

УДК 546.3-19'11

СИНТЕЗ І ВОДЕНЬСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ MgH_2 З ДОДАТКАМИ $TiFe$ ТА Ti_3Fe_3O

В. В. БЕРЕЗОВЕЦЬ, О. П. КОНОНЮК, Р. В. ДЕНИС, І. Ю. ЗАВАЛІЙ

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

Механічним помелом у водні синтезовано гідриди композитів магнію з додатками інтерметаліду $TiFe$ та субоксиду Ti_3Fe_3O . Виявлено, що швидкість механохімічного гідрування магнію у присутності цих додатків зростає вдвічі, а температура десорбції водню знижується на 100...150°C. З додаванням графіту розмір частинок композитів зменшується, а швидкість утворення гідриду магнію під час помелу та у подальших циклах сорбції-десорбції водню підвищується. Досліджено властивості композитів залежно від різного початкового розміру частинок та чистоти магнію. Композити на основі стружки магнію синтезовано за спрощеною методикою.

Ключові слова: *композити, гідрид магнію, сорбція-десорбція водню, інтерметалічні сполуки, субоксид, графіт.*

Hydrides of magnesium composites with additions of $TiFe$ intermetalide and Ti_3Fe_3O suboxide was synthesized by mechanical grinding in hydrogen. It was found that the rate of mechanochemical hydrogenation of magnesium in the presence of these additives doubles, and the temperature of hydrogen desorption decreases by 100...150°C. With the addition of graphite, the particle size of the composites decreases, and the rate of formation of magnesium hydride during grinding and in subsequent cycles of hydrogen sorption-desorption increases. The properties of composites depending on different initial particle sizes and magnesium purity were investigated. Composites based on magnesium shavings were synthesized using a simplified method.

Keywords: *composites, magnesium hydride, sorption-desorption of hydrogen, intermetallic compounds, suboxide, graphite.*

Вступ. Гідрид магнію MgH_2 характеризується високою енергоємністю, однак, має і суттєвий недолік: сорбція-десорбція водню відбувається при температурах близько 350°C. Механохімічне гідрування при кімнатній температурі призводить до повного перетворення магнію в гідрид. Випробувано різні каталітичні добавки, щоб збільшити швидкість сорбції-десорбції водню. Згідно з оглядами [1, 2], композити на основі магнію перспективні у застосуванні. З додаванням субоксидів на основі титану та цирконію час отримання гідриду магнію скорочується у чотири рази [3, 4]. Швидкість його гідрування знижують декілька чинників, одним з яких є пасивна до дисоціації водню поверхня магнію [5]. Серед каталізаторів найефективніше змінюють кінетику його гідрування-дегідрування оксиди $3d$ і $4d$ металів (TiO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , Nb_2O_5) [6]. Окрім оксидів, також використовують інтерметалічні сполуки [7–10]. Значно поліпшити кінетику сорбції-десорбції та циклічну стабільність можна помелом гідриду магнію з графітом [11–13], внаслідок чого зменшується розмір його частинок, їх агломерація і холодна зварюваність [2, 14, 15]. Детально вивчали композити магнію з інтерметалічними сполуками та сплавами на основі Ti ($TiAl$, $TiNi$, Ti_3Al , $TiFe$, $TiMn_2$, $TiNb$ і $TiVmn$) [16]. Наноккомпозит $Mg-TiFe$ повільно поглинає водень при кімнатній температурі та досягає ємності 3,94 wt% за 15 h [17].

Хоч інтерметалід TiFe значно поліпшує воденьсорбційні властивості композиту, але з додаванням великої його кількості вміст водню в ньому знижується [8, 16]. Композит $MgH_2 + 10 \text{ wt\% TiFe}$ починає виділяти водень при 180°C та здатний поглинати його при 25°C [18]. Найбільше поглинає водень композит, приготовлений у планетарному млині упродовж 36 h [19]. Додаючи графіт, можна зменшити його дисперсність та знизити температуру поглинання [20, 21].

Механохімічний синтез гідридних композитів магнію з каталітичними додатками та їх властивості вивчали багато авторів [1–25]. Зокрема, встановлено ефективність каталітичного впливу графіту та кисеньстабілізованих η -фаз $Ti_4Fe_4O_x$ та $Zr_3V_3O_x$ на синтез гідриду магнію [3, 4]. Встановлено, що в умовах механохімічного гідрування з додаванням графіту розмір частинок менший, а їх розподіл рівномірніший.

Нижче наведено результати дослідження впливу гідридотвірних домішок TiFe, $Ti_3Fe_3O_x$ та графіту на воденьсорбційні властивості гідридного композиту, отриманого з магнію різної дисперсності. Показано можливість синтезу композитів з дешевого промислового магнію та за менш строгих вимог до інертності атмосфери.

Методика випробування. Сплави TiFe та Ti_3Fe_3O готували методом електродугового виплавлення в атмосфері очищеного аргону з компактних металів високої чистоти ($\geq 99,9\%$) та спресованого порошку оксиду TiO_2 . Отримані зразки відпалювали у вакуумі при 980°C упродовж 5 days. Гідридні нанокompозити готували з порошку магнію (Fluka, 99+%) з розміром частинок 325 mesh, його стружки $1...3 \mu\text{m}$ (Shanghai Synnad, 99%) та порошку графіту $\leq 20 \mu\text{m}$ (Fluka, 99+%).

Композити готували помелом у водні у планетарному млині Fritsch Pulverisette-6 [3]. Як помольні тіла використовували кульки з нержавної сталі. Швидкість обертання диска млина 400 rpm. Під час використання порошку магнію (Fluka, 99+%) усі операції з вихідними матеріалами та готовими композитами виконували у аргонівому боксі. Стружку магнію в камеру для помелу завантажували у повітрі. Готові композити вивантажували в герметичні ємності в аргонівому гловбегу та переносили їх у повітрі в автоклав для воденьсорбційних досліджень. Для цього застосовували установку типу Сівертса. Кількість поглинутого/виділеного водню визначали волюметричним методом за зміною його тиску, а його десорбцію вивчали методом термодесорбційної спектроскопії (ТДС). Рентгенофазовий аналіз зразків здійснювали за результатами, отриманими на дифрактометрі ДРОН-3,0 (CuK_α -випромінювання). Дані аналізували повнопрофільним уточненням методом Рітвельда.

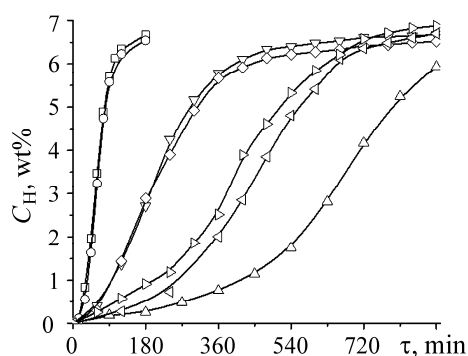
Результати та їх обговорення. Сплави Ti–Fe – одні з найдешевших для акумулювання водню. Сполука TiFe зі структурою CsCl за нормальних умов утворює гідрид TiFeH [23]. Перешкодами для її практичного використання є складна активація, повільна кінетика сорбції водню та висока чутливість до газових домішок у водні. Сполука Ti_3Fe_3O є граничним складом для області існування кисеньстабілізованої η -фази $Ti_{4-x}Fe_{2+x}O_y$ ($x \leq 1, y = 0,3...1$) з г.ц.к. структурою типу Ti_2Ni [24]. Воденьсорбційні властивості η -фази суттєво залежать від співвідношення елементів Ti/Fe та вмісту кисню: вони поліпшуються зі збільшенням вмісту титану та зменшенням кількості кисню. Субоксид Ti_3Fe_3O поглинає мало водню (ємність не перевищує $0,1 \text{ wt\% H}$) [26], в той час як сполука $Ti_4Fe_2O_{0,3}$ поглинає $1,7 \text{ wt\%}$ водню [27].

Досліджували механохімічне гідрування магнію з додатками 3 wt\% графіту та 10 wt\% сплавів TiFe та Ti_3Fe_3O . Склад вихідних сумішей та кількість водню, поглинутого ними під час механохімічного помелу, наведено у таблиці. На рис. 1. подано криві механохімічного гідрування суміші порошку магнію з ката-

літичними додатками за тиску водню 2 МПа. Швидкість поглинання водню залежить від якості вихідного магнію. У цьому дослідженні додаванням сплавів TiFe та Ti_3Fe_3O вдалося отримати гідридні композити помелом металічного магнію без попереднього синтезу MgH_2 , як у працях [18, 19]. Зокрема, магній який не перебував у повітрі, утворював гідрид за 120 min помелу. Отже, поверхневі оксиди і гідроксиди, які легко формуються за контакту магнію з повітрям, помітно знижують швидкість гідрування. Для початку абсорбції потрібно зруйнувати оксидний шар на поверхні частинок магнію, який також понижує швидкість кінетики гідрування магнію в подальших циклах сорбції-десорбції водню [25, 26]. Тому сорбцію водню для синтезованих композитів досліджували в інертних умовах.

Рис. 1. Криві механохімічного гідрування сумішей магнію з додатками TiFe, Ti_3Fe_3O та графіту: \square – Mg^F -TFC; \circ – Mg^F -TFOC; ∇ – Mg^S -TFOC; \diamond – Mg^S -TFC; \triangleright – Mg^S -TF; \triangleleft – Mg^S -TFO; \triangle – Mg^S .

Fig. 1. Mechanochemical hydrogenation of magnesium mixtures with the addition of TiFe, Ti_3Fe_3O and graphite: \square – Mg^F -TFC; \circ – Mg^F -TFOC; ∇ – Mg^S -TFOC; \diamond – Mg^S -TFC; \triangleright – Mg^S -TF; \triangleleft – Mg^S -TFO; \triangle – Mg^S .



Вихідний склад і воденьсорбційна ємність гідридних композитів

Вихідні матеріали	Зразок	Тривалість помелу, min	C_H , wt%	
			теор.	експ.
87% Mg–10% Ti_3Fe_3O –3% C	Mg^F -TFOC	180	6,68	6,65
87% Mg–10% TiFe–3% C	Mg^F -TFC	180	6,86	6,66
87% Mg–10% Ti_3Fe_3O –3% C*	Mg^S -TFOC	900	6,68	6,67
87% Mg–10% TiFe–3% C*	Mg^S -TFC	900	6,86	6,52
90% Mg–10% Ti_3Fe_3O *	Mg^S -TFO	900	6,91	6,70
90% Mg–10% TiFe*	Mg^S -TF	900	7,09	6,87

* Композити, приготовлені з магнієвої стружки (Shanghai Synnad).

Механохімічне гідрування магнію в присутності додатків TiFe та Ti_3Fe_3O відбувається з однаковою швидкістю, тобто вміст кисню в інтерметалічній сполуці практично не впливає на її каталітичну дію. Однак вуглець у складі потрійних композитів значно пришвидшував поглинання водню під час помелу.

Рентгенівські дифрактограми зразків після високоенергетичного помелу у водні дуже подібні (рис. 2) і свідчать про повне перетворення магнію та інтерметалічних сполук у відповідні нанокристалічні гідриди. Сліди непрогідрованого магнію (1,5%) виявили лише для композиту Mg^F -TFC. Жодних піків кристалічного графіту не зафіксували, що свідчить про його аморфізацію під час помелу. Усі досліджені інтерметалічні сполуки зберігають вихідну кристалічну структуру. Про утворення їх гідридів свідчить розширення об'єму комірок, яке мінімальне для Ti_3Fe_3O ($\Delta V / V = 2,8\%$). Нових сполук, які б вказували на хімічну взаємодію компонентів суміші, не виявили. Поява слідів заліза (< 1 wt%) є результатом стирання помольних тіл. У деяких випадках також зафіксували оксид магнію, що

спричинений незначним окисненням матеріалу під час знімання дифрактограм у повітрі.

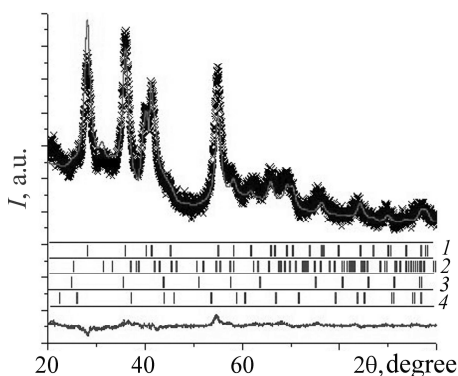


Рис. 2. Порошкова рентгенівська дифрактограма композиту Mg^S -TFC. Цифрами позначено Брегівські відбиття:

1 – α - MgH_2 ; 2 – γ - MgH_2 ;
3 – Ti_3Fe ; 4 – MgO .

Fig. 2. X-ray powder diffraction of the Mg^S -TFC composite.

Numbers indicate Bragg reflections:

1 – α - MgH_2 ; 2 – γ - MgH_2 ;
3 – Ti_3Fe ; 4 – MgO .

Мікроструктуру композитних гідридів, синтезованих механохімічним помелом, досліджували методом сканівної електронної мікроскопії. Поелементне картування EDX виявило, що частинки каталізатора розміром $< 0,3 \mu m$ рівномірно розподілені по об'єму зразка.

На рис. 3 наведені криві термодесорбції з гідридних композитів Mg^F -TFOC та Mg^F -TFC. Дещо нижчу температуру розкладу ($260^\circ C$) має матеріал, який містить сполуку $TiFe$. Після повторного гідрування пік десорбції композитів, які містять $TiFe$ та Ti_3Fe_3O , зміщується в область вищих температур.

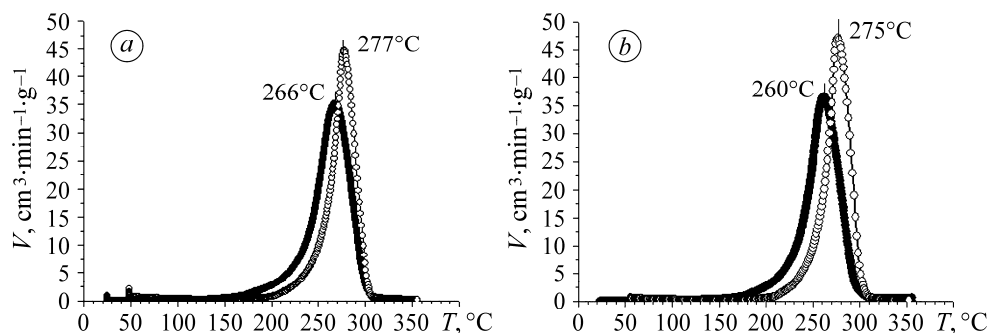


Рис. 3. Спектри термодесорбції з гідридних композитів Mg^F -TFOC (a) та Mg^F -TFC (b) після механохімічного помелу (●) та повторного гідрування (○). Швидкість нагріву зразка $2^\circ C/min$.

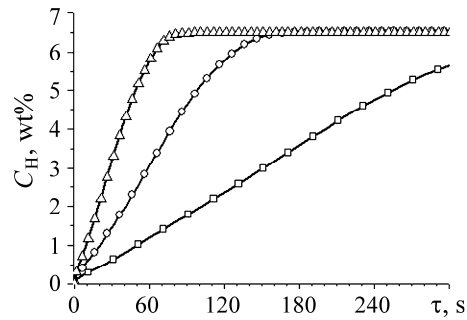
Fig. 3. Thermal desorption spectra from hydride composites Mg^F -TFOC (a) and Mg^F -TFC (b) after mechanochemical grinding (●) and re-hydrogenation (○). Heating rate is $2^\circ C/min$.

Для потрійних композитів температура піка вакуумної термодесорбції водню збільшується в послідовності $TiFe \rightarrow Ti_3Fe_3O$. Аналогічно зменшується і швидкість механохімічного гідрування композитів: $Ti_4Fe_2O_x \rightarrow TiFe \rightarrow Ti_3Fe_3O$ (результати для композиту з додатком $Ti_4Fe_2O_x$ взято з праці [3]).

Криві десорбції водню з композитів Mg^F -TFC при 300 ; 325 та $350^\circ C$ та за початкового тиску в газовій системі (установці типу Сівертса) $0,02 MPa$, а також з потрійних композитів Mg^F -TFOC практично ідентичні (рис. 4). Водень зі свіжо-приготованих композитів обох видів за температури вище $325^\circ C$ повністю виділяється за $5 min$. Композит MgH_2 -10% Ti_3Fe десорбує водень за $500 s$ при $300^\circ C$ [18].

Рис. 4. Десорбція водню з композитів Mg^F-TFC (a) та Mg^F-TFOC (b) за початкового тиску водню 0,02 МПа (кінцевий тиск 0,06 МПа) та температур 300°C (□), 325 (○) і 350°C (△).

Fig. 4. Hydrogen desorption of Mg^F-TFC (a) and Mg^F-TFOC (b) composites at initial hydrogen pressure of 0.02 MPa (final pressure of 0.06 MPa) and temperatures 300°C (□), 325 (○) and 350°C (△).



Після десорбції водню гідридні композити повторно наводнювали на установці типу Сівертса за тиску водню 2 МПа при 20...350°C. Виявили, що потрійні композити повільно поглинають його навіть за кімнатної температури (рис. 5). При 100°C композит Mg^F-TFC досягає ємності 5,3 wt% впродовж 60 min від початку гідрування, а при 200°C – лише за 180 s.

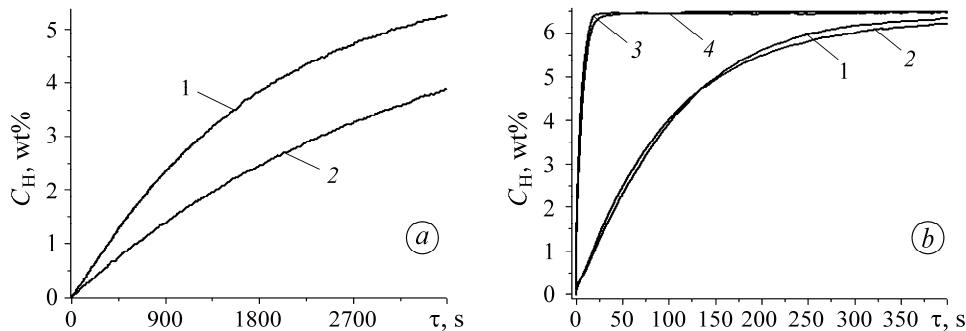


Рис. 5. Криві абсорбції водню потрійними композитами Mg^F-TFC (1, 3) та Mg^F-TFOC (2, 4) за його тиску 2 МПа та різних температур: 100°C (a), 200°C (b, криві 1, 2), 300°C (b, криві 3, 4).

Fig. 5. Hydrogen absorption of ternary composites Mg^F-TFC (1, 3) and Mg^F-TFOC (2, 4) at hydrogen pressure of 2 MPa and different temperatures: 100°C (a), 200°C (b, curves 1, 2), 300°C (b, curves 3, 4).

За температури гідрування 100°C чітко проявляється відмінність у каталітичній активності інтерметалічних сполук, швидкість абсорбції водню більша для композиту з TiFe (рис. 5a). При 300°C вона для обох композитів однакова – повне насичення воднем (6,5 wt% H) відбувається лише за 20 s. Відсутність будь-якої різниці пояснюють тим, що швидкість поглинання водню за цієї температури (і вище) визначають процеси теплопереносу, а не кінетика хімічної взаємодії матеріалу з воднем. Для подібних складів отримано [18] ізотерми тиск–склад–температура, тиск на плато для складу $MgH_2-10\% Ti_3Fe$ збільшується приблизно в 5 разів зі зміною температури від 300 до 350°C.

Слід зазначити, що гідрування потрійних композитів пришвидшують, в основному, добавки $Ti_3Fe_3O_x$ ($x = 0; 1$). Швидкість абсорбції водню композитами Mg–графіт на порядок нижча, ніж Mg– $Ti_3Fe_3O_x$ –C, що викликано дією додатків: інтерметалід (субоксид) полегшує утворення атомарного водню на поверхні та його проникнення всередину частинок магнію, а графіт, як і вуглецеві нанотрубки [18], сприяє отриманню менших частинок і уповільнює агломерацію частинок Mg/MgH₂ під час циклування. Отже, механохімічним модифікуванням магнію сполуками на основі титану вдається знизити температуру гідрування магнію і

поліпшити кінетику абсорбції-десорбції, а додаючи вуглець – збільшити циклічну стабільність композиту.

ВИСНОВКИ

Нанокompозити на основі гідриду магнію синтезовано реакційним кульовим помелом у водні з порошку магнію, інтерметаліду TiFe та субоксиду $Ti_3Fe_3O_x$. Встановлено каталітичний вплив використаних додатків на утворення гідриду MgH_2 , який практично не залежить від їх виду за повторного наводнювання та температур $> 200^\circ C$. Швидкість формування гідридного композиту залежить від дисперсності та чистоти вихідного магнію. Магнієвий дрібнодисперсний порошок, що не контактував з повітрям, під час реактивного помелу з каталітичними додатками та графітом повністю гідрується за 180 min, а з магнієвої стружки з цими ж додатками – за 600 min. З додаванням графіту формування гідриду пришвидшується та поліпшується циклічна стабільність. Під час помелу утворюються гідриди магнію та доданих інтерметалічних сполук.

Робота частково виконана за підтримки Національного фонду досліджень України в межах гранту № 2020.02/0301 “Розроблення нових функціональних матеріалів для потреб водневої енергетики”.

1. *Magnesium based materials for hydrogen based energy storage: Past, present and future* / V. A. Yartys, M. V. Lototsky, E. Akiba, R. Albert, V. E. Antonov, J. R. Ares, M. Baricco, N. Bourgeois, C. E. Buckley, J. M. Bellosta von Colbe, J.-C. Crivello, F. Cuevas, R. V. Denys, M. Dornheim, M. Felderhoff, D. M. Grant, B. C. Hauback, T. D. Humphries, I. Jacob, T. R. Jensen, P. E. de Jongh, J.-M. Joubert, M. A. Kuzovnikov, M. Latroche, M. Paskevicius, L. Pasquini, L. Popilevsky, V. M. Skripnyuk, E. Rabkin, M. V. Sofianos, A. Stuart, G. Walker, Hui Wang, C. J. Webb, and Min Zhu // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2019. – **44**. – P. 7809–7859.
2. *Baran A. and Polanski M. Magnesium-based materials for hydrogen storage – A scope review* // *Materials*. – 2020. – **13**, № 18. – P. 3993.
3. *Effect of Ti-based nanosized additives on the hydrogen storage properties of MgH_2* / V. V. Berezovets, R. V. Denys, I. Yu. Zavaliy, and Y. V. Kosarchyn // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2022. – **47**. – P. 7289–7298.
4. *Hydrogen absorption-desorption properties and hydrolysis performance of $MgH_2-Zr_3V_3O_{0.6}H_x$ and $MgH_2-Zr_3V_3O_{0.6}H_x-C$ composites* / I. Zavaliy, V. Berezovets, R. Denys, O. Kononiuk, V. Yartys // *J. Energy Storage*. – 2023, *in print*. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107245>.
5. *Adsorption and dissociation of H_2 on Mg surfaces* / K. Norskov, A. Houmuller, P. Johansson, and B. I. Lundqvist // *J. Less-Common Met.* – 1981. – **46**. – P. 257–261.
6. *Oelerich W., Klassen T., and Bormann R. Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials* // *J. Alloys and Compounds*. – 2001. – **315**. – P. 237–242.
7. *Synergy of elemental Fe and Ti promoting low temperature hydrogen sorption cycling of magnesium* / B. S. Amirkhiz, B. Zahiri, P. Kalisvaart, and D. Mitlin // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2011. – **36**. – P. 6711–6722.
8. *The composites of magnesium hydride and iron-titanium intermetallic* / R. A. Varin, Z. Zarranski, T. Czujko, M. Polanski, and Z. S. Wronski // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2011. – **36**. – P. 1177–1183.
9. *Enhanced hydrogen storage properties of MgH_2 by the synergetic catalysis of $Zr_{0.4}Ti_{0.6}Co$ nanosheets and carbon nanotubes* / L. Zhang, Z. Sun, Z. Cai, N. Yan, X. Lu, X. Zhu, and L. Chen // *App. Surf. Sci.* – 2020. – **504**. – P. 144465.
10. *$MgH_2-ZrFe_2H_x$ nanocomposites for improved hydrogen storage characteristics of MgH_2* / R. R. Shahi, A. Bhatanagar, S. K. Pandey, V. Shukla, T. P. Yadav, M. A. Shaz, and O. N. Srivastava // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2015. – **40**. – P. 11506–11513.
11. *An out-standing effect of graphite in nano- MgH_2-TiH_2 on hydrogen storage performance* / M. V. Lototsky, R. V. Denys, V. A. Yartys, J. Eriksen, J. Goh, S. Nyallang Nyamsi, C. Sita, and F. Cummings // *J. Mater. Chem. A*. – 2018. – **6**. – P. 10740–10754.

12. *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.
13. *Enhanced* hydrogen storage properties of MgH₂ catalyzed with carbon supported nanocrystalline TiO₂ / X. Zhang, Z. Leng, M. Gao, J. Hu, F. Du, J. Yao, H. Pan, and Y. Liu // *J. Power Sources*. – 2018. – **398**. – P. 183–192.
14. *Effect* of nanosized oxides on MgH₂ (de)hydrogenating kinetics / K.-F. Aguey-Zinsou, T. Nicolaisen, J. R. Ares Fernandez, T. Klassen, and R. Bormann // *J. Alloys and Compounds*. – 2007. – **434–435**. – P. 738–742.
15. *Hydrogen* storage in carbon/Mg nanocomposites synthesized by ball milling / H. Imamura, I. Kitazawa, Y. Tanabe, and Y. Sakata // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2007. – **32**, № 13. – P. 2408–2411.
16. *Effect* of Ti intermetallic catalysts on hydrogen storage properties of magnesium hydride / C. J. Zhou, Z. G. Z. Fang, C. Ren, J. Li, and J. Lu // *J. Phys. Chem. C*. – 2013. – **117**, № 25. – P. 12973–12980.
17. *Room* temperature hydrogen absorption by Mg and MgTiFe nanocomposites processed by high-energy ball milling / R. A. Silva, R.M. Leal Neto, D. R. Leiva, T. T. Ishikawa, C. S. Kiminami, A. M. Jorge, and W. J. Botta // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2018. – **43**. – P. 12251–12259.
18. *Achieving* superior hydrogen storage properties of MgH₂ by the effect of TiFe and carbon nanotubes / X. Lu, L. Zhang, H. Yu, Z. Lu, J. He, J. Zheng, F. Wu, and L. Chen // *J. Chem. Eng.* – 2021. – **422**. – P. 130101.
19. *Synthesis* by high-energy ball milling of MgH₂-TiFe composites for hydrogen storage / R. M. L. Neto, R. de Araújo Silva, R. Floriano, G. C. S. Coutinho, R. B. Falcão, D. R. Leiva, and W. J. Botta Filho // *Mat. Sci. Forum* – 2017. – **899**. – P. 13–18.
20. *Metallic* and carbon nanotube-catalyzed coupling of hydrogenation in magnesium / X. Yao, C. Wu, A. Du, J. Zou, Z. Zhu, P. Wang, H. Cheng, S.C. Smith, and G. Lu // *J. American Chem. Soc.* – 2007. – **129**. – P. 15650–15654.
21. *Abdul N. A. M., Maeda N., and Notomi M.* Improved hydrogen desorption properties of magnesium hydride with TiFe_{0.8}Mn_{0.2}, graphite and iron addition // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2019. – **44**, № 55. – P. 29189–29195.
22. *Webb C. J.* A review of catalyst-enhanced magnesium hydride as a hydrogen storage material // *J. Physics and Chemistry of Solids*. – 2015. – **85**. – P. 96–106.
23. *Reilly J. J. and Wiswall R.* Hydrogen storage and purification systems II. 1974. Brookhaven National Lab. United States.
24. *Rupp B.* On the change in the physical properties of Ti_{4-x}Fe_{2+x}O_y during hydrogenation I: Activation behavior of ternary oxides Ti_{4-x}Fe_{2+x}O_y and β-Ti // *J. Less-Common Metals*. – 1984. – **104**. – P. 51–63.
25. *Zaluska A., Zaluski L., and Ström-Olsen J.O.* Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage // *J. Alloys and Compounds*. – 1999. – **288**. – P. 217–225.
26. *The* role of oxide in hydrogen absorption and desorption kinetics of MgH₂-based material / J. Zhang, H. Liu, P. Sun, C. Zhou, X. Guo, and Z. G. Z. Fang // *J. Alloys and Compounds*. – 2023. – **934**. – P. 167757.
27. *Hydrogenation* of Ti_{4-x}Zr_xFe₂O_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 // *Chemistry of Metals and Alloys*. – 2009. – **2**. – P. 59–67.

Одержано 04.01.2023