

## НАНОКОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ МАГНІЮ ДЛЯ ЗБЕРІГАННЯ ВОДНЮ: ДОСЯГНЕННЯ ТА ПЕРСПЕКТИВИ (Огляд)

I. Ю. ЗАВАЛІЙ, В. В. БЕРЕЗОВЕЦЬ, Р. В. ДЕНИС

*Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів*

Описано три ключові проблеми водневої енергетики, які полягають у ефективному одержанні, зберіганні та використанні водню. Зроблено огляд праць з досліджень різних типів матеріалів для акумулювання водню і, зокрема, нанокompозитів на основі магнію як найперспективніших. Основну увагу приділено аналізу розмірів частинок складників композитного матеріалу, а також впливу каталітичних додатків на параметри сорбції-десорбції водню. Подано короткий огляд публікацій власних результатів з механохімічного синтезу  $MgH_2$  та нові результати для композитів на основі магнію з додатками нано-Ті. Описано синтез та властивості виготовлених з української сировини матеріалів та висвітлено перспективи застосування гідридних композитів на основі магнію.

**Ключові слова:** водень, магній, механохімічний синтез, наноматеріали, композитні матеріали.

Вичерпність викопного палива та глобальні екологічні проблеми зробили особливо актуальними питання про розвиток альтернативної енергетики, яка базується на відновлюваній енергії сонця та вітру. Ця енергетика включає в себе і використання водню як енергоносія з питомою теплотою згорання  $120 \text{ MJ/kg}$ , що втричі перевищує цей показник для бензину. В результаті спалювання водню утворюється тільки вода. Саме тому водень вважають ідеальним “екологічно толерантним” енергоносієм для мобільних та стаціонарних пристроїв. Але реалізація переваг водню для акумулювання та перенесення енергії залежить від успішного розроблення ефективних та економічно доцільних матеріалів, технологій та обладнання [1].

Отримання газоподібного водню з води шляхом електролізу (найпоширеніший на сьогодні спосіб) або іншими методами (наприклад, отримання водню з біомаси) вимагає значних затрат енергії і цей процес є *першою ключовою* як науковою, так і технічною проблемою. *Другою ключовою* проблемою розвитку водневої енергетики є зберігання та транспортування водню. Його можна зберігати у вигляді стисненого газу, криогенної рідини чи твердих матеріалів, в яких він хімічно або фізично зв'язаний. До останнього типу матеріалів належать гідриди металів та інтерметалічних сполук (ІМС), комплексні гідриди, вуглецеві матеріали або металоорганічні каркасні сполуки. В низці практичних застосувань водень у чистому вигляді не зберігають і не транспортують, а отримують з відповідних реагентів на борту транспортного засобу або за місцем його використання (наприклад, шляхом риформінгу метанолу, гідролізних реакцій [2–4] тощо). Використання або спалювання водню й отримання енергії є *третьою ключовою* проблемою. З проривними досягненнями у сфері паливно-коміркових технологій (і перш за все завдяки відкриттю протонно-обмінних мембран, які дозволили здійснювати процес за кімнатних температур [5, 6]) всі ланки водневої енергетики отримали серйозні стимули для розвитку.

Нижче зупинимося на проблемі зберігання водню шляхом поглинання з утворенням хімічних сполук у вигляді металогідридів. Міністерство енергетики США (DOE) періодично публікує довгострокове бачення щодо зберігання водню з урахуванням економічних та екологічних вимог [7]. Для комерційної придатності гідридного матеріалу мінімальна вагова та об'ємна ємність за воднем повинна бути 6,5 wt.% і 65 g/l, відповідно, за температури виділення водню 60...120°C. Слід констатувати, що попри значні зусилля поставлені цілі досягнуті не повністю. За задовільних значень ємності інші параметри (температура сорбції-десорбції та циклічна стабільність) залишаються поза межами придатності для широкого спектра практичних застосувань.

На сьогодні стає зрозуміло, що незважаючи на хорошу оборотність, вуглецеві наноструктури без включення інших сорбуючих додатків не можуть зберігати достатньо великі кількості водню за нормальних тисків та температур [8, 9]. Інтенсивно досліджували також комплексні гідриди ( $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ ,  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{NaAlH}_4$  тощо) [10–12]. Ентузіазм дослідників базувався на високих значеннях вмісту водню, проте застосування різного типу каталізаторів не вирішило проблеми оборотності поглинання та циклічної стабільності цих матеріалів [10, 13–15].

Зберігання водню в металогідридах є об'ємно-ефективним і безпечним способом, а зворотне виділення його можна реалізувати незначною зміною температури та тиску. Проте суттєвим недоліком металогідридних матеріалів на основі сплавів титану, цирконію, рідкісноземельних металів (РЗМ) є невисока вагова ємність, яка не перевищує 2 wt.%. Останні десятиліття у світі зростає інтерес до гідридів легких металів таких, як літій, алюміній, магній та різних сполук і композицій на їх основі. Особливо цікавим є гідрид магнію, який містить 7,66 wt.% водню і є дешевшим за інші металогідридні матеріали. Він має щільність зберігання  $6,5 \text{ H}\cdot\text{at}/\text{cm}^3$ , що є значно більше такого значення для газоподібного водню ( $0,99 \text{ H}\cdot\text{at}/\text{cm}^3$ ) [16]. Проте практичне використання гідриду магнію у системах зберігання водню обмежене через низку суттєвих недоліків: високі температури/тиски ( $> 300^\circ\text{C}$  та  $5 \dots 10 \text{ MPa}$ , відповідно), низькі швидкості сорбції-десорбції, складність активації.

Тут розглянуто останні досягнення у сфері зберігання водню у металогідридних матеріалах на основі магнію, зокрема, вплив розміру частинок та природи каталітичних додатків на параметри сорбції-десорбції. Розроблення нових альтернативних джерел енергії, окрім науково-технічних аспектів, має і велике економічне значення, оскільки знижує залежність від імпорту викопного палива і є особливо актуальним для країн, що не мають природних ресурсів. Саме тому нами розглянуто також можливість виготовлення нових Mg-вмісних матеріалів на основі української сировини.

**Про традиційний та механохімічний способи синтезу гідриду магнію.** За результатами [17] перше гідрування магнію при  $T = 340 \dots 350^\circ\text{C}$  та тиску водню 3 MPa може відбуватися від 6 h до 2 тижнів. Значний розкид даних зумовлений чутливістю швидкості реакції до чистоти, розміру частинок і стану поверхні металу, умов активації, чистоти водню тощо. На швидкість гідрування суттєво впливає утворення оксиду/гідроксиду на поверхні магнію за контакту з повітрям. Плівка  $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$  перешкоджає проникненню водню в матеріал [18]. Іншою причиною повільного гідрування магнію є низька швидкість дисоціації молекул водню на поверхні чистого магнію [19]. Показано [20, 21], що активаційний бар'єр зменшує додавання каталізаторів, наприклад, Pd або Ni. На кінцевій стадії, за високих ступенів перетворення  $\text{Mg} \rightarrow \text{MgH}_2$ , гідрування гальмується внаслідок повільної дифузії водню через гідридний шар та малу швидкість переміщення міжфазної межі  $\text{MgH}_2/\text{Mg}$  [22]. Отже, кінетику сорбції водню можна поліпшити зменшенням розміру частинок магнію і збільшенням питомої поверхні. Цей

ефект стає різко вираженим, коли частинки досягають нанометрового розміру (рис. 1). Подібну поведінку спостерігаємо також для десорбції [23].

Аналіз названих вище особливостей утворення/розкладу гідриду магнію, дає змогу зробити висновки, що ці процеси можна прискорити:

- запобіганням утворенню поверхневого шару оксиду (гідроксиду), який перешкоджає проникненню водню в об'єм;
- полегшенням дисоціативної хемосорбції молекул  $H_2$  на поверхні через утворення каталітично активних центрів;
- зменшенням розміру зерен, щоб скоротити шляхи для дифузії водню і для руху межі міжфазного перетворення.

У працях [20–24] низка інших досліджень показали, що ефективним способом активації та пришвидшення гідрування-дегідрування є обробка магнію та/або його гідриду у високоенергетичних кульових млинах. Особливо результативним виявилось використання водню як технологічного середовища під час механічного помелу гідридотвірних матеріалів, коли на одній стадії можна подрібнювати, перетворювати механічну енергію в енергію хімічних зв'язків і синтезувати гідрид. Такі процеси отримали назву механохімічного синтезу або реактивного помелу. Не менш важливим було відкриття суттєвого поліпшення ефективності синтезу гідриду магнію та параметрів сорбції-десорбції водню під час внесення певних каталітичних додатків.

Аналізуючи історію використання механохімічних методів наводнення, слід зазначити, що застосування вібропомелу у водні для гідрування та подрібнення магнетних матеріалів на основі РЗМ вперше запропоновано у Фізико-механічному інституті НАН України на початку 1990-х рр. [25]. Трохи пізніше можливість механохімічного синтезу бінарних гідридів металів підтверджено у праці [24]. З'ясовано, що на відміну від титану та цирконію, механохімічне гідрування магнію повільне. Майже повне його насичення відбувалося лише після 47 h помелу у планетарному млині за початкового тиску 0,34 МПа  $H_2$ , а кінцевий продукт містив 7,46 wt.% H [23]. У праці [26] після тривалого помелу (50...100 h, 0,5 МПа  $H_2$ ) вдалося досягти лише 50% перетворення магнію в гідрид. Проте автори також показали, що незначне додавання порошку нікелю (1 at.%) має позитивний ефект на динаміку утворення  $MgH_2$  під час помелу, а також на його десорбційні характеристики.

Далі технологія механічного помелу у водні (або реактивного помелу) привертає все більшу увагу, широко досліджують гідрування матеріалів з різними каталітичними додатками, їх вплив на кінетику сорбції-десорбції водню. Так, додавання 10 wt.% Co та  $Cr_2O_3$  дало можливість підвищити вихід  $MgH_2$  до 71% та 80%, відповідно [27, 28]. Для досягнення повного перетворення магнію в гідрид механохімічний синтез здійснювали за підвищеної температури з додаванням невеликих кількостей графіту [29]. Суміші Mg-графіт та Mg-5at.% V-графіт повністю прогідрували упродовж 1 h помелу за тиску 0,4 МПа  $H_2$  та температури 300°C. Швидке і повне гідрування магнію відбувалося лише в присутності графіту, за тих же умов чистий магній або суміш Mg-5at.% V практично не поглинали водень. Позитивний вплив графіту на сорбційно-десорбційні та циклічні характеристики магнієвих композитів розвинуто в низці недавніх досліджень [30, 31].

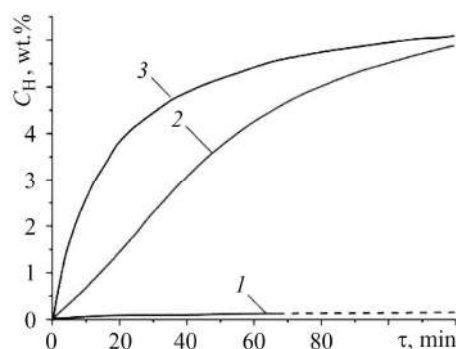


Рис. 1. Абсорбція водню порошками магнію з різним розміром частинок: 1 – 1  $\mu\text{m}$ ; 2 – 50 nm; 3 – 30 nm [23].

Fig. 1. Hydrogen absorption by magnesium powders with different particle sizes: 1 – 1  $\mu\text{m}$ ; 2 – 50 nm; 3 – 30 nm [23].

Здебільшого максимального виходу гідриду магнію намагалися досягти або збільшенням тривалості реактивного помелу у водні, або введенням каталітичних додатків, нехтуючи впливом таких умов гідрування, як тиск водню і питома енергія помелу (швидкість обертання млина, співвідношення мелючих тіл до маси матеріалу тощо). Тому цікавими в цьому сенсі є праці [28] та [32], де виявили, що збільшення швидкості обертання диска планетарного млина призводить до пришвидшення гідрування магнію. Показано, що швидкість утворення  $MgH_2$  пов'язана з кінетичною енергією удару мелючих тіл, яка зростає зі збільшенням швидкості обертання. Також відмічено, що ефективність помелу залежить від сумарної енергії помелу та ймовірності ударів мелючих тіл більше, ніж від співвідношення мас матеріалу і мелючих тіл [28]. Досліджено вплив тиску водню на швидкість гідрування  $Mg$  і  $Mg_{99}Ni_1$  [32]. Підвищення тиску водню до 9 МПа суттєво поліпшує кінетику реакції магнію з воднем та мікроструктуру утвореного гідриду (рис. 2). За тисків 4...9 МПа  $H_2$  практично повне перетворення  $Mg \rightarrow MgH_2$  досягається вже через 10 h помелу, тоді як за тиску 1 МПа гідрування неповне навіть через 18 h.

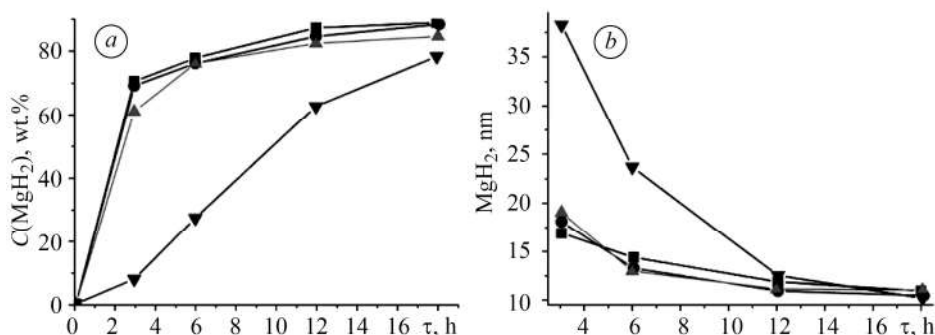


Рис. 2. Залежність виходу продукту (а) та розміру кристалітів утвореного  $\alpha$ - $MgH_2$  від тиску водню та часу помелу [32]: ■ –  $Mg$ , 9 МПа  $H_2$ ; ● –  $Mg_{99}Ni_1$ , 9 МПа  $H_2$ ; ▲ –  $Mg_{99}Ni_1$ , 4 МПа  $H_2$ ; ▼ –  $Mg_{99}Ni_1$ , 1 МПа  $H_2$ .

Fig. 2. Dependences of the yield (a) and the size of crystallites (b) of  $\alpha$ - $MgH_2$  on hydrogen pressure and milling time [32]: ■ –  $Mg$ , 9 МПа  $H_2$ ; ● –  $Mg_{99}Ni_1$ , 9 МПа  $H_2$ ; ▲ –  $Mg_{99}Ni_1$ , 4 МПа  $H_2$ ; ▼ –  $Mg_{99}Ni_1$ , 1 МПа  $H_2$ .

Слід зазначити, що незалежно від умов помелу та виходу продукту, механохімічний синтез завжди призводить до утворення субмікронного чи нанокристалічного порошку  $MgH_2$ . Розмір кристалітів гідриду магнію, який зазвичай визначають з рентгенівських дифракційних даних за формулою Шерера [33], переважно знаходиться в межах 10...20 nm. Проте розмір частинок порошку за результатами електронної мікроскопії може змінюватися від десятків нанометрів до декількох мікрон залежно від параметрів синтезу. З наведених на рис. 2b результатів можна припустити, що розмір кристалітів (а не тільки частинок) та площа їх поверхні відіграють важливу роль під час взаємодії магнію з воднем. Проте важливий аспект співвідношення поверхні кристалітів та частинок, а також вплив міжкристалітної дифузії атомарного водню на ємність та кінетичні параметри наводнення детально не досліджували і в кількісному вигляді це практично не відображено в літературі. Механохімічно синтезований гідрид характеризується поліпшеними активаційними характеристиками та суттєво кращою кінетикою сорбції/десорбції порівняно з полікристалічним  $MgH_2$ , отриманим традиційними методами. Зазвичай поряд із основною гідридною фазою  $\alpha$ - $MgH_2$  продуктом реакції механохімічного гідрування є метастабільна високотискова  $\gamma$ -модифікація. На основі даних диференційної сканівної калориметрії дійшли висновку [34], що

присутність  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub> дестабілізує  $\alpha$ -MgH<sub>2</sub>, знижуючи температуру десорбції водню. Такий висновок не підтвердився пізнішими дослідженнями методом *in situ* синхротронної рентгенівської дифракції [35]. Зокрема показано, що термодесорбція водню  $\gamma$ - і  $\alpha$ -модифікаціями відбувається одночасно, причому значна частина  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub> перетворюється в  $\alpha$ -MgH<sub>2</sub> за температур 100... 300°C ще до початку десорбції водню. Хоча  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub> не утворюється в наступному циклі абсорбції водню помеленим матеріалом, температура десорбції практично не змінюється.

Отже, використання механічного помелу у водні (а це, окрім подрібнення матеріалу, ще і відновлення поверхневих оксидних шарів і полегшення/активація наводнення) надало суттєвого поступу у синтезі нових гідридних матеріалів взагалі і магнієвих композитів як ефективних воденьакумулюючих матеріалів зокрема. Відкриття, що додавання певних каталізаторів призводить до пришвидшення механохімічного наводнювання через полегшення дисоціації молекулярного водню і до суттєвого зниження температури сорбції-десорбції викликало черговий сплеск інтересу до синтезу магнієвих композитів [36].

**Вплив каталітичних додатків на взаємодію водню з магнієм.** Як показали попередні теоретичні дослідження, перехідні метали знижують активаційний бар'єр реакції між воднем та магнієм. Це приписують легкій взаємодії між незаповненими орбіталями перехідних металів з розпушувальними орбіталями Mg–H в MgH<sub>2</sub>, що викликає послаблення цього зв'язку [37]. Показано, що Fe, Ni і Rh, а також певною мірою Co і Pd, мають низькі бар'єри активації утворення та розриву зв'язків Mg–H. На прикладі механічних сплавів Mg–5wt.% Co (Nb, Ni, Fe, Ti) та Mg–8wt.% Ce показано [38, 39], що втілені в матрицю магнію частинки металу-каталізатора (зокрема, Co, Ti, Fe, Nb, які не сплавляються з магнієм) прискорюють стадію дисоціації і рекомбінації водню на металічній поверхні каталізатора. Крім того, ці ж домішки можуть запобігати спіканню та утворенню агломератів магнію і так дозволяють збільшити ступінь його перетворення під час гідрування. Всі механічні сплави мали кращі кінетичні характеристики абсорбції-десорбції водню порівняно з магнієм, зберігаючи при цьому достатньо високу водневу ємність (до 5 wt.% водню). Каталітичний ефект домішки зумовлений тим, що за механічної обробки у високоенергетичних кульових млинах досягається її атомарний контакт з магнієм і підвищуються каталітичні властивості утвореної поверхні розділу фаз [39]. Також теоретично та експериментально показано, що деякі атоми перехідних металів можуть втілюватися в ґратку MgH<sub>2</sub>, замінюючи іони Mg і утворюючи нові фази. Це призводить до пришвидшення кінетики дегідрування та зниження температури десорбції [40].

Досліджено каталітичний вплив титану та його сполук на десорбцію водню гідридом магнію [41]. Виявлено, що всі композитні матеріали, які містять Ti або його сполуки (TiO<sub>2</sub>, TiF<sub>3</sub>, TiN), характеризуються зниженою температурою десорбції порівняно з чистим MgH<sub>2</sub>. Найкращий каталітичний ефект мав іонний TiF<sub>3</sub>, потім Ti, оксид TiO<sub>2</sub> та ковалентний TiN. Додавання нано-Ti суттєво понижує енергію активації абсорбції-десорбції водню магнієм: до 68 kJ/mol для поглинання та 78 kJ/mol для десорбції [42]. Проте найкращі результати (поглинання до 6,2 wt.% за кімнатної температури та тиску 3,0 МПа H<sub>2</sub>,  $E_a = 50,2$  kJ/mol) отримали для нанокompозитів, синтезованих співосадженням Mg та Ti [43].

Останнім часом увага дослідників сконцентрована також на властивостях композитних матеріалів залежно від дисперсності та морфології частинок каталітичних додатків. Показано [44, 45], що температура виділення водню з MgH<sub>2</sub> залежить від розміру наночастинок Ni. Огляди [46, 47] також підтверджують, що наноструктурні композити на основі магнію мають великий потенціал як воденьакумулюючі матеріали. Наноматеріали (коли мова йде про магній як основний компонент) відрізняються за термодинамікою і кінетикою поглинання/дисоціації

водню через зменшення необхідного шляху дифузії. Очевидно, що за додавання нанорозмірних каталітичних додатків властивості матеріалу поліпшуються внаслідок рівномірності розподілу каталізатора і збільшення його ефективності.

Порівняно з чистими металами їх оксиди значно дешевші і під час кульового помелу краще диспергуються і однорідно розподіляються в  $MgH_2$ . Дослідження механічного помелу магнію з оксидами перехідних металів такими, як  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $VO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $CeO_2$  та  $BiVO_4$  [48–54] свідчать, що додатки оксидів сприяють зменшенню енергії активації утворення  $MgH_2$  і зниженню температури десорбції водню з гідриду. Оксиди  $Cr_2O_3$  [28],  $Fe_2O_3$  і  $Fe_3O_4$  [55] також позитивно впливають на кінетику абсорбції-десорбції.

Стверджують [56], що додатки оксидів ( $Fe_2O_3$ ,  $ZrO_2$  та  $Nb_2O_5$ ), введені для помелу з магнієм, сприяють утворенню проміжної дестабілізованої фази  $MgH_{2-\delta}$ , яка полегшує дифузію та десорбцію водню. Нещодавно показано [49, 57, 58], що вищі оксиди перехідних металів такі, як  $TiO_2$ ,  $V_2O_5$  і  $Nb_2O_5$  частково відновлюються за помелу з  $Mg$  або  $MgH_2$ . Наприклад, дослідження композита  $MgH_2-TiO_2$  [58] методами *in situ* рентгенівської дифракції та фотоелектронної спектроскопії показало взаємодію додатку  $TiO_2$  з гідридом магнію з утворенням наночастинок змішаного оксиду  $Mg_{1-x}Ti_xO$ . Каталітична активність утвореного оксиду при десорбції водню вища, ніж у  $TiO_2$ .

**Механохімічний синтез композитів  $Mg-Ti/TiO_2/Ti_4Fe_2O_x$ .** Синтезовано [59, 60] низку нових композитних матеріалів на основі магнію методом реактивного помелу у водні з каталітичними додатками на основі титану та його сполук. Зокрема, досліджено властивості гідридних композитів  $Mg-10 \text{ wt.}\% Ti$ ;  $Mg-10 \text{ wt.}\% TiO_2$  та  $Mg-10 \text{ wt.}\% Ti_4Fe_2O_{0,25}$  [60]. Вихідний склад матеріалів, кількість поглинутого водню та константи швидкості гідрування під час реактивного помелу наведені в табл. 1. Криві поглинання водню під час механохімічного синтезу подані на рис. 3.

**Таблиця 1. Параметри поглинання водню композитними матеріалами  $Mg-Ti/TiO_2/Ti_4Fe_2O_{0,25}$  під час помелу**

Матеріал	$C_{max}$ , wt.%	$K$ , $\text{min}^{-1*}$	$n^*$
$Mg$ (час помелу 360 min)	7,4(2)	$4,08(7) \cdot 10^{-3}$	3,5(-)
$Mg-10 \text{ wt.}\% Ti$	6,90(5)	$1,97(3) \cdot 10^{-2}$	1,94(7)
$Mg-10 \text{ wt.}\% TiO_2$	6,85(6)	$1,95(3) \cdot 10^{-2}$	1,56(5)
$Mg-10 \text{ wt.}\% Ti_4Fe_2O_{0,25}$	6,86(7)	$1,82(3) \cdot 10^{-2}$	2,5(1)

\* – розрахунок констант швидкості за рівнянням Аврамі-Єрофєєва [59].

Рентгенофазовий аналіз композитів після реактивного помелу у водні показав утворення суміші нанокристалічних гідридів магнію та титану. Для всіх помелених у водні матеріалів виявлено утворення двох модифікацій гідриду магнію: звичайної  $\alpha-MgH_2$  та метастабільної  $\gamma-MgH_2$ . З результатів електронної мікроскопії слідує, що в композитних матеріалах за високоенергетичного помелу досягається рівномірніший розподіл розмірів частинок.

Вихідний склад композитних гідридів  $Mg-Ti$  та характеристики фаз під час реактивного помелу наведені в табл. 2. Видно, що каталітичний додаток титану є у вигляді гідриду в практично незмінній кількості. Розраховані за формулою Шерера розміри кристалітів свідчать, що маємо справу з наноматеріалом. У композиті з оксидом титану з отриманих фазово-структурних результатів видно, що його кількість зменшується і очевидно це відбувається внаслідок часткового від-

новлення магнієм. Додатків субоксиду  $Ti_4Fe_2O_x$  практично не спостерігали, що можна пов'язати з його аморфізацією під час помелу у водні.

Поряд з титаном та його оксидом нами вперше використано як каталізатори субоксиди ІМС –  $Ti_4Fe_2O_x$ ,  $(Ti,Zr)_4Fe_2O_x$ ,  $Zr_3V_3O_x$  та інші, воденьсорбційні властивості яких описано в працях [61–63]. На рис. 4 наведені криві термодесорбційної спектроскопії (ТДС), отримані з гідридних композитів Mg, Mg–20 wt.%  $Ti_4Fe_2O_{0,25}$  та Mg–20 wt.%  $Ti_4Fe_2O_{0,25}$ –5 wt.% C. Десорбція водню з полікристалічного гідриду магнію, синтезованого традиційним способом (350°C, 3 МПа  $H_2$ ), починається за температури 360°C з піком виділення при ~400°C, тоді як максимальну інтенсивність розкладу синтезованого механохімічного гідридного композита Mg– $Ti_4Fe_2O_{0,25}$  спостерігали при 190°C.

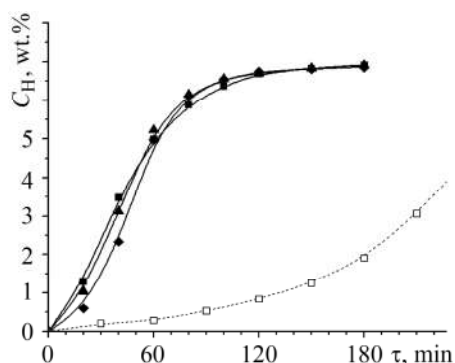


Рис. 3. Fig. 3.

Рис. 3. Залежність кількості поглинутого водню від часу реактивного помелу (за початкового тиску 2 МПа  $H_2$ ):  $\square$  – Mg;  $\blacktriangle$  – Mg–Ti;  $\blacksquare$  – Mg– $TiO_2$ ;  $\blacklozenge$  – Mg– $Ti_4Fe_2O_{0,25}$ .

Fig. 3. Dependence of the amount of absorbed hydrogen on the time of reactive milling (at initial pressure 2 МПа  $H_2$ ):  $\square$  – Mg;  $\blacktriangle$  – Mg–Ti;  $\blacksquare$  – Mg– $TiO_2$ ;  $\blacklozenge$  – Mg– $Ti_4Fe_2O_{0,25}$ .

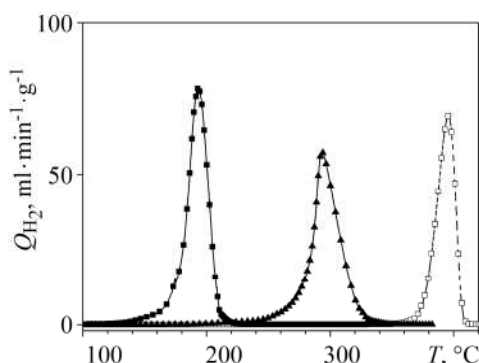


Рис. 4. Fig. 4.

Рис. 4. Криві вакуумної термодесорбції (швидкість нагріву 2°C/min) з гідридних композитів:  $\square$  – Mg;  $\blacksquare$  – Mg– $Ti_4Fe_2O_{0,25}$ ;  $\blacktriangle$  – Mg– $Ti_4Fe_2O_{0,25}$ –C.

Fig. 4. Plots of vacuum thermal desorption (heating rate 2°C/min) for the hydride composites:

$\square$  – Mg;  $\blacksquare$  – Mg– $Ti_4Fe_2O_{0,25}$ ;  $\blacktriangle$  – Mg– $Ti_4Fe_2O_{0,25}$ –C.

**Таблиця 2. Склад і структура гідридного композита Mg–Ti після помелу в атмосфері  $H_2$**

Матеріал	Фази	Пр. гр.	Параметри комірки, Å	Кількість фаз, wt.%	Розмір кристалітів, nm
Mg–10 wt.% Ti, помел у $H_2$ , 180 min	$\alpha$ -MgH <sub>2</sub>	$P4_2/mnm$	$a = 4,5172(6)$ $c = 3,0223(7)$	67,8(2)	6,5(2)
	$\gamma$ -MgH <sub>2</sub>	$Pbcn$	$a = 4,529(3)$ $b = 5,429(5)$ $c = 4,948(6)$	18,1(6)	8,4(4)
	TiH <sub>2</sub>	$Fm-3m$	$a = 4,4577(6)$	10,5(2)	9,3(3)
	Mg	$P6_3/mmc$	$a = 3,213(1)$ $c = 5,208(3)$	3,6(3)	29(3)

Такий суттєвий зсув піка ТДС (майже 200°C) свідчить про значне поліпшення кінетики дегідрування. Розрахунки енергії активації десорбції водню для такого типу сплавів показали її зменшення до 67 кJ/mol та підтвердили значний ка-

талітичний вплив  $\eta$ -фази  $Ti_4Fe_2O_x$  на розклад гідриду магнію. Дослідження композитів  $Mg-Zr_4Fe_2O_{0,5}$  [64] підтвердили ефективність використання субоксидів для досягнення високої ємності за пониженої температури сорбції-десорбції водню, а композитів  $Mg-IMC-C$  – суттєве поліпшення циклічної стабільності порівняно з  $Mg-IMC$ , тобто практично повне збереження ємності за багаторазового наводнення [59, 65, 66].

**Механохімічний синтез композитів Mg–нано-Ti.** З огляду на описані в літературі поліпшення кінетики гідрування-дегідрування магнію додаванням перехідних металів та їх оксидів перевірено можливість подібного ефекту для системи  $Mg$ –нано-Ti. Синтезовано методом реактивного помелу композитні матеріали  $Mg$ –нано-Ti з різним вмістом каталітичного додатку. Вихідний склад матеріалів, кількість поглинутого водню та константи швидкості гідрування під час реактивного помелу наведені в табл. 3.

**Таблиця 3. Параметри поглинання водню композитними матеріалами Mg–нано-Ti під час реактивного помелу**

Склад композита	$C_{\text{теор}}$	$C_{\text{max}}$	$K, \text{min}^{-1}$	$n$
	wt. %			
Mg–2,5mol.% нано-Ti	7,49	6,73(6)	0,0016(5)	1,47(7)
Mg–5mol.% нано-Ti	7,33	6,49(1)	0,024(1)	0,98(1)

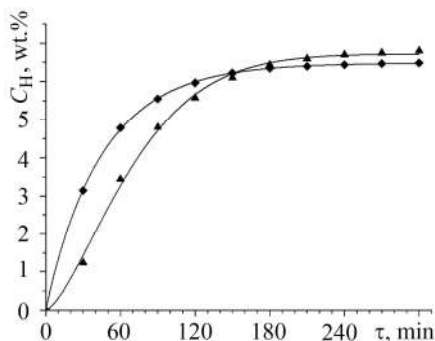


Рис. 5. Fig. 5.

Рис. 5. Поглинання водню сумішами порошку  $Mg$  з нано-Ti під час кульового помелу у водні:  $\blacktriangle$  –  $Mg$ –2,5 mol.% Ti;  $\blacklozenge$  –  $Mg$ –5 mol.% Ti.

Fig. 5. Hydrogen absorption by the powder mixtures of  $Mg$  with nano-Ti during ball milling in hydrogen:  $\blacktriangle$  –  $Mg$ –2.5 mol.% Ti;  $\blacklozenge$  –  $Mg$ –5 mol.% Ti.

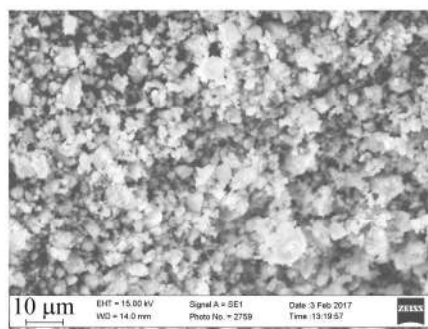


Рис. 6. Fig. 6.

Рис. 6. Мікроструктура отриманого гідридного композита  $Mg$ –2,5 mol.% нано-Ti (після помелу).

Fig. 6. Microstructure of the hydride composite  $Mg$ –2.5 mol.% nano-Ti (after ball milling).

За умов експерименту досягнуто повного перетворення чистого магнію в гідрид (7,6 wt.% H) за 4...6 h помелу у водні (рис. 5). Це підтвердив фазово-структурний аналіз продуктів механохімічного гідрування, виконаний на основі результатів рентгенівської дифракції з використанням методу Рітвельда [67]. Результати уточнення показали утворення двох модифікацій гідриду магнію:  $\alpha$ - $MgH_2$  (пр.гр.  $P4_2/mnm$ ;  $a = 4,520$ ;  $c = 3,018 \text{ \AA}$ ;  $\sim 70 \text{ wt.}\%$ ) та  $\gamma$ - $MgH_2$  (пр.гр.  $Pbcm$ ;  $a = 4,534$ ;  $b = 5,414$ ;  $c = 4,950 \text{ \AA}$ ;  $\sim 30 \text{ wt.}\%$ ). Таким чином, в результаті механо-



хімічного синтезу утворився нанокристалічний стехіометричний гідрид магнію  $MgH_2$ . Присутність високотискової  $\gamma$ -фази гідриду магнію вказує на те, що під час високоенергетичного помелу створюються умови, необхідні для синтезу  $\gamma$ - $MgH_2$ , який зазвичай утворюється за статичних тисків понад 0,38 ГПа.

Мікроструктуру композитних гідридів, отриманих механохімічним помелом чистого магнію та нано-Ті, наведено на рис. 6. Для композитів Mg–нано-Ті, отриманих внаслідок реактивного помелу у водні, також характерне утворення двох гідридів магнію:  $\alpha$ - $MgH_2$  та  $\gamma$ - $MgH_2$ . Жодних ознак додаткових фаз, які б свідчили про хімічну взаємодію між Mg та Ti або відповідними гідридами, під час реактивного помелу у водні не виявлено. Утворення гідриду титану під час помелу підтверджено експериментально на чистому нано-Ті.

Повторно наводнювали композити за тиску 0,1...2 МПа  $H_2$  та температури від 20 до 350°C. Ці композити повільно поглинають водень навіть за кімнатної температури, проте повного насичення не відбувається, а для гідрування потрібно декілька годин. Швидкість та кількість поглинутого водню зростає у кілька разів з підвищенням температури (рис. 7).

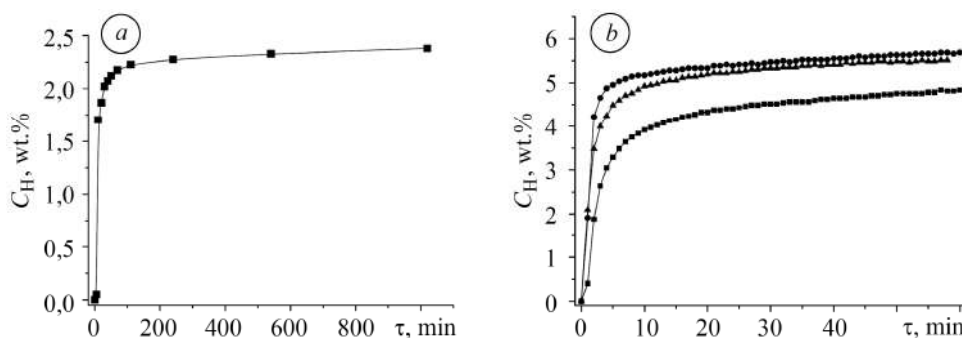


Рис. 7. Криві гідрування композита Mg–5 mol.% нано-Ті за кімнатної температури (а) та при 200°C (b) за тиску водню 1 МПа: ■ – 1 cycle; ● – 5 cycles; ▲ – 10 cycles.

Fig. 7. Hydrogen absorption plots for the Mg–5 mol.% nano-Ti composite at room temperature (a) at 200°C (b),  $P_{H_2} = 1$  MPa: ■ – 1 cycle; ● – 5 cycles; ▲ – 10 cycles.

Для визначення енергії активації  $E_a$  десорбції водню з  $MgH_2$  отримано ТДС за різних швидкостей нагріву (рис. 8). Розрахунки за рівнянням Кіссінджера [68] показали, що енергія активації десорбції  $E_a = 85$  kJ/mol (рис. 9) композита Mg–5 mol.% нано-Ті близька до значення 78 kJ/mol для подібного за складом композита, отриманого співосадженням Mg і Ti з газової фази [42] та набагато нижча, ніж у композита Mg–Ti, синтезованого співосадженням з розчину (170 kJ/mol). Причиною таких відмінностей, очевидно, є суттєвий вплив умов синтезу композитів на їх властивості.

**Сорбція-десорбція водню з композитних матеріалів, виготовлених з української сировини.** Вперше в дослідженнях використані матеріали, виготовлені в Україні: металічний магній та губчастий титан. Перевірено можливість виготовлення гідридних композитів Mg–Ti та Mg–Ti–C з доступної і дешевої сировини. Композити готували реактивним помелом упродовж 10 h за тиску водню 1 МПа.

Рентгенофазовий аналіз композитів Mg–10 wt.% Ti та Mg–10 wt.% Ti–3 wt.% C, отриманих механохімічно, також підтверджує утворення двох модифікацій гідриду магнію. При цьому в обох випадках гідрування магнію відбувається неповністю.

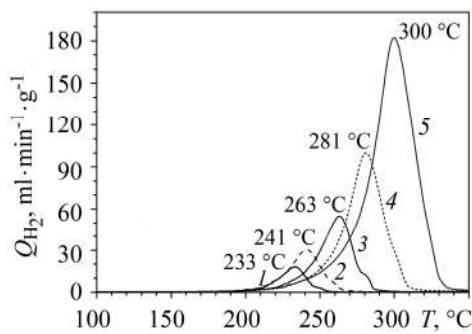


Рис. 8. Fig. 8.

Рис. 8. Криві вакуумної термодесорбції для гідридного композита Mg–5 mol.% nano-Ti за різних швидкостей нагріву: 1 – 0,5°C/min; 2 – 1°C/min; 3 – 2°C/min; 4 – 4°C/min; 5 – 8°C/min.

Fig. 8. Vacuum thermal desorption plots for the hydrided composite Mg–5 mol.% nano-Ti at different heating rates: 1 – 0,5°C/min; 2 – 1°C/min; 3 – 2°C/min; 4 – 4°C/min; 5 – 8°C/min.

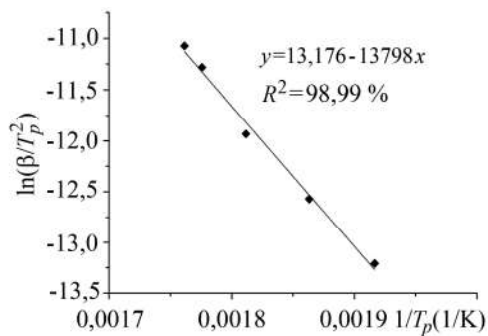


Рис. 9. Fig. 9.

Рис. 9. Залежність Кіссінджера для десорбції водню з композита Mg–5 mol.% nano-Ti.

Fig. 9. Kissinger plot for hydrogen desorption from the hydride composite Mg–5 mol.% nano-Ti.

В композитних матеріалах Mg–Ti–C, очевидно, є менша агломерація частинок гідриду магнію за високоенергетичного помелу, на що вказує згладжений характер рентгенівської дифрактограми (рис. 10).

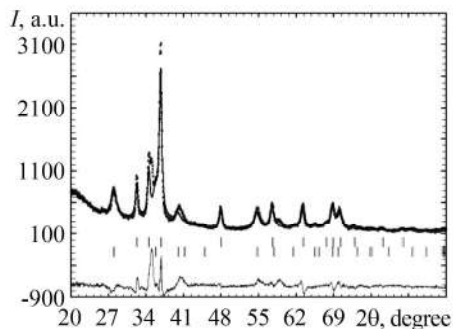


Рис. 10. Fig. 10.

Рис. 10. Рентгенівська дифрактограма (Cu- $K_{\alpha}$ ) композита Mg–Ti–C після механохімічного гідрування.

Fig. 10. X-ray powder diffraction pattern (Cu- $K_{\alpha}$ ) of the composite Mg–Ti–C after mechanochemical hydrogenation.

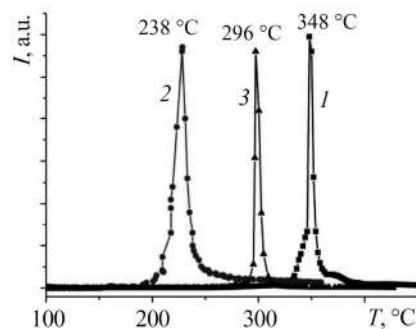


Рис. 11. Fig. 11.

Рис. 11. Криві вакуумної термодесорбції водню (вакуум, 2°C/min) з гідридів, синтезованих реактивним помелом: 1 – Mg; 2 – Mg–Ti; 3 – Mg–Ti–C.

Fig. 11. Hydrogen thermal desorption plots (vacuum, 2°C/min) for the hydrides, prepared by reactive milling: 1 – Mg; 2 – Mg–Ti; 3 – Mg–Ti–C.

Криві вакуумної термодесорбції водню з гідридних композитів та гідриду магнію, отриманих реактивним помелом у водні, наведені на рис. 11. Десорбція водню з полікристалічного гідриду магнію, синтезованого традиційним способом (350°C, 3 МПа H<sub>2</sub>), починається за температури вище 350°C з піком при ~400°C, тоді як пік розкладу синтезованого механохімічно MgH<sub>2</sub> спостерігаємо вже за температури 348°C. Такий зсув піка ТДС (~50°C) свідчить про суттєве поліпшен-

ня кінетики дегідрування (зменшення енергії активації). Температура піка розкладу гідридного композита Mg–10 wt.% Ti є більш ніж на 100°C нижча порівняно з чистим MgH<sub>2</sub>, що свідчить про позитивний вплив титану.

Позитивний вплив вуглецю на циклічну тривкість композитів показаний у попередніх дослідженнях, проте він дещо погіршує температуру десорбції (рис. 11, крива 3). Проведені рентгенівські дослідження *in situ* термічної стабільності композитів Mg + 10 wt.% Ti у потоці аргону за тиску 0,1 МПа показали, що розклад гідриду магнію відбувається одностадійно (рис. 12). Зі збільшенням температури вміст аморфної фази, утвореної під час помелу, зменшується, а кристалічність фаз зростає. Висока реакційна здатність нанодисперсного магнію призводить до утворення оксиду магнію зі зростанням температури. Утворені частинки магнію під час розкладу гідриду реагували з киснем, який був в потоці аргону або адсорбувався на поверхні внаслідок зберігання матеріалу на повітрі.

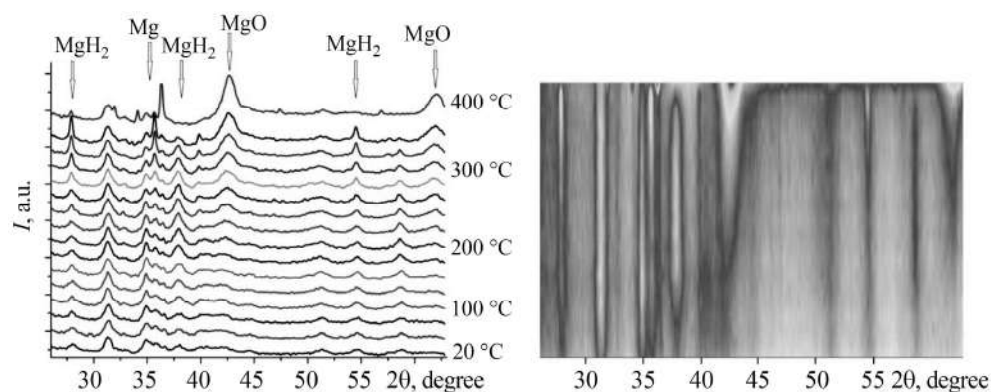


Рис. 12. *In situ* рентгенівські дифрактограми гідридного композита Mg–10 wt.% Ti під час термічного розкладу.

Fig. 12. *In situ* X-ray diffraction patterns of the Mg–10 wt.% Ti hydride composite upon thermal decomposition.

## ВИСНОВКИ

Огляд літератури та результати дослідження нових композитних матеріалів на основі магнію показують переваги механохімічного гідрування проти звичайного: вища швидкість, непотрібна високотемпературна активація, повне перетворення Mg → MgH<sub>2</sub>, утворення дрібнодисперсного або нанокристалічного матеріалу з розміром частинок < 0,5 μm; гомогенний розподіл компонентів у композитах. Разом з тим суттєво поліпшуються параметри сорбції-десорбції водню за внесення вибраних каталітичних додатків (перехідних металів та їх оксидів, ІМС, комплексних гідридів тощо). Нами показано пришвидшення у 4 рази механохімічного синтезу MgH<sub>2</sub> після введення додатків субоксидів (Ti, Zr)<sub>4</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>x</sub>. За використання магнію українського виробництва отримували задовільні параметри сорбції-десорбції, проте титанова губка як каталітичний додаток призводила до швидкого зниження ємності під час циклування. Нанорозмірний титан може поліпшити параметри сорбції-десорбції водню порівняно з додатками у вигляді звичайного порошку, в тому числі за використання українського магнію.

**РЕЗЮМЕ.** Описаны три ключевые проблемы водородной энергетики, которые заключаются в эффективном получении, хранении и использовании водорода. Сделан обзор работ по исследованию различных типов материалов для аккумуляции водорода, синтеза и водородсорбционных свойств нанокompозитов на основе магния как наиболее перспективных. Также уделено внимание анализу размеров частиц составляющих композитного материала, а также влияния катализаторов на параметры сорбции-десорбции водо-

рода. Дан краткий обзор публикаций собственных результатов по механохимическому синтезу  $MgH_2$  и описаны новые результаты по нанокompозитах на основе магния с нано-Ti. Описаны синтез и свойства материалов, изготовленных из украинского сырья, и освещены перспективы применения гидридных композитов на основе магния.

*SUMMARY.* Three key problems of hydrogen energy are described, namely, production, storage and efficient use of hydrogen. A review of recent research on synthesis and hydrogenation properties of the magnesium based nanocomposites as the most promising hydrogen storage materials is presented. The main attention is paid to the effects of particle size and catalytic additives on the hydrogen storage parameters of composites. A brief overview of our publications on the mechanochemical synthesis of  $MgH_2$  is presented. New results on the hydride composites of Mg with nano-Ti are described, including synthesis and properties of the materials produced from Ukrainian feedstock. Prospects of application of magnesium based hydride composites are demonstrated.

*Автори висловлюють подяку члену Інженерної академії наук України, к.ф.-м.н. А. П. Мухачеву (м. Кам'янське, Україна) за надані матеріали для виготовлення композитів та д-ру П. Ю. Завалю (Університет Мерленду, США) за рентгенівські дослідження методом *in situ*.*

1. Durbin D. and Malardier-Jugroot C. Review of hydrogen storage techniques for on board vehicle applications // Int. J. Hydrogen Energy. – 2013. – **38**. – P. 14595–14617.
2. Ogden J. M. Developing an infrastructure for hydrogen vehicles: a Southern California case study // Int. J. Hydrogen Energy. – 1999. – **24**. – P. 709–730.
3. Production of hydrogen from magnesium hydrides hydrolysis / T. Tayeh, A. S. Awad, M. Nakhl, M. Zakhour, J.-F. Silvain, and J.-L. Bobet // Int. J. Hydrogen Energy. – 2014. – **39**. – P. 3109–3117.
4. Energy storage for mitigating the variability of renewable electricity sources: an updated review / M. Beaudin, H. Zareipour, A. Schellenbergglabe, and W. Rosehart // Energy for Sust. Dev. – 2010. – **14**. – P. 302–314.
5. Mehta V. and Cooper J. Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing // J. Power Sources. – 2003. – **114**. – P. 32–53.
6. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research / Yu. Wang, K. S. Chen, J. Mishler, S. Ch. Cho, and X. C. Adroher // Appl. Energy. – 2011. – **88**. – P. 981–1007.
7. DOE: US Department of Energy. – <http://www.doe.gov>.
8. Darkrim F. L., Malbrunot P., and Tartaglia G. P. Review of hydrogen storage by adsorption in carbon nanotubes // Int. J. Hydrogen Energy. – 2002. – **27**. – P. 193–202.
9. Are carbon nanostructures an efficient hydrogen storage medium? / M. Hirscher, M. Becher, M. Haluska, F. von Zeppelin, X. Chen, U. Dettlaff-Weglikowska, and S. Roth // J. Alloys Compd. – 2003. – **356–357**. – P. 433–437.
10. Fakioglu E., Yürüm Y., and Veziroglu T. N. A review of hydrogen storage systems based on boron and its compounds // Int. J. Hydrogen Energy. – 2004. – **29**. – P. 1371–1376.
11.  $LiBH_4$  a new hydrogen storage material / A. Züttel, P. Wenger, S. Rentsch, P. Sudan, Ph. Mauron, and Ch. Emmenegger // J. Power Sources. – 2003 – **118**. – P. 1–7.
12. Hydrogen storage properties of  $LiBH_4$  / A. Züttel, S. Rentsch, P. Fischer, P. Wenger, P. Sudan, Ph. Mauron, and Ch. Emmenegger // J. Alloys Compd. – 2003. – **356–357**. – P. 515–520.
13. Zaluska A., Zaluski L., and Ström-Olsen J. O. Sodium alanates for reversible hydrogen storage // J. Alloys Compd. – 2000. – **298**. – P. 125–134.
14. Synthesis of  $Na_3AlH_6$  and  $Na_2LiAlH_6$  by mechanical alloying / J. Huot, S. Boily, V. Güther, and R. Schulz // J. Alloys Compd. – 1999. – **383**. – P. 304–306.
15. Facile synthesis and regeneration of  $Mg(BH_4)_2$  by high energy reactive ball milling of  $MgB_2$  / Sh. Gupta, I. Hlova, T. Kobayashi, R. Denys, F. Chen, I. Zavaliiy, M. Pruski, and V. Pecharsky // Chemical Communications. – 2013. – **49**. – P. 828–830.
16. Weast R. C., Astle M. J., and Beyer W. H. CRC handbook of chemistry and physics / Ed. Boca Raton. – FL: CRC Press, 1983. – 2303 p.
17. Gerard N. and Ono S. Hydride formation and decomposition kinetics / Ed. L. Schlapbach // Hydrogen in Inter-metallic Compounds. – Springer-Verlag, 1992. – **2**. – P. 165–195.

18. Констанчук И. Г., Иванов Е. Ю., Болдырев В. В. Взаимодействие с водородом сплавов и интерметаллидов, полученных механохимическими методами // Успехи химии. – 1998. – **67**, № 1. – С. 75–84.
19. Adsorption and desorption of H<sub>2</sub> on Mg surface / J. K. Norskov, A. Houmuller, P. Johansson, and A. S. Pedersen // Phys. Rev. Letters. – 1981. – **46**. – P. 257–261.
20. Krozer A. and Kasemo B. Equilibrium hydrogen uptake and associated kinetics for the Mg–H<sub>2</sub> system at low pressures // J. Phys. Condens. Matter. – 1989. – **1**. – P. 1533–1538.
21. Hydride formation in Mg/Ni-sandwiches studied by hydrogen profiling and volumetric measurements / F. Stillesjö, S. Olafsson, B. Hjörvasson, E. Karlsson // Z. Phys. Chem. – 1993. – **181**. – P. 353–361.
22. Elements of hydride formation mechanisms in nearly spherical magnesium powder particles / B. Vigeholm, K. Jensen, B. Larsen, and A. Schroder-Pedersen // J. Less-Common Met. – 1987. – **131**. – P. 133–141.
23. Zaluska A., Zaluski L., and Strom-Olsen J. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage // J. Alloys Compd. – 1999. – **288**. – P. 217–225.
24. Chen Y. and Williams J. S. Formation of metal hydrides by mechanical alloying // J. Alloys Compd. – 1995. – **217**. – P. 181–184.
25. А.с. СССР № 1748948. Способ получения порошков сплавов редкоземельных металлов на основе железа и кобальта / В. А. Яртысь, И. И. Булык, П. М. Грицишин, А. И. Штогрин. – Оpubл. 23.07.92; Бюл. № 27.
26. Tessier P. and Akiba E. Catalysed reactive milling // J. Alloys Compd. – 1999. – **293–295**. – P. 400–402.
27. Improvements of hydrogen storage properties of Mg-based mixtures elaborated by reactive mechanical milling / J.-L. Bobet, B. Chevalier, M. Y. Song, and B. Darriet // J. Alloys Compd. – 2003. – **356–357**. – P. 603–607.
28. Bobet J.-L., Castro F. J., and Chevalier B. Effects of reactive mechanical milling conditions on the physico-chemical properties of Mg+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixtures // J. Alloys Compd. – 2004. – **376**. – P. 205–210.
29. Huot J., Tremblay M.-L., and Schulz R. Synthesis of nanocrystalline hydrogen storage materials // J. Alloys Compd. – 2003. – **356–357**. – P. 603–607.
30. Magnesium-carbon hydrogen storage hybrid materials produced by reactive ball milling in hydrogen / M. Lototsky, J. M. Sibanyoni, R. V. Denys, M. Williams, B. G. Pollet, and V. A. Yartys // Carbon. – 2013. – **57**. – P. 146–160.
31. Rud A., Lakhnyk A. M., and Belyi M. M. Hydrogen-accumulating materials based on Mg–C nano-composites. 2. Impact of different allotropic modifications of carbon on hydrogen absorption by magnesium during reactive ball milling // Metallofizika i Noveishie Tekhnologii. – 2010. – **32**. – P. 1105–1121.
32. Doppiu S., Schultz L., and Gutfleisch O. In situ pressure and temperature monitoring during the conversion of Mg into MgH<sub>2</sub> by high-pressure reactive ball milling // J. Alloys Compd. – 2007. – **427**. – P. 204–208.
33. Monshi A., Foroughi M. R., and Monshi M. R. Modified Scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD // World J. Nano Sci. Eng. – 2012. – **2**. – P. 154–160.
34. Gennari F., Castro F., and Urretavizcaya G. Hydrogen desorption behavior from magnesium hydrides synthesized by reactive mechanical alloying // J. Alloys Compd. – 2001. – **321**. – P. 46–53.
35. In situ synchrotron X-ray diffraction studies of hydrogen desorption and absorption properties of Mg and Mg–Mm–Ni after reactive ball milling in hydrogen / R. V. Denys, A. B. Riabov, J. P. Maehlen, M. V. Lototsky, J. K. Solberg, V. A. Yartys // Acta Materialia. – 2009. – **57** (13). – P. 3989–4000.
36. Sakintuna B., Lamari-Darkrim F., and Hirscher M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review // Int. J. Hydrogen Energy. – 2007. – **32**. – P. 1121–1140.
37. Pozzo M. and Alfe D. Hydrogen dissociation and diffusion on transition metal (Ti, Zr, V, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Cu, Ag)-doped Mg (0001) surfaces // Int. J. Hydrogen Energy. – 2009. – **34**. – P. 1922–1930.
38. Механические сплавы магния – новые материалы для водородной энергетики / Е. Ю. Иванов, И. Г. Констанчук, А. А. Степанов, В. В. Болдырев // ДАН СССР. – 1986. – **286**, № 2. – С. 385–388.

39. *Magnesium* mechanical alloys for hydrogen storage / E. Ivanov, I. Konstanchuk, A. Stepanov, and V. Boldyrev // *J. Less-Common Met.* – 1987. – **131**. – P. 25–29.
40. *Enhancement* in dehydrating performance of magnesium hydride by iron incorporation: a combined experimental and theoretical investigation / H. Chen, H. Yu, Q. Zhang, B. Liu, P. Liu, X. Zhou, Z. Han, and S. Zhou // *J. Power Sources.* –2016. – **322**. – P. 179–186.
41. *Catalytic* effects of different Ti-based materials on dehydrogenation performances of MgH<sub>2</sub> / Y. Wang, Q. Zhang, Y. Wang, L. Jiao, and H. Yuan // *J. Alloys Compd.* – 2015. – **645**. – P. S509–S512.
42. *Mg–Ti* nanoparticles with superior kinetics for hydrogen storage / M. Calizzi, D. Chericoni, L. H. Jepsen, T. R. Jensen, and L. Pasquini // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2016. – **41**. – P. 14447–14454.
43. A co-precipitated Mg-Ti nano-composite with high capacity and rapid hydrogen absorption kinetics at room temperature / Y. Liu, J. Zou, X. Zeng, and W. Ding // *RSC Adv.* – 2014. – **4**. – P. 42764–42771.
44. Hanada N., Ichikawa T., and Fujii H. Catalytic effect of Ni nano-particle and Nb oxide on H-desorption properties in MgH<sub>2</sub> prepared by ball milling // *J. Alloys Compd.* – 2005. – **404–406**. – P. 716–719.
45. Hanada N., Ichikawa T., and Fujii H. Catalytic effect of nanoparticle 3d-transition metals on hydrogen storage properties in magnesium hydride MgH<sub>2</sub> prepared by mechanical milling // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – **109**. – P. 7188–7194.
46. *Dimensional* effects of nanostructured Mg/MgH<sub>2</sub> for hydrogen storage applications: A review / T. Sadhasivam, H. T. Kim, S. Jung, S. H. Roh, J. H. Park, and H. Y. Jung // *Ren. Sust. Energy Rev.* – 2017. – **72**. – P. 523–534.
47. *Tailoring* magnesium based materials for hydrogen storage through synthesis: Current state of the art / Y. Sun, C. Shen, Q. Lai, W. Liu, D. W. Wang, and K.-F. Aguey-Zinsou // *Energy storage materials.* – 2018. – **10**. – P. 168–198.
48. *Hydrogen* sorption kinetics of ball-milled MgH<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> based 1D nanomaterials with different morphologies / P. M. Jardim, M. Conceicao, M. C. Brum, and D. S. dos Santos // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2015. – **40**. – P. 17110–17117.
49. *Formation* of Mg–Nb–O rock salt structures in a series of mechanochemically activated MgH<sub>2</sub>–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mixtures / D. Pukazhselvan, I. Bdkin, J. Perez, and D. P. Fagg // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2016. – **41**. – P. 2677–2688.
50. Chen B. H. and Chuang Y. S. Improving the hydrogenation properties of MgH<sub>2</sub> at room temperature by doping with nano-size ZrO<sub>2</sub> catalyst // *J. Alloys Compd.* – 2016. – **655**. – P. 21–27.
51. *Fast* hydrogen sorption from MgH<sub>2</sub>–VO<sub>2</sub>(B) composite materials / S. Milosevic, S. Kurko, L. Pasquini, L. Matovic, R. Vujasin, N. Novakovic, and J. G. Novakovic // *J. Power Sources.* – 2016. – **307**. – P. 481–488.
52. Mustafa N. S. and Ismail M. Hydrogen sorption improvement of MgH<sub>2</sub> catalyzed by CeO<sub>2</sub>nanopowder // *J. Alloys Compd.* – 2017. – **695**. – P. 2532–2538.
53. *Effect* of BiVO<sub>4</sub> additive on the hydrogen storage properties of MgH<sub>2</sub> / G. Xu, N. Shen, L. Chen, Y. Chen, and W. Zhang // *Mater. Res Bull.* – 2017. – **89**. – P. 197–203.
54. Barkhordarian G., Klassen T., and Bormann R. Effect of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content on hydrogen reaction kinetics of Mg // *J. Alloy Compd.* – 2004. – **364**. – P. 242–246.
55. *Effects* of ironoxide (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) on hydrogen storage properties of Mg-based composites / Z. G. Huang, Z. P. Guo, A. Calka, D. Wexler, C. Lukey, and H. K. Liu // *J. Alloy Compd.* – 2006. – **422**. – P. 299–304.
56. *Enhanced* hydrogen sorption kinetics of magnesium by destabilized MgH<sub>2-δ</sub> / A. Borgschulte, U. Bosenberg, G. Barkhordarian, M. Dornheim, and R. Bormann // *Catal. Today.* – 2007. – **120**. – P. 262–269.
57. *X-ray* absorption spectroscopic study on valence state and local atomic structure of transition metal oxides doped in MgH<sub>2</sub> / N. Hanada, T. Ichikawa, S. Isobe, T. Nakagawa, K. Tokoyoda, T. Honma, H. Fujii, and Y. Kojima // *J. Phys. Chem.* – 2009. – **113**. – P. 13450–13455.
58. *Evolution* of reduced Ti containing phase(s) in MgH<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> system and its effect on the hydrogen storage behavior of MgH<sub>2</sub> / D. Pukazhselvan, N. Nasani, P. Correia, E. Carbo-Argibay, G. Otero-Irurueta, D. G. Stroppa, and D. P. Fagg // *J. Power Sources.* – 2017. – **362**. – P. 174–183.

59. Денис Р. В., Березовець В. В., Завалій І. Ю. Матеріали – сорбенти водню на основі магнію // Фундаментальні проблеми водневої енергетики / За ред. В. Д. Походенка, В. В. Скорохода, Ю. М. Солоніна. – К.: КІМ, 2010. – С. 245–265.
60. Магній-вмісні сполуки, сплави та композити як ефективні поглиначі водню / І. Ю. Завалій, Р. В. Денис, Ю. В. Вербовицький, В. В. Березовець, В. В. Тендер // Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях / За ред. В. В. Скорохода, Ю. М. Солоніна. – К.: КІМ, 2015. – С. 158–166.
61. Crystal structure analysis of the  $Ti_3ZrFe_2O_{0,3}D_{6,4}$  and  $TiZr_3Fe_2O_{0,3}D_{7,5}$  deuterides / I. Yu. Zavaliiy, R. V. Denys, A. B. Riabov, I. V. Koval'chuck, and P. Ya. Lyutyty // Chem. of Met. and Alloys. – 2014. – 7. – P. 100–105.
62. The crystal structure of the oxygen-stabilized  $\eta$ -phase  $Zr_3V_3O_xD_{9,6}$  / I. Yu. Zavaliiy, W. B. Yelon, P. Yu. Zavalij, I. V. Saldan, and V. K. Pecharsky // J. Alloys Compd. – 2000. – 309. – P. 75–82.
63.  $(Hf, Zr)_2Fe$  and  $Zr_4Fe_2O_x$  compounds and their hydrides: phase equilibrium, crystal structure and magnetic properties / I. Zavaliiy, A. Riabov, V. Yartys, G. Wiesinger, H. Michor, and G. Hilsher // J. Alloys Compd. – 1998. – 265. – P. 6–14.
64. Magnesium composites with additions of oxygen-stabilized  $\eta$ - $Zr_4Fe_2O_{0,5}$  for effective hydrogen accumulation / V. V. Berezovets, R. V. Denis, I. Yu. Zavaliiy, and V. Paul-Boncour // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2014. – 53. – P. 335–342.
65. Нові композиційні матеріали на основі магнію з додатками кисень-стабілізованої сполуки  $\eta$ - $Zr_4Fe_2O_{0,5}$  для ефективного акумулювання водню / В. В. Березовець, Р. В. Денис, І. Ю. Завалій, В. Поль-Бонкур // Порошкова металургія. – 2014. – № 5/6. – С. 106–114.
66. Патент на корисну модель №110659. Україна. С01В 3/00, С22С 1/04 С22С 23/00. Спосіб підвищення циклічної стабільності композитних воденьакумулюючих матеріалів на основі магнію / І. Ю. Завалій, Р. В. Денис, В. В. Березовець, О. Б. Рябов, П. Я. Лютий. – Опубл. 25.10.2016; Бюл. № 20. – 4 с.
67. Rietveld H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures // J. Appl. Crystallogr. – 1969. – 2. – P. 65–71.
68. Koga N. Ozawa's kinetic method for analyzing thermoanalytical curves // J. Thermal Analysis and Calorimetry. – 2013. – 13. – P. 1527–1541.

Одержано 07.08.2018