

УДК 546.3-19'11

## ГЕНЕРУВАННЯ ВОДНЮ ГІДРОЛІЗОМ ГІДРИДНИХ КОМПЗИТІВ МАГНІЮ З ДОДАТКАМИ $ZrNi_{0,5}Al_{1,5}$ ТА ГРАФІТУ

О. П. КОНОНЮК<sup>1</sup>, В. В. БЕРЕЗОВЕЦЬ<sup>1</sup>, І. Ю. ЗАВАЛІЙ<sup>1</sup>,  
І. В. БОРУХ<sup>1</sup>, М. В. ЧЕКАЙЛО<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

<sup>2</sup> Національний університет "Львівська політехніка"

Реактивним кульовим помелом у водні синтезовано гідриди композитів магнію з додатками інтерметаліду  $ZrNi_{0,5}Al_{1,5}$  та графіту. Показано, що додавання  $ZrNi_{0,5}Al_{1,5}$  та графіту скорочує тривалість гідрування магнію під час помелу у водні. Досліджено вплив графіту на розмір частинок композитів. Встановлено дію цих додатків та концентрації  $MgCl_2$  на гідроліз гідриду магнію.

**Ключові слова:** композити  $MgH_2$ , графіт, гідрид магнію, водень, гідроліз.

Hydrides of magnesium composites with additions of intermetalide  $ZrNi_{0,5}Al_{1,5}$  and graphite were synthesized by reactive ball milling in hydrogen. It is shown that the duration of hydrogenation of magnesium after addition of  $ZrNi_{0,5}Al_{1,5}$  and graphite is reduced. The influence of graphite on the particle size of composites was investigated. The effect of these additions and  $MgCl_2$  concentration on the hydrolysis of magnesium hydride was established.

**Keywords:**  $MgH_2$  composites, graphite, magnesium hydride, hydrogen, hydrolysis.

**Вступ.** Гідрид магнію часто розглядають як альтернативу традиційним способам зберігання водню. Його переваги – висока вагова ємність (7,6 wt%) і низька вартість магнію. Однак його термодинамічна стабільність та повільна кінетика сорбції/десорбції вимагає високих робочих температур  $\sim 350^\circ C$  [1–3], що обмежує практичне застосування. Першопричинами цих недоліків є низький ступінь дисоціації  $H_2$  чистою поверхнею магнію [4] та повільна дифузія водню крізь гідридний шар. Тому часто гідрид магнію отримують механохімічним помелом. Завдяки цьому збільшується кінетика сорбції-десорбції внаслідок збільшення площі реакції та концентрації дефектів і зменшення розмірів зерен [5]. Ба більше, під час помелу до магнію додають різноманітні каталітичні добавки [6]. Це дає змогу отримати наноструктурований гідрид з рівномірним включенням наночастинок каталізатора. Використання каталітичних додатків знижує енергетичний бар'єр, поліпшує дисоціацію  $H_2$ , хемосорбцію та пришвидшує дифузію атомів водню з поверхні в об'єм і, відповідно, зародження та ріст гідридної фази [4].

До того ж каталітичні добавки, зокрема графіт, через їх рівномірний розподіл на поверхні частинок, запобігають холодному зварюванню та агломерації цих частинок. Графіт у невеликих кількостях суттєво поліпшує циклічну стабільність за підвищених температур [7–10].

Найкращий каталітичний ефект демонструють оксиди 3d і 4d металів ( $TiO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Nb_2O_5$ ) [11] чи інтерметалічні сполуки [12, 13]. Так, зазначають [14], що додавання 10 wt%  $ZrH_2$  знижує температуру десорбції на  $102^\circ C$  порівняно з  $MgH_2$  без додатка, а за температури  $65^\circ C$  композит поглинув 5,3 wt% H за 100 min.

Використання сполуки  $Zr_xNi_y$  дозволяє досягти кращої каталітичної дії. Зокрема, наноккомпозит  $MgH_2/10 \text{ wt\% } ZrNi_5$ , синтезований високоенергетичним кульовим помелом, абсорбував 5,3 wt% H при 275°C за 1 min і десорбував за 10...12 min [15]. Подібні результати отримували за додавання  $Zr_3Ni_{21}$  [16],  $ZrNi$  (1 mol%),  $Zr_7Ni_{10}$  (0,2 mol%),  $Zr_9Ni_{11}$  (0,2 mol%) і  $Zr_{47}Ni_{53}$  (10 wt%) [17].

Сплави типу  $AB_2$  (фаза Лавеса, де А – Ti, Zr, Ta і Hf, тоді як В – Fe, Co, Ni, Mn, Cr, V чи Al) належать до групи воденьякумулюючих матеріалів, які абсорбують до 6 атомів H/f. u. і досягають практичної оборотної ємності водню в діапазоні від 1,5 до 2,0 wt% H [18]. Складові елементи сплавів  $AB_2$  різним чином сприяють зберіганню H. Так, Zr є гідридоутворювальним елементом, Ni має високу каталітичну активність, сприяючи дисоціації  $H_2$ , а Al підвищує циклічну стабільність сплаву. Основною завадою використання сплавів  $AB_2$  на основі Zr є їх повільна кінетика поглинання водню.

Водень з гідриду магнію також можна отримувати реакцією гідролізу [19–22]. Основною перешкодою ефективного гідролізу  $MgH_2$  є утворення компактного шару малорозчинного  $Mg(OH)_2$  на поверхні матеріалу [19, 23]. Найпоширенішими методами підвищення виходу реакції є подрібнення матеріалу в кульовому млині, введення каталізаторів і модифікація складу розчину, в якому здійснюють гідроліз. Часто використовують розчини солей, зокрема, хлориди [21–25]. Оскільки реакція гідриду магнію з водою є гетерогенною, помел значною мірою впливає на розміри частинок  $MgH_2$  і, відповідно, на початкову швидкість гідролізу [25, 26].

Нижче досліджено вплив каталітичного додатка  $ZrNi_{0,5}Al_{1,5}$  та графіту на гідрування магнію механохімічним методом. Також вивчено вплив додатків на мікроструктуру та гідролізні властивості отриманих композитів.

**Методика випробування.** Вихідні компоненти для приготування гідридних наноккомпозитів такі: порошок магнію 100...300  $\mu\text{m}$  (Shanghai Synnad, 99%) (далі  $Mg^S$ ) та високодисперсний порошок магнію 44...53  $\mu\text{m}$  (Fluka, 99,9%) (далі  $Mg^F$ ), сполука  $ZrNi_{0,5}Al_{1,5}$  та порошок графіту  $\leq 20 \mu\text{m}$  (Fluka, 99+%). Сплав  $ZrNi_{0,5}Al_{1,5}$  приготували методом електродугового плавлення в атмосфері очищеного аргону з компактних металів високої чистоти ( $\geq 99,9\%$ ) з подальшим відпадом у вакуумі при 800°C впродовж 9 days. Композити готували реактивним кульовим помелом у середовищі водню (до 2 МПа) з частотою обертання диску млина 400 грм. Як помольні тіла використовували кульки з нержавної сталі у співвідношенні до маси зразка 30:1. Завантаження компонентів та вивантаження композитів здійснювали в атмосфері аргону, а готові композити зберігали в герметичних ємностях. Кількість водню, поглинутого зразком під час помелу, визначали волюметричним методом за зміною його тиску у відомому об'ємі.

Рентгенофазовий аналіз зразків здійснювали за рентгенограмами, отриманими на порошковому дифрактометрі ДРОН-3.0 ( $CuK_\alpha$ -випромінювання). Дані аналізували повнопрофільним уточненням методом Рітвельда. Мікроструктуру досліджували за допомогою растрового електронного мікроскопа РЕМ-106.

Кінетику гідролізу  $MgH_2$  вивчали в псевдоізотермічних умовах при 25°C, використовуючи двогорлову скляну посудину у водяній бані, обладнану магнетною мішалкою та інжекторами розчинів  $MgCl_2$  і лимонної кислоти. В реакційну колбу, яка містила 0,2 g композита, вводили 20 ml дейонізованої води або розчину хлориду магнію (0,01...0,1 mol/l). Реакційну суміш добре перемішували за допомогою магнетної мішалки. Утворений водень випускали через конденсатор з рідинним охолодженням, потім передавали в колбу, наповнену водою кімнатної температури, і  $H_2$  збирався над поверхнею води, витісняючи її. Об'єм виділеного водню визначали за масою витісненої води. Після зупинення потоку водню до реакційної суміші швидко додавали розчин лимонної кислоти (1 mol/l) для встановлення загального виходу реакції гідролізу.

**Результати та обговорення.** Досліджено каталітичний ефект сполуки  $ZrNi_{0,5}Al_{1,5}$  (10 wt%) зі структурою фази Лавеса і графіту (3 wt%) на механохімічне гідрування магнію різного походження. Склад вихідних сумішей та кількість поглинутого ними водню під час механохімічного помелу наведено у табл. 1, а криві механохімічного гідрування порошку магнію без та з додатками – на рис. 1.

**Таблиця 1. Вихідний склад і воденьсорбційна ємність гідридних композитів**

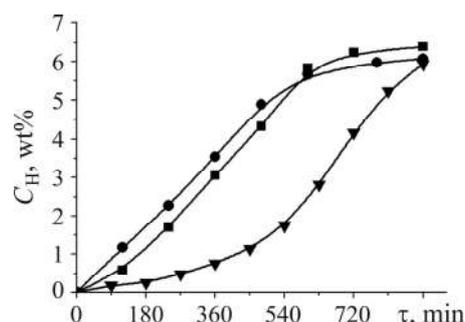
Вихідні матеріали	Тривалість помелу, min	$C_H$ (wt%) в композиті		$C_H$ (wt%) в Mg
		теор.	експ.	експ.
$87\%Mg^S-10\%ZrNi_{0,5}Al_{1,5}-3\%C$	900	6,68	6,08	6,99
$90\%Mg^S-10\%ZrNi_{0,5}Al_{1,5}$	900	6,9	6,4	7,11
$90\%Mg^F-10\%ZrNi_{0,5}Al_{1,5}$	480	6,9	6,7	7,44
$100\%Mg^S$	900	7,67	5,94	5,94

З кривих гідрування видно, що додавання  $ZrNi_{0,5}Al_{1,5}$  та графіту до  $Mg^S$  призводить до суттєвого скорочення тривалості процесу, в середньому у  $\sim 1,4$  раза. Додаткове додавання графіту до подвійного композита призводить до незначного пришвидшення сорбції водню, тобто синергетичний ефект додатку та графіту практично відсутній. Також воднева ємність такого композиту є майже однаковою порівняно з магнієм без додатків за таких умов синтезу. Слід відмітити, що тривалість механохімічного гідрування магнію залежить від початкового розміру частинок та чистоти їх поверхні. Початкова кінетика гідрування порошку магнію  $Mg^S$  є нижчою, ніж високодисперсного  $Mg^F$ , оскільки загальна площа поверхні частинок першого є меншою і гідрування обмежене швидкістю дифузії через гідридний шар, а руйнування гідридного шару вимагає додаткового часу помелу. Гідрування  $Mg^F$  з  $ZrNi_{0,5}Al_{1,5}$  відбувається значно швидше. Композит  $Mg^F-ZrNi_{0,5}Al_{1,5}$  гідрується майже у двічі швидше порівняно з  $Mg^S-ZrNi_{0,5}Al_{1,5}$  з поглинанням 6,7 wt% H.

Рис. 1. Криві механохімічного гідрування сумішей магнію з додаванням  $ZrNi_{0,5}Al_{1,5}$  та графіту: ■ –  $Mg^S-ZrNi_{0,5}Al_{1,5}$ ; ● –  $Mg^S-ZrNi_{0,5}Al_{1,5}-C$ ; ▼ –  $Mg^S$ .

Fig. 1. Curves of mechanochemical hydrogenation of magnesium mixtures with the addition of  $ZrNi_{0,5}Al_{1,5}$  and graphite:

■ –  $Mg^S-ZrNi_{0,5}Al_{1,5}$ ;  
● –  $Mg^S-ZrNi_{0,5}Al_{1,5}-C$ ; ▼ –  $Mg^S$ .



Порошкові рентгенівські дифрактограми композитів з обома типами магнію подібні (рис. 2). За результатами рентгенофазового аналізу підтверджено утворення нанокристалічного  $\alpha$  та  $\gamma$  гідриду магнію. Додаток з воднем не взаємодіє. Жодних нових сполук, які б свідчили про хімічну взаємодію між компонентами сумішей не виявлено. Також присутня незначна кількість слідів  $MgO$  (4 wt%), що, ймовірно, зумовлено зйомкою дифрактограм на повітрі.

Мікроструктуру гідридних композитів, синтезованих механохімічним помелом, досліджено за допомогою сканівної електронної мікроскопії та показано на рис. 3. Розмір частинок порошоків оцінювали за допомогою програмного забезпечення AxioVision V 4.8.2.0 (Carl Zeiss Microscopy).

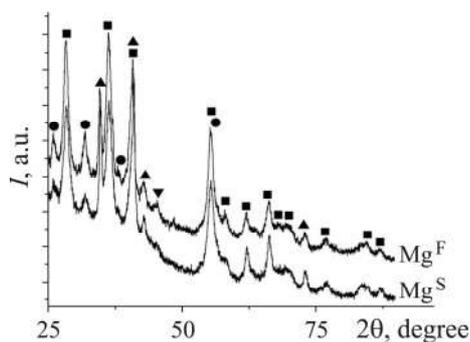


Рис. 2. Порошкова рентгенівська дифрактограма композитів  $\text{Mg-ZrNi}_{0.5}\text{Al}_{1.5}$ :

■ –  $\alpha\text{-MgH}_2$ ; ● –  $\gamma\text{-MgH}_2$ ;  
▲ –  $\text{ZrNi}_{0.5}\text{Al}_{1.5}$ ; ▼ –  $\text{MgO}$ .

Fig. 2. X-ray powder diffraction of the  $\text{Mg-ZrNi}_{0.5}\text{Al}_{1.5}$  composites: ■ –  $\alpha\text{-MgH}_2$ ;  
● –  $\gamma\text{-MgH}_2$ ; ▲ –  $\text{ZrNi}_{0.5}\text{Al}_{1.5}$ ; ▼ –  $\text{MgO}$ .

Додавання графіту до  $\text{Mg}^{\text{S}}$  призвело до незначного збільшення кількості частинок з розмірами до  $1\ \mu\text{m}$ . Кількість частинок з розмірами  $>3\ \mu\text{m}$  для обох композитів є малою і, можливо, вони є агломератами менших частинок. Середній розрахований розмір частинок для композитів  $\text{Mg}^{\text{S}}$  з графітом та без рівний  $0,6$  і  $0,72\ \mu\text{m}$ , відповідно, а для  $\text{Mg}^{\text{F}}$  –  $0,49\ \mu\text{m}$ . Як бачимо, використання  $\text{Mg}^{\text{F}}$  призводить до формування дисперснішої мікроструктури.

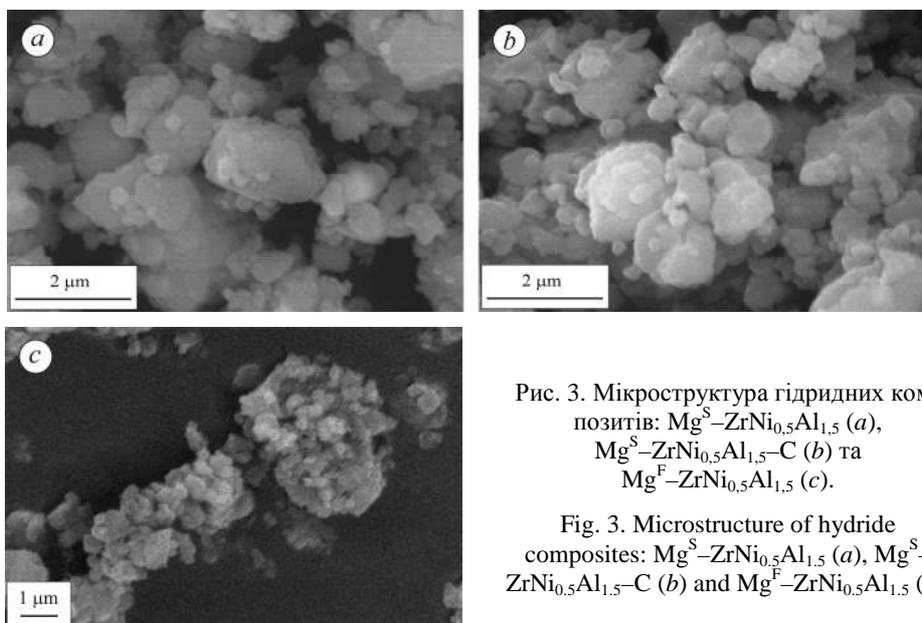


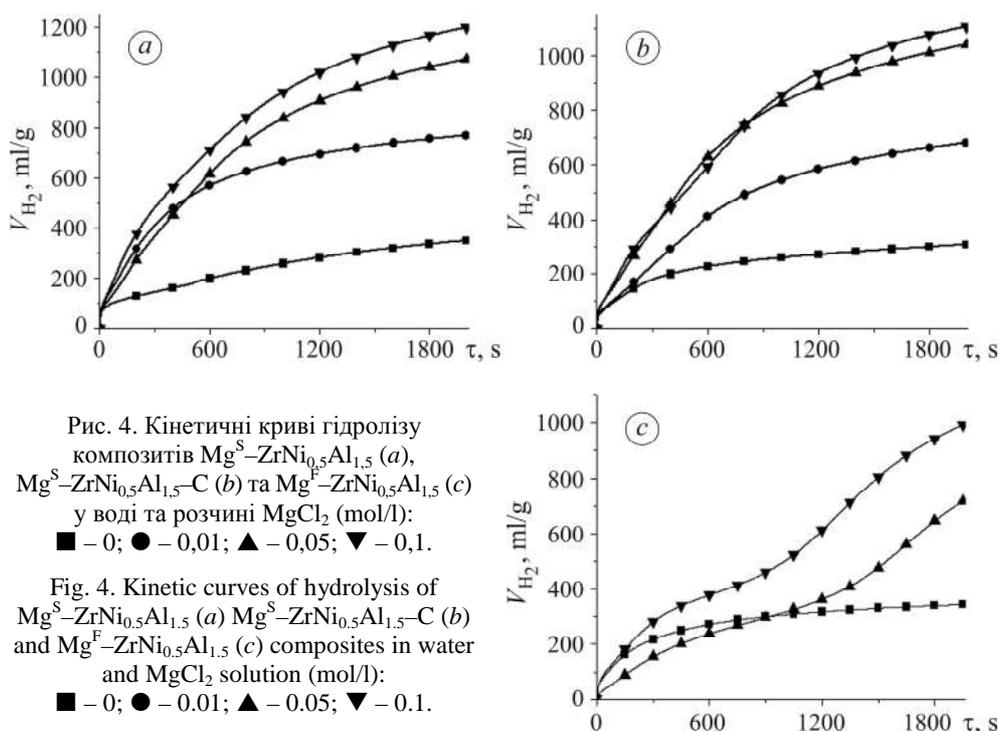
Рис. 3. Мікроструктура гідридних композитів:  $\text{Mg}^{\text{S}}\text{-ZrNi}_{0.5}\text{Al}_{1.5}$  (a),  $\text{Mg}^{\text{S}}\text{-ZrNi}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{-C}$  (b) та  $\text{Mg}^{\text{F}}\text{-ZrNi}_{0.5}\text{Al}_{1.5}$  (c).

Fig. 3. Microstructure of hydride composites:  $\text{Mg}^{\text{S}}\text{-ZrNi}_{0.5}\text{Al}_{1.5}$  (a),  $\text{Mg}^{\text{S}}\text{-ZrNi}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{-C}$  (b) and  $\text{Mg}^{\text{F}}\text{-ZrNi}_{0.5}\text{Al}_{1.5}$  (c).

Вивчено вплив складу композитів  $\text{MgH}_2\text{-ZrNi}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{-C}$  та концентрації розчину хлориду магнію на кінетику виділення водню у реакції гідролізу. Хлорид магнію розглядають як один з перспективних додатків гідролізного генерування водню через його низьку молекулярну масу та одночасне забезпечення високої конверсії гідриду магнію за незначного зростання загальної маси реакційної суміші.

Дослідження впливу хлорид йону на гідроліз підтвердили, що зі збільшенням концентрації  $\text{MgCl}_2$  підвищується вихід реакції (рис. 4 і табл. 2). Водночас збільшення концентрації хлориду магнію пришвидшує реакцію на перших її етапах (упродовж  $1\text{...}2\ \text{min}$ ). Також спостерігаємо логарифмічну залежність виходу реакції від концентрації  $\text{MgCl}_2$ . Так, наприклад, для композита  $\text{MgH}_2\text{-ZrNi}_{0.5}\text{Al}_{1.5}$  збільшення концентрації  $\text{MgCl}_2$  вдвічі (від  $0,05$  до  $0,1\ \text{mol/l}$ ) спричиняє приріст конверсії реакції лише на  $7\%$ . Механізм гідролізу  $\text{MgH}_2$  у розчинах  $\text{MgCl}_2$  передбачає утворення буферного розчину, який призводить до зниження коефіцієнта

перенасичення  $Mg(OH)_2$  і, відповідно, до збільшення розміру кристалітів  $Mg(OH)_2$  з подальшим утворенням неоднорідної пасиваційної плівки на поверхні частинок  $MgH_2$ . Утворення гідроксиду магнію відбувається при рН розчину  $> 9,6$  [23], за використаних концентрацій хлориду ( $\leq 0,1$  mol/l) його значення більше. Детальніше висвітлили механізм впливу  $MgCl_2$  на гідроліз  $MgH_2$  у праці [22].



**Таблиця 2. Вплив складу композита і концентрації  $MgCl_2$  на ступінь перетворення і об'єм водню, який виділився впродовж 2000 с гідролізу**

$C(MgCl_2)$ , mol/l	$Mg^F H_2-ZrNi_{0,5}Al_{1,5}$		$Mg^S H_2-ZrNi_{0,5}Al_{1,5}$		$Mg^S H_2-ZrNi_{0,5}Al_{1,5}-C$	
	$V_{2000}/V_{fin}$	$V_{2000}$ , ml/g	$V_{2000}/V_{fin}$	$V_{2000}$ , ml/g	$V_{2000}/V_{fin}$	$V_{2000}$ , ml/g
0	0,22	345	0,22	350	0,21	310
0,01	–	–	0,49	770	0,45	680
0,03	–	–	0,57	875	0,59	880
0,05	0,53	736	0,70	1070	0,67	1040
0,07	–	–	0,71	1080	0,72	1065
0,1	0,66	1010	0,77	1200	0,74	1105

Як видно з рис. 4 і табл. 2 для композита, який містить  $Mg^S$ ,  $ZrNi_{0,5}Al_{1,5}$  та графіт, об'єми виділеного водню є меншими або співмірними з такими для композита без графіту. Водночас композит  $Mg^F-ZrNi_{0,5}Al_{1,5}$  характеризується зменшеним виходом водню ( $V_{2000}$ ) і складнішою залежністю його виділення від часу. Гідроліз у дистильованій воді композита  $Mg^F H_2-ZrNi_{0,5}Al_{1,5}$  є подібним до такого на основі  $Mg^S$  – виділилось 345 ml водню з граму композита. За максимальної концентрації  $MgCl_2$  об'єм виділеного водню  $V_{2000}$  є суттєво нижчим – 1010 ml, а за продовження реакції до 90 min – 1235 ml. Враховуючи те, що композит на основі  $Mg^F$  характеризувався більшою дисперсністю, зменшення його активності в процесі генерування водню є дещо несподіваним. Це можна пояснити довшим терміном зберігання після механохімічного синтезу. Не зважаючи на інертні умо-

ви зберігання, можливо, слідові кількості кисню потрапили на поверхню, що і призвело до зменшення виділеного водню в розчинах з  $\text{MgCl}_2$  (рис. 4с, відтинки на графіку 0...1000 s). Цей результат ще раз підкреслює важливість умов синтезу та зберігання гідридних композитів на основі магнію для збереження високої активності в процесах сорбції-десорбції водню та його гідролізного генерування.

## ВИСНОВКИ

Реактивним кульовим помелом в атмосфері водню синтезовано нанокompозити на основі магнію з додаванням інтерметалічної сполуки  $\text{ZrNi}_{0,5}\text{Al}_{1,5}$  та графіту. Показано каталітичний вплив  $\text{ZrNi}_{0,5}\text{Al}_{1,5}$  та графіту на утворення гідриду  $\text{MgH}_2$ . Додавання  $\text{ZrNi}_{0,5}\text{Al}_{1,5}$  дозволяє суттєво пришвидшити гідрування магнію, а синергетичний ефект додатка та графіту на сорбцію водню є низьким. Структура цих матеріалів вивчена сканівною електронною мікроскопією та рентгенофазовим аналізом. Синтезовані композити протестовано у реакціях гідролізу. Досліджено вплив складу розчину, каталізатора та графіту на ступінь конверсії та об'єм виділеного водню. Отримані результати показали, що композит  $\text{Mg}^{\text{S}}\text{H}_2\text{-ZrNi}_{0,5}\text{Al}_{1,5}$  має найвищий ступінь конверсії, який досягає 77%. За 30 min гідролізу цього композита у дистильованій воді виділяється 350 ml/g водню, а у 0,1 M розчині хлориду магнію – 1200 ml/g. Під час гідролізу композита  $\text{Mg}^{\text{F}}\text{H}_2\text{-ZrNi}_{0,5}\text{Al}_{1,5}$  за цієї ж концентрації  $\text{MgCl}_2$  генерується 1235 ml/g водню за 90 min.

1. *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 Mater.* – 2018. – **10**. – P. 168–198. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2017.01.010>
2. Sakintuna B., Lamari-Darkrim F., and Hirscher M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2007. – **32**, № 9. – P. 1121–1140. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.11.022>
3. Zavaliy I. Y., 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. <https://doi.org/10.1007/s11003-019-00226-x>
4. Fernandez J. F. and Sanchez C. R. Rate determining step in the absorption and desorption of hydrogen by magnesium // *J. Alloys and Compd.* – 2002. – **340**, № 1–2. – P. 189–198. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00120-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00120-2)
5. Zaluska A., Zaluski L., and Strom-Olsen J. O. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage // *J. Alloy. Compd.* – 1999. – **288**, № 1–2. – P. 217–225. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00073-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00073-0)
6. Effect of Ti-based nanosized additives on the hydrogen storage properties of  $\text{MgH}_2$  / V. V. Berezovets, R. V. Denys, I. Yu. Zavaliy, and Y. V. Kosarchyn // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2022. – **47**, № 11. – P. 7289–7298. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.019>
7. Hydrogen absorption-desorption properties and hydrolysis performance of  $\text{MgH}_2\text{-Zr}_3\text{V}_3\text{O}_{0,6}\text{H}_x$  and  $\text{MgH}_2\text{-Zr}_3\text{V}_3\text{O}_{0,6}\text{H}_x\text{-C}$  composites / I. Zavaliy, V. Berezovets, R. Denys, O. Kononiuk, and V. Yartys // *J. Energy Storage.* – 2023. – **65**. – Article number 107245. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107245>
8. Fuster V., Urretavizcaya G., and Castro F. J. Characterization of  $\text{MgH}_2$  formation by low-energy ball-milling of Mg and Mg+C (graphite) mixtures under  $\text{H}_2$  atmosphere // *J. Alloy. Compd.* – 2009. – **481**, № 1–2. – P. 673–680. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.03.056>
9. Nanostructured hydrogen storage materials prepared by high-energy reactive ball milling of magnesium and ferrovandium / M. Lototsky, J. Goh, M.W. Davids, V. Linkov, L. Khotseng, B. Ntsendwana, R. Denys, and V. A. Yartys // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2019. – **44**, № 13. – P. 6687–6701. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.135>
10. An outstanding effect of graphite in nano- $\text{MgH}_2\text{-TiH}_2$  on hydrogen storage performance / M. Lototsky, R. Denys, V. Yartys, J. Eriksen, J. Goh, and F. Cummings // *J. Mat. Chem. A.* – 2018. – **6**. – P. 10740–10754. <https://doi.org/10.1039/C8TA02969E>
11. Oelerich W., Klassen T., and Bormann R. Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials // *J. Alloys Compd.* – 2001. – **315**, № 1–2. – P. 237–242. [http://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01284-6](http://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01284-6)

12. *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**, № 1. – P. 1177–1183. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.06.092>
13. *Enhanced hydrogen storage properties of MgH<sub>2</sub> by the synergetic catalysis of Zr<sub>0.4</sub>Ti<sub>0.6</sub>Co nanosheets and carbon nanotubes* / L. Zhang, Z. Sun, Z. Cai, N. Yan, X. Lu, X. Zhu, and L. Chen // *Appl. Surf. Sci.* – 2020. – **504**. – Article number 144465. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144465>
14. *Chen M., Wang Y., and Xiao X. Highly efficient ZrH<sub>2</sub> nanocatalyst for the superior hydrogenation kinetics of magnesium hydride under moderate conditions: Investigation and mechanistic insights* // *Appl. Surf. Sci.* – 2021. – **541**. – Article number 148375. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148375>
15. *Structure, morphology and hydrogen storage kinetics of nanocomposite MgH<sub>2</sub>/10 wt% ZrNi<sub>5</sub> powders* / M. Sh. El-Eskandarany, E. Shaban, H. Al-Matrouk, M. Behbehani, A. Alkandary, F. Aldakheel, N. Ali, and S. A. Ahmed // *Mater. Today Energy*. – 2017. – **3**. – P. 60–71. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2016.12.002>
16. *Hydrogen sorption kinetics of magnesium hydride enhanced by the addition of Zr<sub>8</sub>Ni<sub>21</sub> alloy* / S. A. Pighin, G. Capurso, S. Lo Russo, and H. A. Peretti // *J. Alloy. Comp.* – 2012. – **530**. – P. 111–115. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.03.100>
17. *Effect of activated alloys on hydrogen discharge kinetics of MgH<sub>2</sub> nanocrystals* / Z. Dehouche, H. A. Peretti, S. Hamoudi, Y. Yoo, and K. Belkacemi // *J. Alloy. Compd.* – 2008. – **455**, № 1–2. – P. 432–439. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.01.138>
18. *Magnesium- and intermetallic alloys-based hydrides for energy storage: modelling, synthesis and properties* / L. Pasquini, K. Sakaki, E. Akiba, M. D. Allendorf, E. Alvares, J. R. Ares, D. Babai, M. Baricco, J. Bellosta von Colbe, M. Berezniisky, C. E. Buckley, Y. W. Cho, F. Cuevas, P. de Rango, E. M. Dematteis, R. V. Denys, M. Dornheim, J. F. Fernández, A. Hariyadi, B. C. Hauback, T. W. Heo, M. Hirscher, T. D. Humphries, J. Huot, I. Jacob, T. R. Jensen, P. Jerabek, Sh. Y. Kang, N. Keilbart, H. Kim, M. Latroche, F. Leardini, H. Li, S. Ling, M. V. Lototsky, R. Mullen, Sh. Orimo, M. Paskevicius, C. Pistidda, M. Polanski, J. Puzkiel, E. Rabkin, M. Sahlberg, S. Sartori, A. Santhosh, T. Sato, R. Z. Shneck, M. H. Sørby, Y. Shang, V. Stavila, J. Y. Suh, S. Suwarno, L. T. Thu, L. F. Wan, C. J. Webb, M. Witman, C. B. Wan, B. C. Wood, and V. A. Yartys // *Prog. Energy*. – 2022. – **4**, № 3. – Article number 032007. <https://doi.org/10.1088/2516-1083/ac7190>
19. *Production of hydrogen from magnesium hydrides hydrolysis* / T. Tayeh, A.S. Awad, M. Nakhil, M. Zakhour, J. F. Silvain, and J. L. Bobet // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2014. – **39**, № 7. – P. 3109–3117. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.082>
20. *Chao C. H. and Jen T. C. Reaction of magnesium hydride with water to produce hydrogen* // *Appl. Mechanics and Mater.* – 2013. – **302**. – P. 151–157. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.302.151>
21. *An efficient hydrolysis of MgH<sub>2</sub>-based materials* / M. Tegel, S. Schöne, B. Kieback, L. Rontzsch // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2017. – **42**, № 4. – P. 2167–2176. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.084>
22. *Kinetics and mechanism of hydrolysis of MgH<sub>2</sub> in MgCl<sub>2</sub> solutions* / V. V. Berezovets, A. R. Kytsya, I. Yu. Zavaliy, and V. A. Yartys // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2021. – **46**, № 80. – P. 40278–40293. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.249>
23. *Chemical equilibrium analysis for hydrolysis of magnesium hydride to generate hydrogen* / T. Hiraki, S. Hiroi, T. Akashi, N. Okinaka, and T. Akiyama // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2012. – **37**, № 17. – P. 12114–12119. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.06.012>
24. *Hydrogen production via hydrolysis reaction from ball-milled Mg-based materials* / M.-H. Grosjean, M. Zidoune, L. Roue, and J.-Y. Huot // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2006. – **31**. – P. 109–119.
25. *Enhanced hydrogen generation properties of MgH<sub>2</sub>-based hydrides by breaking the magnesium hydroxide passivation layer* / L. Ouyang, M. Ma, M. Huang, R. Duan, H. Wang, L. Sun, and M. Zhu // *Energies*. – 2015. – **8**. – P. 4237–4252.
26. *The effect of particle size on hydrolysis properties of Mg<sub>3</sub>La hydrides* / J. M. Huang, R. M. Duan, L. Z. Ouyang, Y. J. Wen, H. Wang, and M. Zhu // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2014. – **39**. – P. 13564–13568.