

УДК 548.31/73; 546.83/302; 54.19

НАНОКОМПОЗИТИ Mg–TiN ТА Mg–ZrN ЯК ЕФЕКТИВНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ АКУМУЛЮВАННЯ ТА ГЕНЕРУВАННЯ ВОДНЮ

I. Ю. ЗАВАЛІЙ, В. В. БЕРЕЗОВЕЦЬ, І. В. ОЩАПОВСЬКИЙ,
Т. М. ЗАСАДНИЙ

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

Синтезовано нанокристалічні композити на основі гідриду магнію методом механічного кульового помелу у водні порошку магнію з додатками TiN та ZrN. Показано, що механохімічний синтез гідриду магнію з названими додатками характеризується пришвидшеною сорбцією водню. Досліджено каталітичну активність додатків TiN та ZrN під час десорбції водню з MgH₂. Розраховано їх енергії активації за кривими термодесорбції водню у вакуумі з різною швидкістю нагрівання: 135 kJ/mol H₂ для композита з ZrN (дуже близька до такої для чистого MgH₂) та значно менша (65 kJ/mol H₂) для композита з додатком TiN. Синтезовані наноконкомпозити гідриду магнію з додатками TiN та ZrN протестовані як матеріали для пристроїв генерування водню гідролізом. Показано, що за присутності каталізатора MgCl₂ композит з ZrN володіє дещо вищим ступенем конверсії, ніж чистий MgH₂.

Ключові слова: гідрид магнію, нітрид титану, нітрид цирконію, сорбція-десорбція водню, механохімічний помел, гідроліз.

Magnesium hydride-based nanocomposites are synthesized by mechanical ball milling in hydrogen of magnesium powder with TiN and ZrN additives. It is that the mechanochemical synthesis of the magnesium hydride with the mentioned additives is characterized by accelerated hydrogen absorption rate. The catalytic activity of TiN and ZrN additives on the hydrogen desorption processes from MgH₂ is studied. Their activation energies are calculated from the thermal desorption curves with different heating rates: 135 kJ/mol H₂ for composite with ZrN additive (very close to that for pure MgH₂) and much less (65 kJ/mol H₂) for a composite with TiN. The synthesized nanocomposites of magnesium hydride with TiN and ZrN additives are tested as materials for hydrogen generation by hydrolysis. It is shown that in the presence of the MgCl₂ catalyst, the ZrN composite has a slightly higher degree of conversion than pure MgH₂.

Keywords: magnesium hydride, titanium nitride, zirconium nitride, hydrogen sorption-desorption, mechanochemical grinding, hydrolysis.

Вступ. Магній, попри велику теоретичну ємність як воденьсорбційний матеріал, володіє не найсприятливішими кінетикою і термодинамікою гідрування/дегідрування. Найактуальнішими завданнями для розроблення ефективних та конкурентоспроможних матеріалів для зберігання водню на основі магнію є поліпшення кінетики сорбції-десорбції водню, пом'якшення умов активації матеріалу, гідрування та зниження високих температур дегідрування, зумовлених термодинамічними обмеженнями. Ще одним завданням є покращення кінетики гідролізу гідриду магнію.

Поліпшення термодинаміки дегідрування – це насамперед дестабілізація MgH₂ шляхом одержання великої питомої поверхні зерен та поверхневої енергії, зменшення розміру кристалітів (механохімічно, фізичним осадженням з пари тощо); додавання сполук перехідних металів, що взаємодіють із гідридом. Підви-

щення кінетики досягають як фізичними методами (зменшення розмірів зерен, збільшення концентрації дефектів під час помелу), так і хімічно – додаванням каталізаторів. Каталізатори сприяють дисоціації/асоціації водню та передачі електронів під час циклування, а також покращують мікроструктуру. Наноструктурування гідриду та каталізатора позитивно впливає і на кінетику, і на термодинаміку (де)гідрування. Проте важко розділити вплив окремо подрібнення зерен MgH_2 і одночасного збільшення концентрації дефектів під час помелу. При цьому малоактивні добавки, наприклад графіт та інші вуглецеві матеріали, запобігають агломерації та створюють канали для легкої дифузії водню [1].

На сьогодні досліджено велику кількість каталізаторів, які належать до кількох груп – метали (Fe, Ni, Rh, Co, Pd, Ti, Zr, V, Mn, Ce); їхні сплави (Ti_2Ni , Mg_2Ni , Mn_2Zr , $ZrNi_5$); оксиди (TiO_2 , Nb_2O_5 , ZrO_2 , VO_2 , V_2O_3 , CeO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , NiO), в т.ч. подвійні ($BiVO_4$, $Na_2Ti_3O_7$, $NiTiO_3$, $TiVO_{3,5}$, $MgFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$), субоксиди ($Ti_4Ni_2O_x$, $Ti_4Fe_2O_x$); карбіди, нітриди, галогеніди тощо (TiC , TiN , TiB_2 , TiF_3 , Ti_3C_2 , $(Ti_{0,5}V_{0,5})_3C_2$, Ti_3AlC_2 , NiB , Ni_3C , Ni_3N , Ni_3P) [1, 2]. Каталітичний ефект додатків титану і його сполук з мікронними розмірами зерен за помелу матеріалів на основі магнію досліджено раніше [3] і доведено їх позитивний вплив (активність сполук: $TiF_3 > Ti > TiO_2 > TiN$) на воденьсорбційні властивості. Проте найкращі властивості у нанокompозитів $Mg-Ti$, співосаджених з розчинів [4]. Вплив додавання наноструктурованих сполук титану (50 nm TiB_2 , 40 nm TiC , < 5 nm TiN , 10...40 nm TiO_2) також досліджено [1, 5].

Загалом найбільше вивчені метали, сплави та оксиди як каталітичні добавки. І хоча нітриди теж перспективні, вони досліджені суттєво менше. Наприклад, композит 10 wt.% нано- $TiN@rGO-MgH_2$ з температурою початку виділення водню $167^\circ C$ [1, 6]. Дотепер не вивчено каталітичний вплив додатків нано- ZrN , що і стало метою досліджень. Очікували, що додавання порошків надтвердих матеріалів типу TiN і ZrN , окрім суттєвої каталітичної активності, позитивно вплине на мікроструктуру композита.

Незважаючи на сприятливу термодинаміку, гідроліз чистого MgH_2 у воді швидко припиняється через утворення щільної пасивувальної плівки $Mg(OH)_2$. Для ефективного гідролізу необхідно поліпшити мікроструктуру і хімічні властивості композита [7]. Зокрема, суттєвий вплив має наноструктурування, про що свідчить зростання ступеня конверсії після помелу MgH_2 . Згідно з працею [8], щоб вихід становив 100%, необхідно отримати порошки із площею поверхні $> 20 m^2/g$. Для цього пропонують [9] додавати графіт – агент контролю помелу для запобігання агломерації частинок.

Додавання до MgH_2 хімічних сполук – солей, гідридів чи амідів інших металів, є ще одним способом покращення ефективності гідролітичних реакцій [7]. Досліджено вплив солей на гідроліз гідриду магнію за різних умов, зокрема, гідролізи MgH_2 із розчинами солей та композитів MgH_2 /сіль із дистильованою водою. Вихід водню добре корелює з рН утвореного розчину [10]. Як і очікували, гідроліз із розчинами кислих солей відбувається із максимальною конверсією та швидкістю [10, 11]. Збільшення концентрації солі до певної межі у розчині/композиті сприяє зростанню виходу водню. Додавання нікелю як каталітичного додатка до чистого MgH_2 не покращує його гідроліз, проте корисно, коли гідролітичний матеріал містить металічний магній, оскільки нікель індукує корозію Mg. Серед додатків для поліпшення гідролізу MgH_2 вивчено: галогеніди $NaCl$, KCl , $MgCl_2$, $ZnCl_2$, $AlCl_3$, $ScCl_3$, $FeCl_3$, $TiCl_3$, $ZrCl_4$, $MgBr_2$, $ZrBr_4$, солі амонію NH_4Cl , $(NH_4)_2SO_4$, NH_4HSO_4 , гідриди CaH_2 , LaH_3 та амід $LiNH_2$. Лише $NaCl$ і KCl виявилися малоефективними, решта – показали суттєве підвищення кінетики і високий вихід водню. Для всіх активних як добавки сполук спільним є принаймні частко-

ве розчинення $Mg(OH)_2$ або/і швидкий гідроліз активніших додатків з можливим розпушенням щільного шару $Mg(OH)_2$.

Методика експерименту. Вихідні компоненти для приготування гідридних нанокompозитів: металічний порошок магнію (виробник SHANGHAI SYNNAD, чистота 99,0 wt.%, розмір частинок 325 mesh) та порошки нітридів титану (виробник Alfa Aesar, чистота 99,7 wt.% за металом, розмір частинок $< 10 \mu m$) і цирконію (виробник Alfa Aesar, чистота 99,5 wt.% за металом без Hf, $< 3\%$ Hf, розмір частинок 325 mesh). Хімічний склад вихідних компонентів дослідили за допомогою електронного мікроскопа EVO 40XVP, обладнаного спектрометром INCA Energy 350 для енергодисперсійного рентгенівського аналізу (EDS).

Гідридні композити на основі магнію готували методом реактивного кульового помелу у середовищі водню за тиску ~ 1 МПа на планетарному млині Fritsch Pulverisette-6 зі швидкістю обертання 400 rpm у герметичному розмельному стакані власної конструкції об'ємом 80 ml. Для введення і виведення газу кришка стакана обладнана двома голковими вентилями фірми Swagelock, максимально можливий тиск газу – до 5 МПа. Як мелючі тіла використовували кульки з нержавної сталі (30 кульок, $\varnothing 10$ mm). Співвідношення маси мелючих тіл (≈ 120 g) до маси зразка 80:1.

Для контролю за механохімічним гідруванням зразка помел періодично зупиняли (з інтервалом 60 min), стакан після охолодження до кімнатної температури приєднували до установки типу Сівертса і за допомогою давача тиску (точність вимірювання 0,05%) вимірювали тиск водню. Після цього в стакан додавали водень до досягнення початкового тиску 2...3 МПа і продовжували помел. Кількість водню, поглинутого зразком під час реактивного помелу, визначали волюметричним методом за зміною його тиску у відомому об'ємі. Після помелу готові композити вивантажували з розмельного стакана в атмосфері аргону.

Воденьсорбційні властивості готових гідридних композитів досліджували теж на установці типу Сівертса. Кількість поглинутого/виділеного водню визначали волюметричним методом за зміною тиску H_2 у відомому об'ємі. Десорбцію водню гідридними нанокompозитами вивчали також методом термодесорбційної спектроскопії (ТДС), лінійно нагріваючи зразок у динамічному вакуумі від кімнатної температури до 350...400°C. Досліджувані зразки масою 0,05...0,1 g поміщали у відповідну чашечку автоклава, після герметизації якого вакуумували систему. У режимі динамічного вакууму (10^{-3} ... 10^{-2} Pa) здійснювали терморозклад гідридів, нагріваючи автоклав зі швидкістю 0,5...4°C/min.

Рентгенофазовий аналіз (РФА) зразків виконували за результатами, отриманими на порошковому рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3.0 (CuK_{α} -випромінювання). Здійснено повнопрофільне уточнення параметрів ґраток методом Рітвельда, координат атомів магнію в структурах гідридів та визначено розміри кристалітів за допомогою програми Jana2006 [12].

Для усіх досліджуваних зразків виконали гідроліз за псевдоізотермічних умов у температурному діапазоні 20...25°C за допомогою установки гідролізу, описаної в праці [7]. Реакційний порошок і воду додавали в інертних умовах (Ar). Установка містить: краплинну лійку з компенсатором тиску; витратомір із реєстратором даних Sierra 100; контроль температури як вихідних матеріалів, так і реакційного середовища. В реакційну колбу з 0,2 g композита вводили 50 ml деіонізованої води або розчину хлориду магнію (0,04 mol/l). Реакційну суміш добре перемішували за допомогою магнітної мішалки. Після припинення потоку водню, до реакційної суміші швидко додавали розчин лимонної кислоти для розчинення всього гідроксиду магнію в реакційній суміші та досягнення повної взаємодії негідролізованого гідриду магнію. Так встановлювали загальний вихід реакції гідролізу.

Результати та їх обговорення. Механохімічне гідрування та синтез композитів Mg–TiN та Mg–ZrN. Попередні дослідження показали, що кисеньстабілізовані інтерметалічні сполуки $\eta\text{-Ti}(\text{Zr})_4\text{Fe}_2\text{O}_x$ здатні поглинати до 2 wt.% H за кімнатної температури і характеризуються хорошими активаційними та кінетичними параметрами взаємодії з воднем [13]. Їх позитивний вплив на кінетику гідрування-дегідрування магнію показано раніше [2, 14, 15]. В літературі описано багато прикладів підвищення кінетики гідрування-дегідрування за механічного легування магнію оксидами перехідних металів і, зокрема, оксидами титану та цирконію [2, 16–19]. Припустили, що подібного каталітичного ефекту можна очікувати за додавання до магнію нітридів титану та цирконію.

Криві механохімічного гідрування сумішей Mg–10% TiN та Mg–10% ZrN за тиску водню 2 МПа показано на рис. 1. Додавання нітридів зменшує тривалість перетворення $\text{Mg} \rightarrow \text{MgH}_2$. Константа швидкості реакції гідрування порівняно з чистим магнієм для цих композитів суттєво зростає.

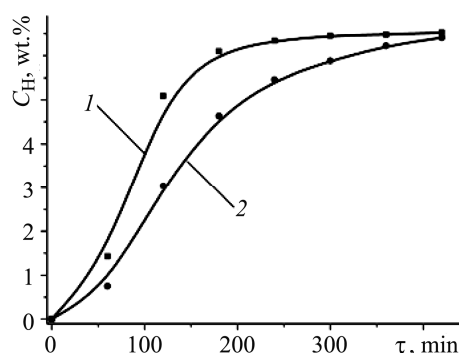


Рис. 1. Криві механохімічного гідрування сумішей Mg–TiN (1) та Mg–ZrN (2).

Fig. 1. Mechanochemical hydrogenation curves of Mg–TiN (1) and Mg–ZrN (2) mixtures.

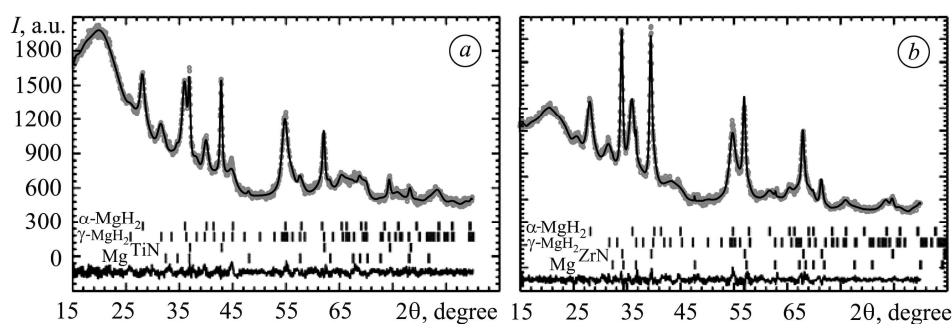


Рис. 2. Порошкові рентгенівські дифрактограми гідрованих нанокompозитів Mg–10 wt.% TiN (a) та Mg–10 wt.% ZrN (b) у $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні.

Fig. 2. X-ray powder diffraction patterns of the hydrogenated nanocomposites Mg–10 wt.% TiN (a) and Mg–10 wt.% ZrN (b) in $\text{CuK}\alpha$ -radiation.

Результати РФА та уточнення параметрів структури фаз готових композитів показали утворення суміші нанокристалічних гідридів магнію (рис. 2) та подрібнення частинок надтвердих нітридів до нанорозмірів. Середній розмір кристалітів для зразка Mg–10 wt.% TiN становив: $\alpha\text{-MgH}_2$ – 10,9(4) nm, $\gamma\text{-MgH}_2$ – 5,2(2) nm, TiN – 32(1) nm, а для зразка Mg–10 wt.% ZrN: $\alpha\text{-MgH}_2$ – 7,9(2) nm, $\gamma\text{-MgH}_2$ – 3,9(2) nm, ZrN – 23,9(4) nm. Для обох зразків спільним є утворення значної кількості високотискової модифікації гідриду $\gamma\text{-MgH}_2$ через енергійні співудари кульок під час помелу. Варто відзначити суттєво менші розміри кристалітів гідриду магнію та нітриду цирконію в зразку Mg–10 wt.% ZrN порівняно зі зразком Mg–10 wt.% TiN. У композитних матеріалах агломерація частинок гідриду магнію за високоенергетичного помелу не відбувається і досягається рівномірніший розподіл частинок. Можна запропонувати два можливих пояснення різниці розмірів кристалітів для обох зразків: легше подрібнення частинок ZrN і їхня роль в

запобіганні агломерації; менший об'єм частинок ZrN порівняно з TiN за однакової масової частки і, внаслідок цього, менша частка енергії затрачена на помел нітриду і більша – на подрібнення гідридів. Проте для детальнішого з'ясування потрібні подальші дослідження. Мікροструктура композитних гідридів, отриманих механохімічним помелом чистого магнію і частинок нітриду титану та цирконію, наведена на рис. 3.

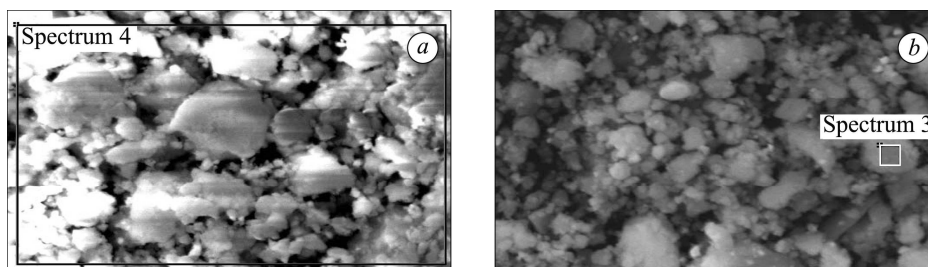


Рис. 3. Мікροструктура композитів Mg–10 wt.% TiN (a) та Mg–10 wt.% ZrN (b) після помелу.

Fig. 3. Microstructure of the Mg–10 wt.% TiN (a) and Mg–10 wt.% ZrN (b) composites after milling.

Термодесорбція водню з гідридних композитів магнію з нітридами титану і цирконію. Вплив додавання порошків нітридів титану та цирконію на воденьсорбційні властивості MgH₂ досліджували за допомогою апарата типу Сівертса. Десорбція у вакуумі відбувається одностадійно (рис. 4). Додаткових “плечових” піків, викликаних локальними дефектами чи неоднорідністю, не виявлено. Енергію активації десорбції досліджували за різних швидкостей нагрівання гідрованого зразка між кімнатною температурою і 350°C. На рис. 5 показано залежності Кіссінджера для синтезованих нанокompозитних матеріалів, отриманих за описаним [20] методом.

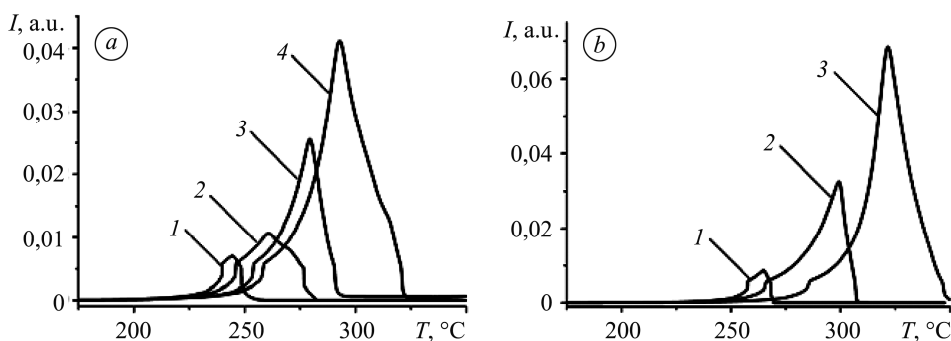


Рис. 4. ТДС для композитів Mg–10 wt.% TiN (a) зі швидкостями нагріву 0,5 (1); 1 (2); 2 (3); 3°C/min (4) та Mg–10 wt.% ZrN (b) зі швидкостями нагріву 0,5 (1); 3 (2); 4°C/min (3).

Fig. 4. TDS for the composites Mg–10 wt.% TiN (a) obtained at different heating rates 0.5 (1); 1 (2); 2 (3); 3°C/min (4) and Mg–10 wt.% ZrN (b) at heating rates 0.5 (1); 3 (2); 4°C/min (3).

За нахилом усередненої прямої Кіссінджера енергія активації (E_a) для гідридних композитів Mg–10 wt.% TiN та Mg–10 wt.% ZrN оцінена як 65 та 135 kJ/mol, відповідно. Енергія активації десорбції для композита з TiN є дещо меншою, ніж така для Mg–5 mol% нано-Ti (85 kJ/mol) [2]. Водночас у гідридного композита

Mg–10 wt.% ZrN енергія активації становить 135 kJ/mol та є близька до такої для чистого гідриду магнію та суттєво вища, ніж для композитів з титаном та його сполуками [15]. Суттєве зниження енергії активації для композита Mg–10 wt.% TiN додатково підтверджує, що Ti відіграє важливу роль у поліпшенні параметрів гідрування-дегідрування MgH₂. На таке поліпшення кінетики десорбції вказує зменшення температурного діапазону піка виділення водню.

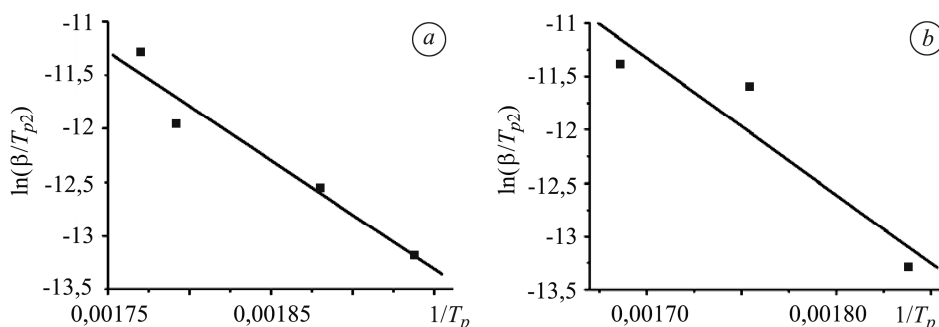


Рис. 5. Розрахунок енергії активації десорбції водню для гідридних композитів Mg–10 wt.% TiN (a) та Mg–10 wt.% ZrN (b), ■ – експериментальні точки, лінія – усереднена пряма Кіссінджера.

Fig. 5. Calculations of the activation energies of hydrogen desorption from hydride composites Mg–10 wt.% TiN (a) and Mg–10 wt.% ZrN (b), ■ – experimental data, line – average Kissinger plot.

Гідролізне одержання водню зі синтезованих композитів. За гідролізу у чистій воді гідридні композити з TiN та ZrN показують низький вихід водню (ступінь конверсії ~ 20%). При цьому композит з ZrN має трохи вищий вихід водню, ніж композит з TiN, а значення для обох цих матеріалів є дещо вищі від таких для чистого гідриду магнію (рис. 6).

Рис. 6. Криві гідролізного виділення водню з MgH₂ (1); гідридних композитів Mg–10 wt.% TiN (2); Mg–10 wt.% ZrN (3) у воді та Mg–10 wt.% TiN (4), Mg–10 wt.% ZrN (5), MgH₂ (6) у розчині MgCl₂.

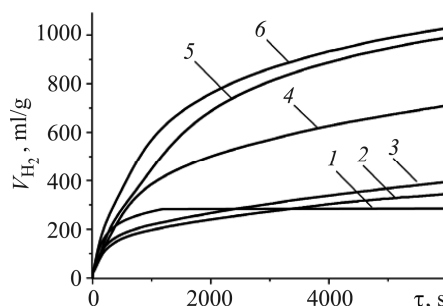


Fig. 6. Curves of hydrogen evolution from MgH₂ (1); hydride composites Mg–10 wt.% TiN (2); Mg–10 wt.% ZrN (3) in water and Mg–10 wt.% TiN (4), Mg–10 wt.% ZrN (5), MgH₂ (6) in MgCl₂ solution.

Відомо, що хлорид магнію знижує рН під час розчинення та спричиняє локальну дестабілізацію гідроксидного пасивувального шару на гідриді магнію, що підвищує ступінь перетворення [7]. Внаслідок цього зростає як кінетика реакції, так і вихід водню. Дослідження впливу хлорид-йону на реакцію гідролізу композитів MgH₂–TiN/ZrN підтвердили ці спостереження.

Композит Mg–10 wt.% ZrN показує приблизно на 30% більший вихід водню в розчині MgCl₂, незважаючи на меншу мольну та об'ємну частку нітриду порівняно із композитом Mg–10 wt.% TiN. Найімовірніше така різниця зумовлена більшим ступенем подрібнення частинок гідридів і меншими розмірами криста-

літів, як показано вище. А ступінь конверсії для композита з ZrN дещо перевищує такий для гідриду магнію за відповідного перерахунку на чистий MgCl₂.

За час < 1000 s після початку гідролізу в розчині MgCl₂ обидва композити Mg–10 wt.% ZrN і Mg–10 wt.% TiN мають подібний характер кривих гідролізу, а через ~ 1000 s – композит Mg–10 wt.% ZrN показав перегин на кривій гідролізу, яка має вигляд як сума двох характерних кривих, що потребує подальшого вивчення.

ВИСНОВКИ

Нанокompозити на основі гідриду магнію синтезовано реакційним кульовим розмелюванням порошку магнію з додатками TiN та ZrN у водні. Отримані нанокompозити характеризуються пришвидшеною сорбцією водню порівняно з чистим MgH₂. Показано каталітичний вплив нітридів TiN та ZrN на десорбційні властивості водню з MgH₂. Розраховано енергії активації з кривих термодесорбції водню у вакуумі з різною швидкістю нагрівання для композитів з додатками TiN та ZrN. Різниця значень між енергіями активації десорбції для чистого гідриду магнію та композита з додатками TiN становить ~ 70 kJ/mol H₂. Для композита з ZrN і чистого MgH₂ відповідні енергії активації подібні. Синтезовані нанокompозити гідриду магнію з додатками TiN та ZrN протестовані як матеріали для генерування водню гідролізом. Показано ефективний вплив каталізатора MgCl₂ на ступінь конверсії. Незважаючи на більші розміри кристалітів у кінцевому композиті, додаток TiN показав вищу активність у гідруванні/дегідруванні, водночас як композит з додатком ZrN виявився ефективнішим під час гідролізу. Це можна пояснити більшим подрібненням частинок гідридного композита. Оскільки реакція гідролізу є гетерогенною, то зменшення розміру частинок, а отже збільшення площі їх поверхні, призводить до пришвидшення реакції.

Робота виконана за підтримки Національного фонду досліджень України в межах гранту №140/02.2020 “Розроблення нових функціональних матеріалів для потреб водневої енергетики”.

1. *Empowering hydrogen storage performance of MgH₂ by nanoengineering and nanocatalysis / X. L. Zhang, Y. F. Liu, X. Zhang, J. J. Hu, M. X. Gao, and H. G. Pan // Mater. Today Nano. – 2020. – 9. – P. 100064.*
2. *Завалій І. Ю., Березовець В. В., Денис Р. В. Нанокompозити на основі магнію для зберігання водню: досягнення та перспективи (Огляд) // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2018. – 54, № 5. – С. 7–21.*
(Zavaliy I. Yu., Berezovets V. V., and Denys R. V. Nanocomposites based on magnesium for hydrogen storage: achievements and prospects (A survey) // Materials Science. – 2019. – 54, № 5. – P. 611–626.)
3. *Catalytic effects of different Ti-based materials on dehydrogenation performances of MgH₂ / Y. Wang, Q. Zhang, Y. Wang, L. Jiao, and H. Yuan // J. Alloys Compd. – 2015. – 645. – P. S509–S512.*
4. *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.*
5. *The synthesis of nanoscopic Ti based alloys and their effects on the MgH₂ system compared with the MgH₂–0.01Nb₂O₅ benchmark / M. P. Pitt, M. Paskevicius, C. J. Webb, D. A. Shepard, C. E. Buckley, E. MacA. Gray // Int. J. Hydr. Energy. – 2012. – 37. – P. 4227–4237.*
6. *Facile synthesis of TiN decorated graphene and its enhanced catalytic effects on dehydrogenation performance of magnesium hydride / Y. Wang, L. Li, C. An, Y. Wang, C. Chen, L. Jiao, and H. Yuan // Nanoscale. – 2014. – 6. – P. 6684–6691.*
7. *Використання реакції гідролізу MgH₂ для генерування водню / Ю. В. Вербовицький, В. В. Березовець, А. Р. Киця, І. Ю. Завалій, В. А. Яртись // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2020. – 56, № 1. – С. 9–20.*

- (Hydrogen generation by hydrolysis of MgH_2 / Yu. V. Verbovitskiy, V. V. Berezovets, A. R. Kytsya, I. Yu. Zavaliy, and V. A. Yartys // *Materials Science*. – 2020. – **56**, № 1. – P. 1–14.)
8. Hydrogen production via hydrolysis reaction from ball-milled Mg-based materials / M.-H. Grosjean, M. Zidoune, L. Roué, and J.-Y. Huot // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2006. – **31**. – P. 109–119.
 9. Effect of mechanical activation on the reaction of magnesium hydride with water / R. V. Lukashev, N. A. Yakovleva, S. N. Klyamkin, and B. P. Tarasov // *Russian J. Inorg. Chem.* – 2008. – **53**, № 3. – P. 343–349.
 10. Hydrogen-generating compositions based on magnesium / S. D. Kushch, N. S. Kuyunko, R. S. Nazarov, and B. P. Tarasov // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2011. – **36**. – P. 1321–1325.
 11. Makhaev V. D., Petrova L. A., and Tarasov B. P. Hydrolysis of magnesium hydride in the presence of ammonium salts // *Russian J. Inorg. Chem.* – 2008. – **53**, № 6. – P. 858–860.
 12. Petříček V., Dušek M., and Palatinus L. Crystallographic Computing System JANA2006: General features // *Z. Kristallogr.* – 2014. – **229**, № 5. – P. 345–352.
 13. Hydrogenation of $\text{Ti}_{4-x}\text{Zr}_x\text{Fe}_2\text{O}_y$ alloys and crystal structure analysis of their deuterides / I. Yu. Zavaliy, R. V. Denys, I. V. Koval'chuk, A. B. Riabov, and R. G. Delaplane // *Chem. Met. Alloys*. – 2009. – **2**. – P. 59–67.
 14. Berezovets V. V., Denis R. V., and Zavaliy I. Yu. Magnesium composites with additions of oxygen-stabilized $\eta\text{-Zr}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0.5}$ for effective hydrogen accumulation // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. – 2014. – **53**, № 5–6. – P. 335–342.
 15. Effect of Ti-based nanosized additives on the hydrogen storage properties of MgH_2 / V. V. Berezovets, R. V. Denys, I. Yu. Zavaliy, and Yu. V. Kosarchyn // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2021, *in print*.
 16. Webb C. J. A review of catalyst-enhanced magnesium hydride as a hydrogen storage material // *J. of Physics and Chemistry of Solids*. – 2015. – **85**. – P. 96–106.
 17. Baran A. and Polanski M. Magnesium-based materials for hydrogen storage – A scope review // *Materials*. – 2020. – **13**:3993. – P. 1–55.
 18. Hwang S.-J. and Chuang Y.-S. Enhanced hydrogen storage properties of MgH_2 co-catalyzed with zirconium oxide and single-walled carbon nanotubes // *J. Alloys Compd.* – 2016. – **664**. – P. 284–290.
 19. Enhanced hydrogen sorption kinetics of magnesium by destabilized $\text{MgH}_{2-\delta}$ / A. Borgschulte, U. Bösenberg, G. Barkhordarian, M. Dornheim, and R. Bormann // *Catal Today*. – 2007. – **120**, № 3–4. – P. 262–269.
 20. Koga N. Ozawa's kinetic method for analyzing thermoanalytical curves // *J. Thermal Anal. Calorimetry*. – 2013. – **13**. – P. 1527–1541.

Одержано 14.09.2020