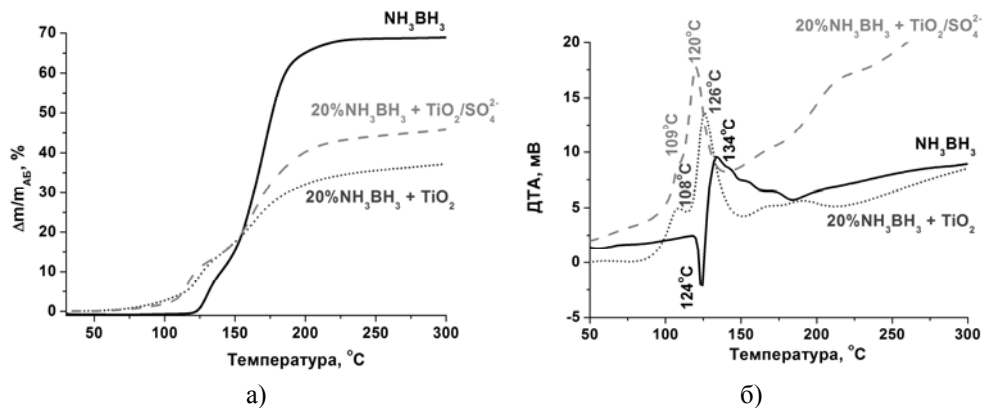


Рис. 2. Термическое разложения механической смеси NH_3BH_3 с TiO_2 при скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$: а – степень разложения гидрида; б – ДТА

При данном способе приготовления водородаккумулирующей композиции, согласно анализу кривых ДТА (рис. 2, б), не происходит изменение механизма термического разложения NH_3BH_3 . Также две стадии разложения амминборана наблюдаются в области температур до 300°C . Однако, происходит смещение максимумов пиков кривых ДТА в низкотемпературную область приблизительно на 10°C . Аналогичные закономерности наблюдались и при $\beta = 1^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Из литературы известно, что при внесении NH_3BH_3 в мезопористую структуру оксида кремния [6], а также в нанопористые углеродные криогели [7, 23] происходит снижение температуры разложения NH_3BH_3 , и, как следствие, уменьшается содержания боразина в выделяющемся водородсодержащем газе. Показано, что температура разложения амминборана коррелирует с размером пор [7]. Однако стоит отметить, что в процитированных выше работах для внесения амминборана в пористое пространство неорганических матриц использовали NH_3BH_3 в растворенном виде. Маловероятно, что в нашем случае снижение температуры разложения NH_3BH_3 в физических смесях с диоксидом титан связано с его диспергированием в пористом пространстве TiO_2 . Поскольку известно, что поверхность чистого анатаза характеризуется присутствием адсорбированной воды, набором гидроксильных групп и Льюисовских кислотных центров [24–26], можно предположить, что именно процесс взаимодействия гидрида с поверхностью анатаза привел к увеличению подвижности водорода. О взаимодействии NH_3BH_3 с TiO_2 косвенно свидетель-

ствует отсутствие эндотермического пика плавления на кривой ДТА в районе 110–120 °С, наблюдаемого в случае исходного NH_3BH_3 (рис. 2, б).

Для установления влияния химических свойств поверхности анатаза на термический процесс разложения NH_3BH_3 , нами были использованы образцы TiO_2 со схожей дисперсностью, но различающиеся составом примесей (см. табл.). В образце $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ содержится значительное количество сульфат-ионов. В соответствии с литературными данными [27–30] и с результатами наших предыдущих исследований [26] данный образец является твердой кислотой и характеризуется присутствием на поверхности сильных Бренстедовских, а также Льюисовских центров. По-видимому, именно данные свойства поверхности диоксида титана способствуют более низкотемпературному термолизу NH_3BH_3 , поскольку известно, что амминборан разлагается под действием неорганических кислот в водном растворе [31], а также Бренстедовских и Льюисовских кислот в органическом растворителе [14].

На рис. 3 представлены ИК спектры образца диоксида титана $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$, исходного NH_3BH_3 и физической смеси $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ с NH_3BH_3 . Отметим, что в спектре физической смеси NH_3BH_3 и $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ проявляются полосы поглощения (п. п.), относящиеся к колебаниям связей амминборана. Однако есть и спектральные доказательства взаимодействия компонентов в физической смеси.

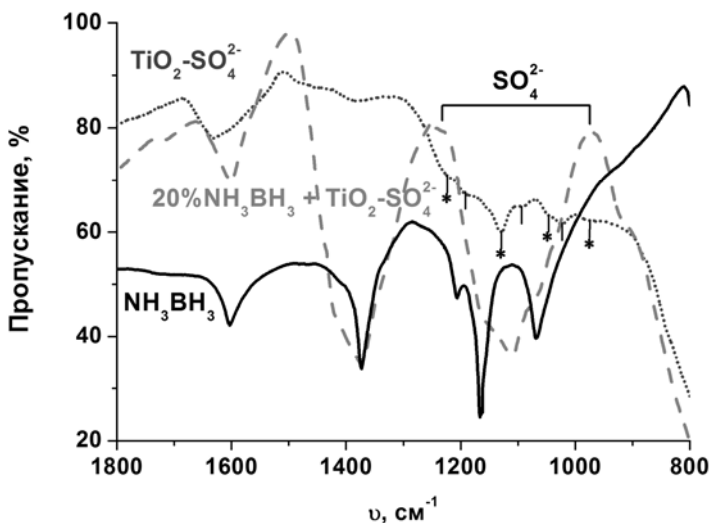


Рис. 3. ИК спектры образца диоксида титана $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$, физической смеси $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ и NH_3BH_3 , а также исходного NH_3BH_3 : (*) – поглощение иона SO_4^{2-} ; имеющего хелатную бидентантную координацию с C_{2v} симметрией

Так, в спектре исходного сульфатсодержащего $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ наблюдаются п. п. при 1225, 1180, 1125, 1090, 1040, 1020 и 985 cm^{-1} (на рис. 3 отмечены «|»).

Присутствие такого большого количества п.п. в спектральной области $\nu_3(\text{F}_2)$ и $\nu_1(\text{A}_1)$ колебаний сульфат-иона свидетельствует о существовании на поверхности носителя несколько типов его состояния. Полосы поглощения при 1225, 1125, 1040, 985 cm^{-1} согласно [26] можно отнести к поглощению иона SO_4^{2-} , имеющего хелатную бидентантную координацию с C_{2v} симметрией. Остальные п.п. соответствуют монодентантной координации (C_{3v}) [32].

При смешении сульфатсодержащего диоксида титана с амминбораном спектральная область поглощения сульфат-ионов существенно меняется: наблюдается интенсивное поглощение при 1100 cm^{-1} . Очевидно, что оно относится к колебаниям сульфат-иона, имеющего монодентантную координацию [26, 32]. Полосы поглощения, соответствующие бидентантной координации иона SO_4^{2-} , в рассматриваемом спектре отсутствуют. Кроме того, появляется интенсивная п.п. в области 1400 cm^{-1} , которую, согласно литературным данным [33, 34], можно отнести к колебаниям В-О связи. Таким образом, можно предположить, что при смешивании NH_3BH_3 с сульфатсодержащим TiO_2 наблюдается их взаимодействие с изменением состояния сульфат-иона и с образованием окисленных форм бора. Последние, по-видимому, являются продуктами гидролиза NH_3BH_3 , в том числе с участием протонов поверхности $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$. Гораздо меньшее проявление окисленных состояний бора характерно для физической смеси TiO_2 с NH_3BH_3 .

Исследование термоллиза амминборана и его физических смесей с TiO_2 в изотермическом режиме при 80 °С в течение 3 ч показало, что конечная степень разложения NH_3BH_3 в исходном гидриде составляет 1,48 %, тогда как для физических смесей 20 % $\text{NH}_3\text{BH}_3 + \text{TiO}_2$ и 20 % $\text{NH}_3\text{BH}_3 + \text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ получены более высокие значения: 5,21 и 6,38, соответственно. Следует отметить, что мы при получении данных значений учитывали потери массы, приходящиеся на исходные носители. Однако есть основание предположить, что реальные значения выше. Согласно данным ИК спектроскопии, при приготовлении физических смесей происходит значительное снижение содержания воды в исходном диоксиде титана. Из рис. 3 видно, что происходит уменьшение интенсивности п.п. деформационных колебаний воды при 1630 cm^{-1} , что подтверждает взаимодействие NH_3BH_3 с поверхностью диоксида титана, сопровождающееся вытеснением адсорбированной воды.

Термоллиз водородаккумулирующих композиций на основе NH_3BH_3 , нанесенного на TiO_2

Из анализа литературных данных [1] следует, что NH_3BH_3 хорошо растворяется в воде и спиртах. Однако эти растворители не подходят для нанесения данного гидрида на поверхность носителя, поскольку могут инициировать протекание реакций гидролиза и метанолиза [35, 36]. При наличии незначи-

тельного содержания благородных и переходных металлов на гетерогенной поверхности данные процессы достаточно легко осуществляются уже при комнатной температуре. Анализ литературы показал, что в качестве растворителя достаточно часто используется тетрагидрофуран (ТГФ). Однако достигаемая величина растворимости амминборана в ТГФ не позволяла использовать метод однократной пропитки для обеспечения высокой концентрации гидрида на носителе. Кроме того, ТГФ имеет низкую температуру испарения ($56\text{ }^{\circ}\text{C}$), что приводило к значительным отложениям NH_3BH_3 на стенках химической посуды. Экспериментально было установлено, что по величине растворимости наиболее подходящим растворителем является этилендиамин (ЭДА). Его использование позволяло наносить 10–20 мас. % гидрида на носитель в одну стадию.

Из нижеприведенных данных ДТГ-ДТА (рис. 4) видно, что механизм терморазложения амминборана в нанесенных системах зависит от природы используемого на стадии пропитки растворителя. Так, использование водного раствора NH_3BH_3 не изменило характер термического разложения гидрида. Полученные кривые ДТА и ДТГ для 13,7 % $\text{NH}_3\text{BH}_3/\text{TiO}_2$ – вода при скорости нагрева $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ схожи с данными, полученными для физической смеси (см. рис. 2, б).

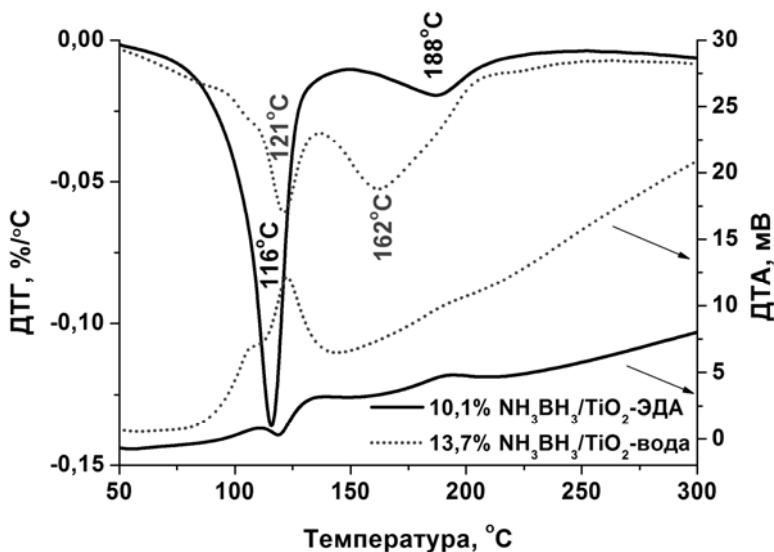


Рис. 4. Кривые ДТГ и ДТА разложения амминборана, нанесенного на диоксид титана из водного раствора и раствора NH_3BH_3 в этилендиаминае. Скорость нагрева $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$

Использование ЭДА в качестве растворителя меняет механизм терморазложения наносимого NH_3BH_3 . Особенно это отражается на первой низкотемпературной стадии разложения образцов. Так, для нанесенного образца 10,1 % $\text{NH}_3\text{BH}_3/\text{TiO}_2$ -ЭДА в кривой ДТГ наблюдается узкий интенсивный низкотемпературный пик при $116\text{ }^{\circ}\text{C}$ и небольшой высокотемпературный пик при $188\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 4). При этом наблюдаются существенные изменения в ДТА

кривой, исчезают ярко выраженные экзотермические эффекты в районе температур 100–150 °С, которые характерны как для образца 13,7 % $\text{NH}_3\text{BH}_3/\text{TiO}_2$ -вода, так и для образцов физических смесей NH_3BH_3 и TiO_2 (рис. 2, б). На кривой ДТА регистрируются достаточно широкие пики с плохо очерченными максимумами, присутствует эндотермический эффект в районе 120 °С.

Чтобы разобраться с особенностью термического разложения системы, содержащей высокодисперсный TiO_2 анатазной модификации, NH_3BH_3 и этилендиамин, был дополнительно изучен термолиз исходных образцов TiO_2 , образцов TiO_2 , пропитанных только ЭДА и высушенных под вакуумом. Кривые ДТГ показаны на рис. 5 и 6.

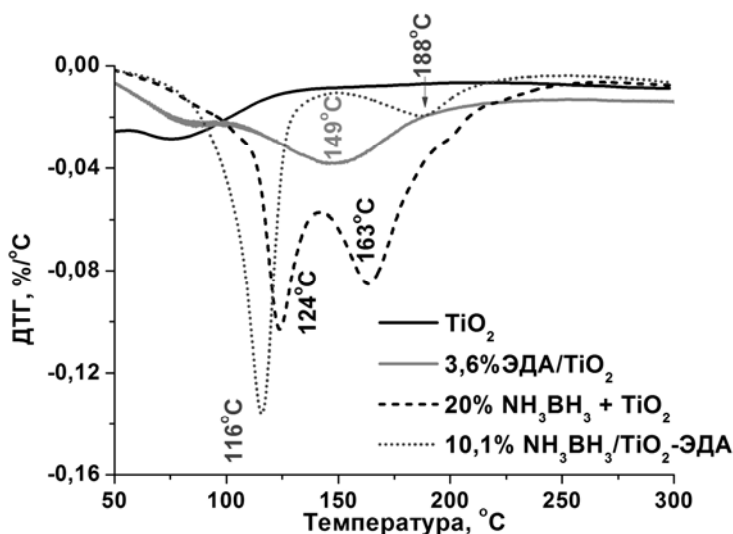


Рис. 5. Кривые ДТГ серии образцов на основе TiO_2 при скорости нагрева 10 °С/мин

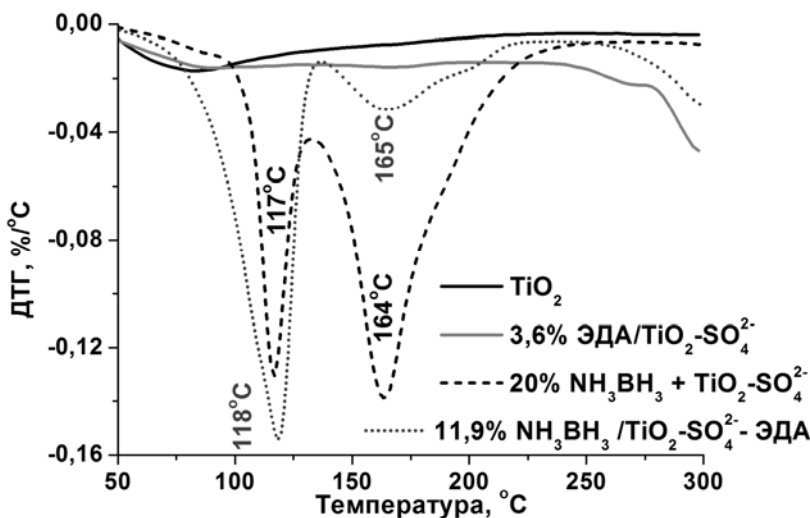


Рис. 6. Кривые ДТГ серии образцов на основе $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ при скорости нагрева 10 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$

Из представленных на рис. 5 и 6 результатов можно заключить, что наблюдаемые стадии разложения образцов NH_3BH_3 , нанесенного на диоксид титана из ЭДА, не могут быть отнесены к десорбции (либо разложению) растворителя, адсорбированного на поверхности носителя. Стадии термоллиза ЭДА, нанесенного на TiO_2 (образец 3,6 % ЭДА/ TiO_2), отсутствуют в ДТГ кривых образца нанесенного амминборана (образец 10,1 % $\text{NH}_3\text{BH}_3/\text{TiO}_2$ -ЭДА). С другой стороны, высокотемпературная ($> 300\text{ }^{\circ}\text{C}$) стадия разложения образца 3,6 % ЭДА/ $\text{TiO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ (рис. 6) обнаруживается в ДТГ кривой образца 11,9 % $\text{NH}_3\text{BH}_3/\text{TiO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ -ЭДА, что отражает физико-химические особенности взаимодействия этилендиамина как основания с кислотными центрами на поверхности сульфатсодержащего диоксида титана [37, 38].

Таким образом, появление интенсивной низкотемпературной формы терморазложения, изменение соотношения вклада потерь массы по первой и второй стадии термоллиза, регистрация нового профиля термических эффектов свидетельствуют об изменении характера термического разложения амминборана, нанесенного на диоксид титана из этилендиамина.

Может ли измениться механизм термоллиза NH_3BH_3 в присутствии ЭДА? Насколько важны в данном процессе физико-химические особенности гетерогенной поверхности носителя? Чтобы ответить на данные вопросы нами было изучено терморазложение сухого остатка, образующегося в результате вакуумной сушки при комнатной температуре пропиточного раствора амминборана в этилендиамина, а также проведено исследование этого образца методами ИК и ЯМР спектроскопии.

На рис. 7 представлены кривые ДТГ и ДТА для сухого остатка, формирующегося при вакуумной сушке пропиточного раствора амминборана в ЭДА. Данные ДТГ свидетельствуют о существенном влиянии ЭДА на термическое разложение NH_3BH_3 . Видно, что вместо первой низкотемпературной стадии дегидрирования NH_3BH_3 появляются две новые формы разложения образца, характеризующиеся существенно более низкими температурами максимумов. Положение второго пика термолита АБ остается практически неизменным, что, по-видимому, свидетельствует об образовании $(\text{NH}_2\text{BH}_2)_x$ в ходе первой стадии термолита.

Кроме того, наблюдаемые термические эффекты в ДТА кривых, отражающие эндотермическую стадию плавления и экзотермические стадии дегидрирования NH_3BH_3 , в системе NH_3BH_3 -ЭДА принципиально не изменились: уширились и сдвинулись в низкотемпературную область. Полученные результаты о влиянии этилендиамина на первую стадию разложения амминборана, сопровождающуюся выделением одной молекулы водорода и образованием полимерного продукта $(\text{NH}_2\text{BH}_2)_x$ согласуются с данными, опубликованными в работе [15]. В данной работе обсуждается эффект добавления твердого 1,8-бис (диметиламино)нафталина на терморазложение NH_3BH_3 . Известно, что 1,8-бис (диметиламино)нафталин является сильным донором электронов и способен легко отщеплять протон от разнообразных молекул. В случае термического разложения амминборана также установлено, что данное основание отщепляет протон от NH_3 -группы молекулы амминборана и инициирует стадию дегидрирования и полимеризации.

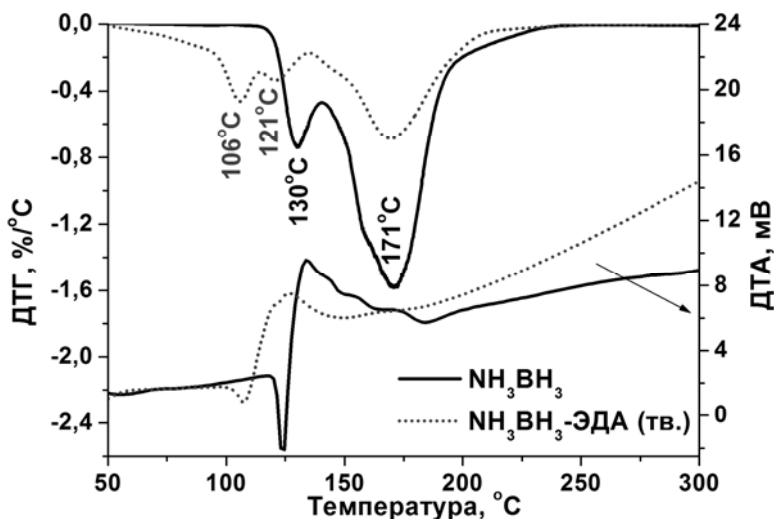


Рис. 7. Кривые ДТГ и ДТА для сухого остатка, формирующегося при вакуумной сушке пропиточного раствора NH_3BH_3 в ЭДА. Скорость нагрева 10 °C/мин

Полученные нами результаты о терморазложении NH_3BH_3 -ЭДА (тв.) не могут полностью объяснить данные термического анализа для образцов амминборана, нанесенных на диоксид титана из ЭДА. Однако тенденция появления новых низкотемпературных форм термолита NH_3BH_3 очевидна.

*ИК спектроскопия водородаккумулирующих композиций
на основе NH_3BH_3*

На рис. 8 представлены ИК спектры исходных соединений NH_3BH_3 , этилендиамина, раствора NH_3BH_3 в этилендиамина и сухого твердого остатка, образующегося в результате вакуумной сушки раствора NH_3BH_3 -ЭДА. Отметим, что полученные нами спектры амминборана и этилендиамина хорошо совпадают с ранее описанными в литературе [39–42]. Из-за присутствия в NH_3BH_3 и ЭДА NH_2 -группы и перекрывания регистрируемых полос поглощения детальная интерпретация рассматриваемых спектров затруднена. Однако имеются веские доказательства взаимодействия между этими компонентами как в растворе, так и в твердом остатке.

Из сопоставления спектральных кривых видно, что при растворении NH_3BH_3 в ЭДА наблюдаются изменения в спектре амминборана. Очевидно, что данные изменения могут рассматриваться как с точки зрения перехода гидрида в другое агрегатное состояние, так и с точки зрения взаимодействия между молекулами NH_3BH_3 и ЭДА в ходе процесса растворения. Рассмотрим наиболее важные, с нашей точки зрения, спектральные особенности данного раствора. Так, в области валентных колебаний N-H связи появляется дополнительная полоса поглощения при 3070 см^{-1} . При этом исчезают п.п. при 3260 и 3200 см^{-1} , которые наблюдались в ИК спектре исходного NH_3BH_3 . Кроме того, заметно меняется область валентных колебаний B-N связи: появляются две достаточно интенсивные и хорошо очерченные п.п. при 2400 и 2260 см^{-1} . Исчезают п.п. в области валентных колебаний связи B-N при 770 и 720 см^{-1} . С другой стороны, наблюдается значительное изменение спектральной области деформационных колебаний CH_2 группы в этилендиамина. Вместо трех полос поглощения при 1450 , 1350 , 1310 см^{-1} характерных для исходного ЭДА, наблюдается одна интенсивная п.п. при 1385 см^{-1} , которую можно отнести как к колебаниям $\nu \text{ BH}$, $\gamma \text{ NH}_2$ в NH_3BH_3 , так и деформационным колебаниям CH_2 группы.

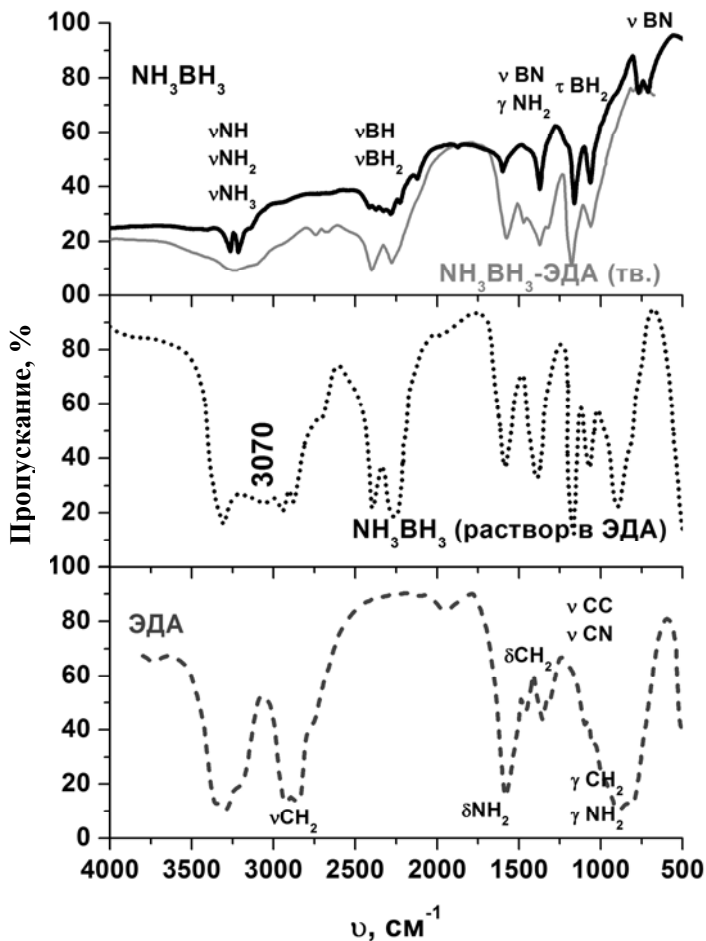


Рис. 8. ИК спектры исходных амминборана и этилендиамина, а также раствора NH_3BH_3 в ЭДА и сухого твердого остатка NH_3BH_3 -ЭДА (тв.), образующегося в результате вакуумной сушки раствора NH_3BH_3 -ЭДА. Обозначение колебаний:

ν – валентные; δ – деформационные плоскостные; γ – деформационные внеплоскостные; τ – торсионные

Высушивание раствора NH_3BH_3 в ЭДА под вакуумом приводит к дальнейшим спектральным изменениям. Так, в области валентных колебаний C-H и N-H связей (~ 3600 – 3000 см^{-1}) появляется широкая полоса поглощения с плохо разрешенными максимумами. Наблюдаются дополнительные полосы поглощения при 2740 и 2670 см^{-1} . В спектральной области валентных B-H колебаний, также как и в растворе, присутствуют две отчетливые полосы при 2400 и 2270 см^{-1} , что свидетельствует о направленном изменении валентных колебаний B-H связей под действием ЭДА. О присутствии молекул ЭДА в изучаемом образце свидетельствуют вновь проявившиеся деформационные колебания CH_2 группы при 1470 , 1360 , 1320 см^{-1} , которые относительно п. п. исходного ЭДА смещены в высокочастотную область. При этом исчезает интенсивная п. п. при 890 см^{-1} , ранее наблюдаемая в спектре ЭДА и в растворе NH_3BH_3

в ЭДА, не проявляются колебания ν B-N связи, и имеет место повышение уровня фонового поглощения.

Рассмотрим ИК спектры образцов NH_3BH_3 , нанесенного из ЭДА на TiO_2 (рис. 9).

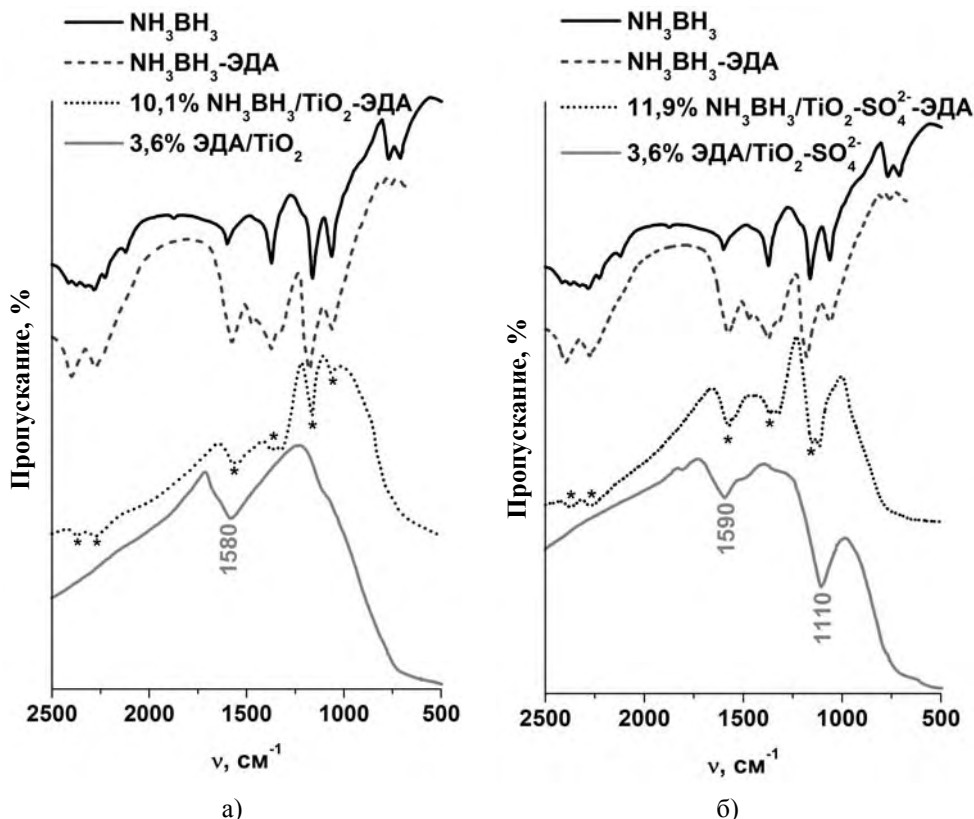


Рис. 9. ИК спектры исходного NH_3BH_3 и композиции NH_3BH_3 -ЭДА (тв.), а также нанесенного ЭДА и нанесенного NH_3BH_3 из раствора ЭДА на поверхность (а) TiO_2 и (б) $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$. Звездочками в спектре отмечены п.п., которые могут быть отнесены

к поглощению NH_3BH_3 . Спектры приведены со сдвигом по оси ординат

Экспериментально было установлено, что при пропитке образцов диоксида титана этилендиамином и последующей вакуумной сушке наблюдается закрепление ЭДА на поверхности носителя. Об этом свидетельствует появление в области деформационных колебаний CH_2 и NH_2 ($1700\text{--}1300\text{ см}^{-1}$) широкого поглощения с максимумами при 1580 см^{-1} , характерного для 3,6 % ЭДА/ TiO_2 и 1590 см^{-1} для 3,6 % ЭДА/ $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$. Отсутствие хорошо разрешенных п.п., характерных для этилендиамина (рис. 8), свидетельствуют о сильном взаимодействии молекул ЭДА с поверхностью диоксида титана. При этом стоит отметить, что на фоне п.п. при 1580 (или 1590 см^{-1}) отсутствуют деформационные колебания адсорбированной воды с п.п. при 1630 см^{-1} . Присутствие воды на поверхности титана при данных условиях подготовки образца к исследова-

нию является типичным [24], и также регистрировалось нами в исходных образцах диоксида титана (рис. 3). Этилендиамин, как сильное основание, замещает воду и стабилизируется на кислотных центрах анатаза.

Другой механизм стабилизации ЭДА, исходя из особенностей спектра 3,6 % ЭДА/ $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ (рис. 9, б), можно предположить в случае сульфатсодержащего диоксида титана. Ранее нами было описано (рис. 3), что для исходного $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ характерны полосы поглощения при 1225, 1180, 1125, 1090, 1040, 1020 см^{-1} , соответствующие колебаниям сульфат-анионов различным образом координированных на поверхности диоксида титана (монодентантно и бидентантно). После нанесения на поверхность носителя ЭДА имеет место значительный рост интенсивности п. п. при 1110 см^{-1} , а п. п. при 1225 и 1180 см^{-1} не наблюдаются. Это может свидетельствовать о том, что ЭДА активно взаимодействует с сульфатной группой, направленно меняя ее координацию на монодентантную [26, 32, 38]. О сильном взаимодействии ЭДА с поверхностью данного носителя также может свидетельствовать и высокочастотный сдвиг п. п. в области валентных колебаний N-H и C-H связей.

Анализ спектров образцов NH_3BH_3 , нанесенных из ЭДА на поверхность диоксида титана, показывает, что, исключая область поглощения сульфат-анионов, для образца 10,1 % $\text{NH}_3\text{BH}_3/\text{TiO}_2$ -ЭДА (рис. 9, а) и образца 11,9 % $\text{NH}_3\text{BH}_3/\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ -ЭДА (рис. 9, б) наблюдается приблизительно одинаковый набор линий. Данные полосы поглощения относятся к характеристическим колебаниям амминборана. Интересным является факт, что область валентных колебаний BH_2 (2500–2100 см^{-1}) представлена двумя п. п. при 2375 и 2270 см^{-1} . Такой же дуплет полос поглощения наблюдался ранее в спектрах раствора NH_3BH_3 в ЭДА и сухого остатка, образующегося при вакуумной сушке этого раствора (рис. 8). На основании этих данных можно предположить, что регистрация этих двух п. п. свидетельствует о сохранении типа взаимодействия NH_3BH_3 и ЭДА на поверхности диоксида титана независимо от химии его поверхности.

Кроме того, нанесенный NH_3BH_3 на поверхности TiO_2 из ЭДА, характеризуется высокой стабильностью к нежелательному процессу гидролиза. Напомним, что ранее п. п. в районе 1400 см^{-1} , относящаяся к колебаниям B-O связи, регистрировалась в спектре физической смеси NH_3BH_3 с TiO_2 (рис. 3). Аналогичная интенсивная п. п., помимо п. п., относящихся к NH_3BH_3 , наблюдается и в спектре образца 13,7 % $\text{NH}_3\text{BH}_3/\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, когда нанесение гидрида на диоксид титана осуществляли из водного раствора (рис. 10).

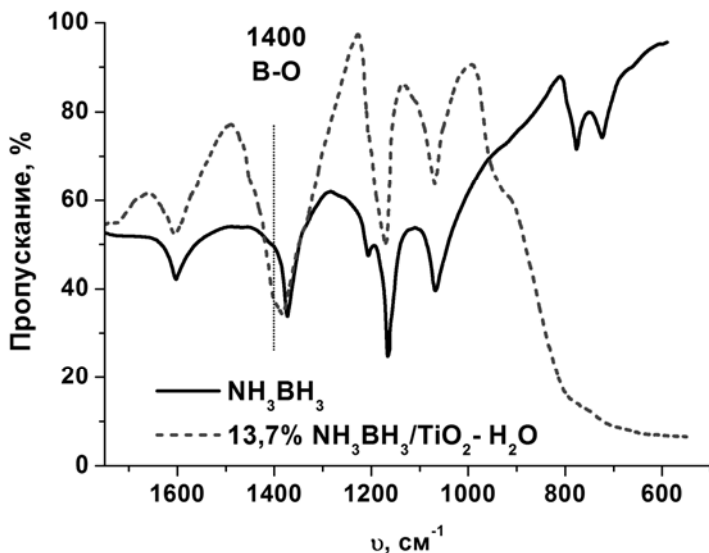


Рис. 10. ИК спектр исходного NH_3BH_3 и NH_3BH_3 нанесенного на TiO_2 из водного раствора

Отметим, что эта п.п. отсутствует в спектрах образцов нанесенного гидроксида, когда в качестве растворителя используется ЭДА. Полученные данные еще раз свидетельствуют о негативной роли воды, содержащейся в водородоаккумулирующих композициях, в присутствии которой может протекать частичный гидролиз амминборана с образованием BO_2^- аниона [33, 34] в ходе приготовления, а также при хранении образцов. Нанесение NH_3BH_3 , используя ЭДА как растворитель, приводит к замещению этилендиамином воды на кислотных центрах анатаза и к ее удалению в ходе дальнейшей вакуумной сушки. Таким образом, сильные электронодонорные свойства ЭДА защищают нанесенную гидридную композицию от адсорбции воды на поверхности диоксида титана. Кроме того, можно предположить, что модификация поверхности диоксида титана ЭДА не позволяет взаимодействовать амминборану непосредственно с кислотными центрами анатаза, что и приводит к стабилизации комплекса NH_3BH_3 -ЭДА на его поверхности, и спектральные особенности данного нанесенного комплекса практически не зависят от химии поверхности используемого диоксида титана.

Таким образом, данные ИК спектроскопии позволили установить, что нанесение NH_3BH_3 на поверхность диоксида титана из его раствора в ЭДА приводит к стабилизации комплекса NH_3BH_3 -ЭДА на поверхности носителя, который характеризуется устойчивостью к гидролизу.

^{13}C , ^{11}B ЯМР спектроскопия водородоаккумулирующих композиций NH_3BH_3 – этилендиамин

На рис. 11 представлены ^{11}B ЯМР спектры исходного образца амминборана, его раствора в ЭДА, и сухого твердого остатка, образующегося при вакуумной сушке NH_3BH_3 -ЭДА раствора. Спектр нанесенного образца NH_3BH_3 в силу его высокой реакционной способности на данном этапе снять не удалось, поскольку вращение при комнатной температуре ротора с образцом приводило к его разложению.

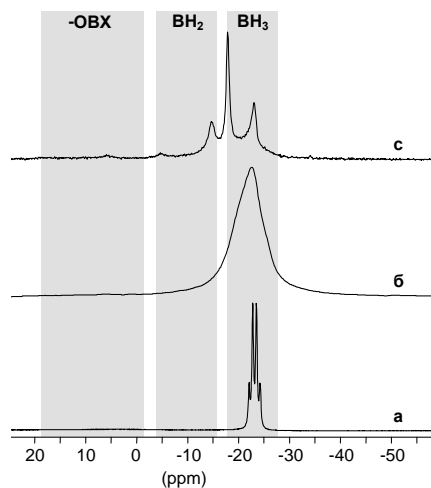


Рис. 11. Спектры ^{11}B ЯМР MAS-датчике: а – раствора NH_3BH_3 в ЭДА; б – исходного NH_3BH_3 ; с – твердого остатка NH_3BH_3 -ЭДА, образующегося при вакуумной сушке соответствующего раствора

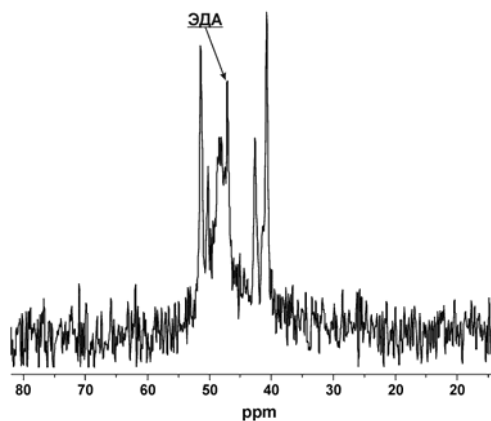


Рис. 12. Спектр ^{13}C ЯМР в MAS-датчике твердого остатка NH_3BH_3 -ЭДА, образующегося при вакуумной сушке соответствующего раствора NH_3BH_3 в ЭДА

Показано, что ^{11}B ЯМР спектр исходного амминборана (рис. 11) характеризуется широкой линией при $-22,5$ м. д., которая согласуется с литературными данными [43]. Растворение NH_3BH_3 в этилендиаmine при комнатной температуре не приводит к разрушению структуры NH_3BH_3 . Об этом свидетельствует присутствие квартета линий при $-22,5$ м. д. с $J = 93$ Гц (рис. 11, а), что типично для ^{11}B ЯМР спектров растворенного NH_3BH_3 [13]. Кроме того, о стабильности компонентов в растворе NH_3BH_3 -ЭДА также свидетельствовали ^{13}C и ^1H ЯМР спектры.

Исследование твердого сухого остатка, образующегося в результате вакуумной сушки раствора NH_3BH_3 в ЭДА, показало, что в ^{11}B ЯМР спектре помимо линии ($-22,5$ м. д.), относящейся к исходному NH_3BH_3 , присутствуют две интенсивные новые линии при $-18,0$ и $-14,7$ м. д. Кроме того, в ^{13}C ЯМР спектре этого образца также было зафиксировано появление нескольких линий при $51,4$; $50,2$; $48,4$; $47,1$; $42,6$ и $40,7$ м. д. (рис. 12). Из них только сигнал при 48 м. д. может соответствовать исходному ЭДА.

Таким образом, при исследовании раствора амминборана в ЭДА, приготовленного для стадии пропитки, никаких изменений в окружении атомов бора и углерода относительно их состояния в исходных NH_3BH_3 и ЭДА, ЯМР

не было зафиксировано, что свидетельствует о стабильности структуры компонентов раствора. Однако, появление новых сигналов, нехарактерных для исходных NH_3BH_3 и ЭДА, было зарегистрировано в ^{11}B и ^{13}C ЯМР спектрах образца, полученного при вакуумной сушке раствора NH_3BH_3 -ЭДА. Принимая во внимание высокую реакционную способность данной системы, можно предположить, что регистрируемые новые линии могут относиться как к взаимодействию NH_3BH_3 с ЭДА в исходном соединении, так и к продуктам частичного разрушения этого соединения под действием теплового эффекта вращения. Отметим, что нет точных совпадений между химическими сдвигами, регистрируемыми нами в ^{11}B ЯМР спектре, с ранее опубликованными данными по ^{11}B ЯМР продуктов термолитиза амминборана [43, 44].

Заключение

Синтезированы водородоаккумулирующие композиции, содержащие амминборан и TiO_2 анатазной модификации, путем физического смешения и нанесения методом пропитки из растворов. Показано, что этилендиамин является более предпочтительным растворителем, который позволяет нанести большое количество амминборана на поверхность носителя, избежать гидролиза гидрида и снизить температуру начала термолитиза. Исследование методом ^{13}C и ^{11}B ЯМР MAS спектроскопии позволило установить, что в композиции NH_3BH_3 -ЭДА изменяется окружение бора и углерода. С помощью ИК-Фурье спектроскопии обнаружено, что композиция NH_3BH_3 -ЭДА стабилизируется на поверхности диоксида титана. При этом наблюдается уменьшение количества адсорбированной воды, предотвращая нежелательный процесс гидролиза с участием функциональных групп носителя. Таким образом, продемонстрировано, что нанесение амминборана на диоксид титана увеличивает подвижность водорода, и условия приготовления водородгенерирующих композиций существенно влияют на характер газогенерации.

Авторы работы выражают искреннюю признательность Щипановой Г. Р., Литвак Г. С., Лапиной О. Б., Хабибулину Д. Ф., а также РФФИ (грант № 09-08-00505а) за финансовую поддержку.

Список литературы

1. Stephens F. H., Pons V., Baker R. T. Ammonia-borane: the hydrogen source par excellence? // Dalton Transactions. 2007, N 25. P. 2613–2626.
2. Wang P., Kang X. Hydrogen-rich boron-containing materials for hydrogen storage // Dalton Transactions. 2008, N 40. P. 5400–5413.
3. Peng B., Chen J. Ammonia borane as an efficient and lightweight hydrogen storage medium // Energy & Environmental Science. N 1, 2008. P. 479–483.

4. Baitalow F., Baumann J., Wolf G., Jaenicke-Rößler K., Leitner G. Thermal decomposition of B-N-H compounds investigated by using combined thermoanalytical methods // *Thermochimica Acta*. N 1–2, 2002. Vol. 391. P. 159–168.
5. De Benedetto S., Carewska M., Cento C., Gislon P. et. al. Effect of milling and doping on decomposition of NH_3BH_3 complex // *Thermochimica Acta*. N 2, 2006. Vol. 441. P. 184–190.
6. Gutowska A., Li L., Shin Y., Wang C. M. et. al. Nanoscaffold mediates hydrogen release and the reactivity of ammonia borane // *Angewandte Chemie – International Edition*. 2005, N 23. Vol. 44. P. 3578–3582.
7. Sepehri S., García B. B., Cao G. Influence of surface chemistry on dehydrogenation in carbon cryogel ammonia borane nanocomposites // *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2009, N 5. P. 599–603.
8. Cheng F. Y., Ma H., Li Y. M., Chen J. $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$ ($x = 0-0.12$) hollow spheres as catalysts for hydrogen generation from ammonia borane // *Inorganic Chemistry*. 2007, N 3. Vol. 46. P. 788–794.
9. Kang X., Ma L., Fang Z., Gao L. et. al. Promoted hydrogen release from ammonia borane by mechanically milling with magnesium hydride: a new destabilizing approach // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2009, N 14. Vol. 11. P. 2507–2513.
10. Neiner D., Karkamkar A., Linehan J. C., Arey B. et. al. Promotion of Hydrogen Release from Ammonia Borane with Mechanically Activated Hexagonal Boron Nitride // *Journal of Physical Chemistry C*. 2009, N 3. Vol. 113. P. 1098–1103.
11. Heldebrant D. J., Karkamkar A., Hess N. J., Bowden M. et. al. The effects of chemical additives on the induction phase in solid-state thermal decomposition of ammonia borane // *Chemistry of Materials*. 2008, N 16. Vol. 20. P. 5332–5336.
12. Wang J. S., Geanangel R. A. ^{11}B NMR studies of the thermal decomposition of ammonia-borane in solution // *Inorganica Chimica Acta*. 1988, N 2. Vol. 148. P. 185–190.
13. Shrestha R. P., Diyabalanage H. V. K., Semelsberger T. A. et. al. Catalytic dehydrogenation of ammonia borane in non-aqueous medium // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009, N 6. Vol. 34. P. 2616–2621.
14. Stephens F. H., Baker R. T., Matus M. H., Grant D. J. et. al. Acid Initiation of Ammonia-Borane Dehydrogenation for Hydrogen Storage // *Angewandte Chemie – International Edition*. 2007, N 5. Vol. 46. P. 746–749.
15. Himmelberger D. W., Yoon C. W., Bluhm M. E., Carroll P. J., Sneddon L. G. Base-Promoted Ammonia Borane Hydrogen-Release // *Journal of the American Chemical Society*. 2009, N 39. Vol. 131. P. 14101–14110.
16. Yu X. B., Grant D. M., Walker G. S. Low-Temperature Dehydrogenation of LiBH_4 through Destabilization with TiO_2 // *Journal of Physical Chemistry C*. 2009, N 29. Vol. 112. P. 11059–11062.
17. Martra G. Lewis acid and base sites at the surface of microcrystalline TiO_2 anatase: relationships between surface morphology and chemical behaviour // *Applied Catalysis A: General*. 2000, N 1–2. Vol. 200. P. 275–285.
18. Di Paola A., Garcia-Lopez E., Marci G., Marti C. et. al. Surface characterisation of metal ions loaded TiO_2 photocatalysts: structure-activity relationship // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2004, N 3. Vol. 48. P. 223–233.

19. Rajesh B., Sasirekha N. R., Chen Y.-W. Influence of acid precursors on physicochemical properties of nanosized titania synthesized by thermal-hydrolysis method // *Materials Research Bulletin*. 2008, N 3. Vol. 43. P. 682–692.
20. Kulkarni A. P., Muggli D. S. The effect of water on the acidity of TiO₂ and sulfated titania // *Applied Catalysis A: General*. 2006, N 2. Vol. 302. P. 274–282.
21. Kraus W., Nolze G., PowderCell for Windows (version 2.3), Federal Institute for Materials Research and Testing. Berlin: Germany, 1999.
22. Wolf G., Baumann J., Baitalow F., Hoffmann F. P. Calorimetric process monitoring of thermal decomposition of B-N-H compounds // *Thermochimica Acta*. 2000, N 1–2. Vol. 343. P. 19–25.
23. Feaver A., Sepehri S., Shamberger P., Stowe A. et. al. Coherent Carbon Cryogel-Ammonia Borane Nanocomposites for H₂ Storage // *Journal of Physical Chemistry B*. 2007, N 26. Vol. 111. P. 7469–7472.
24. Hadjiivanov K. I., Klissurski D. G., Davydov A. A. Study of phosphate-modified TiO₂ (anatase) // *Journal of Catalysis*. 1989, N 2. Vol. 116. P. 498–505.
25. Tanaka K., White J. M. Characterization of species adsorbed on oxidized and reduced anatase // *Journal of Physical Chemistry*. 1982, N 24. Vol. 86. P. 4708–4714.
26. Физико-химические и каталитические свойства оксидных медьтитановых катализаторов, влияние хлорид- и сульфат-анионов / О. В. Комова. Дис. канд. хим. наук. Новосибирск, 2000.
27. Corma A. Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions // *Chemical Reviews*. 1995, N 3. Vol. 95. P. 559–614.
28. Crocker M., Herold R. H. M., Wilson A. E., Mackay M. et. al. ¹H NMR spectroscopy of titania. Chemical shift assignments for hydroxy groups in crystalline and amorphous forms of TiO₂ // *Journal of the Chemical Society. Faraday Transactions*. 1996, N 15. Vol. 92. P. 2791–2798.
29. Хаджииванов К. И., Давыдов А. А. ИК-спектроскопическое изучение поверхности TiO₂-анатаз, модифицированного кислотой // *Кинетика и катализ* 1988, N 2. Т. 29. С. 460–465.
30. Панов А.Г., Иванов А.В., Кустов Л.М., Казанский В.Б. Исследование кислотных свойств TiO₂, модифицированного ионами SO₄²⁻ // *Кинетика и катализ*. N 3, 1997. Т. 38. P. 468-473.
31. Kelly H. C., Marriott V. B. Reexamination of the mechanism of acid-catalyzed amine-borane hydrolysis. The hydrolysis of ammonia-borane // *Inorganic Chemistry*. 1979, N 10. Vol. 18. P. 2875–2878.
32. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991.
33. Servoss R. R., Clark H. M. Vibrational Spectra of Normal and B¹⁰-Labeled Methyl Borate // *Journal of Chemical Physics*. 1957, N 5. Vol. 26. P. 1179–1183.
34. Denev I., Markova I. FT-IR spectroscopy investigations of Co nanostructured materials // *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*. 2008, N 4. Vol. 43. P. 427–432.
35. Xu Q., Chandra M. A portable hydrogen generation system: Catalytic hydrolysis of ammonia-borane // *Journal of Alloys and Compounds*. 2007. Vol. 446–447. P. 729–732.

36. Ramachandran P. V., Gagare P. D. Preparation of Ammonia Borane in High Yield and Purity, Methanolysis, and Regeneration // *Inorganic Chemistry*. 2007, N 19. Vol. 46. P. 7810–7817.
37. Arita H., Arita A., Kishi K. Reaction of ethylenediamine with ultra-thin titanium oxides on Cu(100) modified by sodium oxide // *Surface Science*. 2002, N 1–2. Vol. 516. P. 191–202.
38. Desmartin-Chomel A., Flores J. L., Bourane A., Clacens J. M. et. al. Calorimetric and FTIR Study of the Acid Properties of Sulfated Titanias // *Journal of Physical Chemistry B*. 2006, N 2. Vol. 110. P. 858–863.
39. Segal L., Eggerton F. Infrared Spectra of Aliphatic Normal Mono-Amines and Alpha-Omega Diamines // *Applied Spectroscopy*. 1961, N 4. Vol. 15. P. 112–116.
40. Amado A. M., Otero J. C., Marques M. P. M., de Carvalho L. A. E. B. Spectroscopic and Theoretical Studies on Solid 1,2-Ethylenediamine Dihydrochloride Salt // *A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry*. 2004, N 12. Vol. 5. P. 1837–1847.
41. Baumann J., Baitalow F., Wolf G. Thermal decomposition of polymeric amino-borane (H_2BNH_2)_x under hydrogen release // *Thermochimica Acta*. 2005, N 1–2. Vol. 430. P. 9–14.
42. Lee S. M., Kang X.-D., Wang P., Cheng H.-M., Lee Y.H. You have full text access to this content A Comparative Study of the Structural, Electronic, and Vibrational Properties of NH_3BH_3 and $LiNH_2BH_3$: Theory and Experiment // *A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry*. 2009, N 11. Vol. 10. P. 1825–1833.
43. Sepehri S., Feaver A., Shaw W. J., Howard C. J. et. al. Spectroscopic Studies of Dehydrogenation of Ammonia Borane in Carbon Cryogel // *Journal of Physical Chemistry B*. 2007, N 51. Vol. 111. P. 14285–14289.
44. Stowe A. C., Shaw W. J., Linehan J. C., Schmid B., Autrey T. In situ solid state ¹¹B MAS-NMR studies of the thermal decomposition of ammonia borane: mechanistic studies of the hydrogen release pathways from a solid state hydrogen storage material // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2007, N 15. Vol. 9. P. 1831–1836.

STUDY OF SUPPORTED AMMONIA BORANE THERMOLYSIS

O. V. Netskina, O. V. Komova, V. I. Simagina, G. V. Odegova

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk
netskina@catalysis.ru

A hydrogen generating compositions based on ammonia borane have been studied. It is shown that NH_3BH_3 supporting on titania (anatase) leads to increasing of hydrogen mobility at temperature of < 100 °C. The maximum effect is detected in the case of sulfate containing titania, which characterized by the presence on the surface of strong Lewis and Brønsted centers. According to NMR and FTIR investigations, an interaction of ammonia borane with support and solvent during preparation stage affects the character of hydride decomposition.