

УДК 54674-546.11

НАВОДНЮВАННЯ НІКЕЛЮ ТА МАТЕРІАЛІВ НА ЙОГО ОСНОВІ (Огляд)

*I. Є. МАРЧУК^{1,2}, Т. М. ЗАСАДНИЙ¹, І. Ю. ЗАВАЛІЙ¹*¹ Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;² Львівський національний університет імені Івана Франка

Проаналізовано літературні дані електрохімічного та газового гідрування нікелю та композитів на його основі. Подано отримані результати та перспективи їх використання для розвитку альтернативної енергетики. Показано, що композити з наночастинками нікелю є перспективними для використання їх як каталізаторів та електродів з поліпшеними електрохімічними характеристиками.

Ключові слова: *нікель, наночастинки, водень, гідрид, нанокompозит, вуглецеві матеріали, графен.*

The literature data on electrochemical and gas hydrogenation of nickel and its composites were analyzed. The obtained results and prospects of their use for the development of alternative energy are presented. It is shown that composites with nickel nanoparticles are promising for their use as catalysts and as electrodes with better electrochemical characteristics.

Keywords: *nickel, nanoparticles, hydrogen, hydride, nanocomposite, carbon materials, graphene.*

Вступ. Водень є одним із найперспективніших енергоносіїв для альтернативних джерел енергії завдяки своїй екологічній чистоті, високій енергоефективності та доступному способу отримання з відновлюваних джерел енергії [1]. Проте для його практичного використання як палива необхідно розв'язати проблему простого, компактного та безпечного його зберігання, оскільки відомі на сьогодні способи [2] мають певні обмеження. Серед відомих матеріалів (накопичувачів водню) є сплави, в складі яких є нікель – LaNi_5 і Mg_2Ni , однак їх використання утруднене або через невисоку ємність, або через необхідність застосування високих температур для вивільнення водню [3, 4]. Гідрид магнію (MgH_2), який є ефективним матеріалом для зберігання водню (7,6 wt% H_2) [5], має поліпшені воденсорбційні характеристики за його легування нанонікелем та демонструє хорошу кінетику гідрування/дегідрування, адже утворений композит $\text{MgH}_2\text{--Ni}$ має більшу питому поверхню [6]. На сьогодні сплави, які поглинають водень, використовують як негативні електроди нікель-металогідридних батарей, проте вони поступаються за поширеністю літій-йонним хімічним джерелам струму. Саме тому необхідно шукати нові гідридотвірні матеріали, які б задовільняли вищезазначені умови підвищення ефективності зберігання водню та відповідали комерційним стандартам. Для цього можна, наприклад, модифікувати уже відомі гідридотвірні матеріали легуванням, нанокристалізацією, додаванням каталізаторів тощо.

Нікель належить до так званих ендотермічних оклюдерів водню, для яких властива невисока розчинність водню за низьких тисків ($\sim 0,1$ МПа), яка зростає з підвищенням температури [7, 8]. Ця область розчинності відповідає утворенню

твердого розчину метал–водень (α -фаза). Нікель також виявляє високу активність у різних реакціях гідрування завдяки високій здатності до активації H_2 . Матеріали на основі нікелю широко розробляють як електрокаталізатори реакції виділення водню (HER) [9], як каталізатори гідрування/дегідрування електрохімічного [10, 11] чи з газової фази [12, 13]. Перераховані можливості практичного застосування привертають особливу увагу дослідників до використання нікелю та його сплавів у каталітичних реакціях за участі водню або в реакціях його гідрування. Проте впливу морфології та структурного стану нікелю і сплавів на ефективність у реакціях з воднем приділяють ще недостатньо уваги. Саме аналізу цієї проблеми з погляду взаємозв'язків склад–структура–властивості присвячено цей огляд.

Систематичні дослідження Ni, а згодом і нікелевих сплавів як гідридотвірних матеріалів, розпочалися у 1958 році із відкриттям гідриду нікелю складу $NiH_{0,7}$ [14–16], отриманого електрохімічним методом. Згодом історію його відкриття та основні досягнення зібрали в огляді [17].

Електрохімічне гідрування Ni в кислому середовищі. У дослідженнях [14–19] проникнення водню в нікель електрохімічним методом під час електролізу водного розчину H_2SO_4 показано, що на кількість сорбованого водню впливають умови гідрування та присутність речовин-промоторів, які гальмують рекомбінацію атомарного водню на поверхні електрода. Отримані ізотерми залежності густини катодного струму від концентрації поглинутого водню свідчать про утворення на початковій стадії α -фази твердого розчину водню в Ni (α - NiH_x , де $x \leq 0,03$), яка згодом переходить в гідрид β - NiH_x із значно вищим вмістом водню ($0,6 \leq x \leq 0,8$), а присутня область плато вказує на співіснування цих двох фаз [18–21]. Таким чином, отримані результати свідчать про подібність систем Ni–H та Pd–H [20], а β -гідрид нікелю [22, 23] є аналогом β -гідриду паладію [24].

Встановлено, що в поверхневому шарі металу утворюється гідрид складу $NiH_{0,7}$ товщиною, яка залежить від умов гідрування, типу зразка та виду використаних речовин-промоторів [14, 15, 25]. Причому в глибині зразка вміст водню є меншим через виникнення дуже високих напружень стискання [20] внаслідок утворення гідридної фази, які сприяють зменшенню кількості поглиненого водню за подальшої катодної поляризації [21]. Якщо говорити про вплив промоторів на товщину гідридного шару, то вона становить 30...35 μm за додавання тіосечовини (0,2 g/l), $\sim 27 \mu m$ – Na_2S , 1...2 μm – As_2O_3 (50 mg/l) [14–16, 25], тоді як за їх відсутності утворення гідриду не спостерігали. У праці [26] пояснювали полегшене проникнення водню в метал за використання промоторів можливістю утворення зв'язків Me–Ps (Me – метал, Ps – промотор), які ослаблюють зв'язки Me–Me. Проте, і це ймовірніше, промотори сприяють гальмуванню рекомбінації водню і збільшують концентрацію атомарного водню на поверхні катода. Такий процес відповідає зростанню тиску за газового гідрування.

Утворення гідриду складу $NiH_{0,7}$ зі збільшеним параметром ґратки на 6% порівняно з чистим Ni, без зміни типу структури, підтверджено рентгенофазовим методом (298 K) [22]. Оскільки гідрид є нестабільним й швидко розкладається, визначений параметр ґратки лежить в межах від 3,71 до 3,735 Å, а вміст водню відповідає складу β_{min} [22, 27–29]. Дифрактограми, отримані за низької температури (119 K), для наводненого й попередньо охолодженого рідким азотом нікелевого зразка [29] містять два дифракційні максимуми – слабший $(111)\gamma_1$ та інтенсивніший $(111)\gamma$, який в міру десорбції водню зміщується в положення $(111)\gamma_2$ з подальшим обміном інтенсивностей цих максимумів. Параметри ґратки та вміст водню для кожної з отриманих фаз становлять: $a = 3,735 \text{ Å}$ (H/Ni = 0,75), $a = 3,718 \text{ Å}$ (H/Ni = 0,65), $a = 3,525 \text{ Å}$ (H/Ni = 0,02), що узгоджується з працями

[22, 27–30]. Методом XRD *in situ* показано вплив концентрації промотора на електрохімічне гідрування Ni у кислому середовищі [30]. Автори [31] вважають, що за вмісту $H/Ni \geq 0,7$ надлишкові атоми водню є слабозв'язані й утворюють твердий розчин.

Електрохімічне гідрування монокристала нікелю (поверхонь (100) та (111)) [32] призводить до утворення гідридного шару завтовшки 40 μm для поверхні (100) і 60 μm для поверхні (111), причому поверхня монокристала (100) поглинає більше водню, ніж (111), що підтверджено розрахунками LCAO [33]. Таку відмінність пов'язують з анізотропією кристала [34]. Визначені параметри ґратки – $a_{Ni} = 3,53 \text{ \AA}$ та $a_{NiH_x} = 3,731 \text{ \AA}$ (ріст на $\sim 5,7\%$) узгоджуються з працею [22].

Дифузія атомів водню в структуру металу може відбуватися через дефекти та кристалічну ґратку, а фазові перетворення в системі $Ni \rightarrow NiH_x \rightarrow Ni$ змінюють структуру (найбільше за першого гідрування [35]). Так, для об'ємних зразків з низькою густиною дефектів переважає поверхнева локалізація, а для тонких, де густина дефектів висока – співмірними є поверхнева локалізація та зміни в об'ємі [36, 37]. Гідридна фаза в нікелі може утворюватися за взаємодії водню з дислокаціями [38–40] (як у випадку заліза та сталі [41]), вакансіями та тріщинами [42], а швидкість дифузії водню вздовж меж зерен та двійників є більша, порівняно з дифузією в об'ємі [43], що сприяє швидшому фазовому перетворенню нікелю в гідрид, починаючи з його поверхні. Оскільки під час утворення гідридної фази виникають напруження розтягу, а десорбція водню спричиняє появу напружень стискання, то концентрування водню у вже існуючих тріщинах призводить до їх розкривання та подальшого розтріскування [44–46], що пояснює водневу крихкість нікелю. Отже, в полікристалічному нікелі утворення гідриду не завжди рівномірне: поряд з гідридними ділянками є області чистого металу [28, 47, 48], а глибина, на яку проникає гідридна фаза, є різною для різних кристалічних зерен, що пояснюється відмінністю їх кристалографічної орієнтації [47]. Утворення гідриду нікелю є анізотропним, внаслідок чого поверхня електрода є набрякла і неоднорідна [28, 44, 48], а вже сформований гідрид обмежує подальшу дифузію водню вглиб зразка [21], зменшуючи цим глибину його поширення.

Електрохімічне гідрування Ni в лужному розчині. Перші повідомлення про утворення гідриду нікелю в лужному середовищі були у дослідженнях реакції виділення водню [49–51], однак у них склад гідриду та профіль розподілу водню за товщиною окреслені нечітко. Вперше підтвердили формування β -гідриду нікелю в лужному середовищі за високих катодних струмів (300 mA/cm^2) у праці [52] та вказали на вплив промотора і вихідної структури матеріалу (невідпалені зразки нікелю, відпалені в атмосфері аргону та електрохімічно осаджені шари) на утворення гідриду нікелю. Згідно з отриманими результатами, високу перенапругу та дифракційні лінії, характерні для гідриду нікелю, спостерігали лише для двох видів електродів: невідпалених та осаджених нікелевих шарів завтовшки 1 μm ($i = 300 \text{ mA/cm}^2$, $t = 120 \text{ min}$ в 30% КОН). Присутність речовини-промотора ($1 \text{ g/l As}_2\text{O}_3$) в розчині електроліту сприяла зменшенню часу, необхідного для утворення гідриду, й до збільшення його кількості на поверхні електрода, про що свідчать інтенсивні гідридні дифракційні максимуми.

Формування гідриду β - NiH_x (3 М КОН, As_2O_3 , $i = 300 \text{ mA/cm}^2$) підтверджено методами XRD *in situ* та *ex situ* за використання фольги та гальванічно осадженого нікелю [53, 54]. Порівнюючи різні середовища під час катодної поляризації ($2 \text{ g/l As}_2\text{O}_3$, 150 mA/cm^2), виявили, що вихід гідриду в нікелевій фользі у лужному середовищі становив 1%, тоді як в кислому за цих же умов $> 70\%$. Автори пояснили це швидшим вичерпанням вмісту промотора та відмінністю у механізмі утворення гідриду. В розчині 3 М КОН об'ємна частка цього гідриду в осадженому

нікелевому шарі (10 μm) становила 35...40% за катодної поляризації (2 g/l As_2O_3 , 150 mA/cm^2 , 30 min) [53]. Подальші дослідження [54] показали, що кількість сформованого $\beta\text{-NiH}_x$ залежить від виду промотора та його концентрації, температури, густини струму, типу електроліту та тривалості електрохімічного гідрування.

Гідрування Ni з газової фази. Альтернативним способом отримання гідриду нікелю є його синтез з газової фази за високого тиску газоподібного водню, оскільки за низьких тисків поглинання водню нікелем є незначне [55–58]. Використання апаратури високих тисків створило можливість не лише контролювати активність водню, а й підтримувати її сталою для забезпечення рівноваги досліджуваної системи [56, 57]. Визначені рівноважні тиски розкладу та утворення гідриду нікелю є досить високими і становлять 0,34 GPa (298 K) [56, 58] та 0,7 GPa [59], відповідно. Побудовані ізотерми абсорбції та десорбції (298 K) із характерним гістерезисом ($\sim 0,3$ GPa) показано на рис. 1 (за результатами праці [57]).

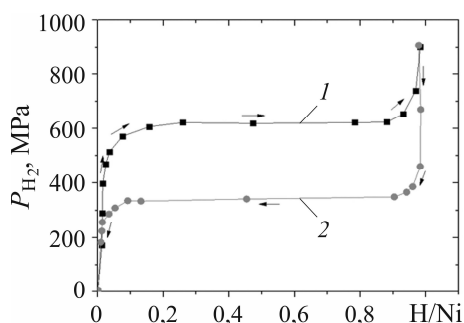


Рис. 1. Ізотерми абсорбції і десорбції водню в системі Ni–H:

1 – крива абсорбції; 2 – десорбції.

Fig. 1. Hydrogen absorption and desorption isotherms in the Ni–H system:

1 – absorption curve; 2 – desorption curve.

Отримані концентрації водню в твердому розчині ($\alpha\text{-NiH}_x$) та гідриді $\beta\text{-NiH}_x$ (298 K) лежать у діапазоні $0,02 \leq \alpha\text{-NiH}_x \leq 0,1$ та $0,6 \leq \beta\text{-NiH}_x \leq 0,8$, відповідно, що узгоджується з результатами, одержаними електрохімічним методом [18, 20, 21, 23, 57, 60, 61]. Утворення β -гідриду з незміненою структурою, але збільшеним параметром ґратки підтверджено методом XRD [60]. У межах концентрації атомів водню $\text{H}/\text{Ni} = 0,1 \dots 0,85$ присутні обидві α - та β -фази з параметрами 3,52 та 3,73 Å, відповідно, а для складу $\text{H}/\text{Ni} > 0,9$ існує вже чиста β -фаза. Визначення рівноважних тисків розкладу та утворення гідриду нікелю дало можливість розрахувати термодинамічні характеристики [56, 58, 62, 63].

Композити з наноструктурованим Ni та перспективи їх застосування.

Зважаючи на те, що гідриди металів як джерело водню мають певні недоліки, передбачається, що використання наноматеріалів (зокрема, металевих наночастинок (NPs) та наноструктурованих вуглецевих матеріалів [64]) стане перспективним у галузі водневої енергетики завдяки їхній високорозвиненій поверхні. Нанесення наночастинок металів на поверхні вуглецевих матеріалів може значно полегшити поглинання ними водню [64–74] через додатковий механізм сорбції водню (активні центри). Водночас слід зазначити, що наведені дані ще потребують поглиблених додаткових досліджень.

Сорбція водню з газової фази. Осадження наночастинок Ni (Ni-NPs) на поверхні вуглецевих нанотрубок (CNT) майже втричі збільшує кількість накопиченого водню порівняно з чистими CNT [65], що вказує на можливість застосування таких матеріалів для його зберігання [66, 67] та їх використання в паливних елементах. Ni, нанесений на поверхню CNT, виступає як каталізатор, і сприяє дисоціації молекул H_2 на атоми з подальшою їх хемосорбцією [65]. Причому воденьсорбційна ємність таких нанокомпозитів залежить від вмісту Ni-NPs – вона

зростає, а згодом зменшується. Максимальне значення ємності 1,14 wt% H₂ відповідає вмісту 10,1 wt% Ni, і 0,32 wt% H₂ – 15,6 wt% Ni (0,39 wt% для CNT) [68]. Пояснити це можна утворенням кластерів, які зменшують ефективну площу поверхні та закупорюють пори CNT.

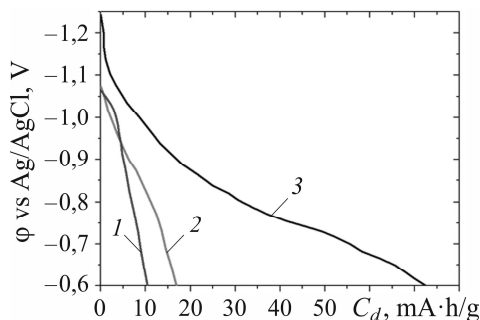
Розроблений композит Ni–графен з рівномірно диспергованими Ni-NPs (10 nm) проявляє хорошу воденьсорбційну ємність, яка становить 1,18 wt% за тиску 6 МПа [69]. Вагомою перевагою композита є те, що водень з нього починає виділятися за температури нижче 423 К. Показано [70], що воднева ємність нанокompозитів Ni–багатошарові CNT (Ni–MWCNTs) залежить від способу їх одержання та становить 1 і 0,6 wt% H₂ для композита Ni (12,3 wt%)–MWCNTs, отриманого методом лазерної абляції, та Ni (13 wt%)–MWCNTs, синтезованого методом хімічного відновлення, відповідно.

Досліджуючи ізотерми адсорбції водню за температури навколишнього середовища, виявили, що у вуглецевих нановолокнах (CNF), декорованих наночастинками Ni, не лише збільшені площа поверхні (від 504,1 до 1080,8 м²/г) та об'єм пор (від 0,2973 до 0,4106 cc/g), але також майже вдвічі вища воденьсорбційна ємність (від 3,25 до 6,05 wt%) за тиску водню 6 МПа [71]. Нанокompозит Ni–CNF із площею поверхні 1229,84 м²/г володіє водневою ємністю 7,01 wt% (P_{H₂} = 6 МПа) [72]. Проте високі значення цих параметрів потребують перевірки та обґрунтування.

Наноматеріали на основі Ni як ефективні електродні матеріали та каталізатори. Композитний матеріал нано-Ni–графен (розмір Ni – 6,5 nm) із пористою структурою, який використано як електрохімічний матеріал для виготовлення електрода, демонструє високу ємність зберігання водню 72 mA·h/g порівняно з чистими нано-Ni (19 mA·h/g) та графеновим нанолістом (11 mA·h/g) за розряду до –0,6 V (рис. 2, згідно з працею [73]). Отже, в перспективі методику отримання таких нанокompозитів можна використати для виготовлення нових матеріалів, які володіють високою водневою ємністю і їх можна застосовувати як електродний матеріал для зберігання водню.

Рис. 2. Розрядні криві після сорбції водню для графену (1); Ni-NPs (2) та композита Ni–графен (3).

Fig. 2. Discharge curves after hydrogen sorption for graphene (1); Ni-NPs (2) and Ni–graphene composite (3).



Розроблений новий тип Ni–Fe батареї [74], який поєднав використання гібридних електродів Ni(OH)₂–MWNT як катода та FeO_x–графен як анода в 1 М водному розчині KOH, продемонстрував високу швидкість заряду–розряду завдяки ідеальній морфології наночастинок, вирощених на нановуглецевих підкладках, і їх сильному електрохімічному зв'язку в гібридних структурах. Циклічна стабільність заряду та розряду цього наногібридного Ni–Fe акумулятора впродовж 800 cycles вказує на зниження ємності на ~ 20%. Порівняно із традиційним Ni–Fe акумулятором, ця новостворена наногібридна батарея була майже в 1000 разів швидша і мала питому енергією ~ 120 W·h/kg, що робить її привабливим електрохімічним накопичувачем енергії.

Наноматеріали на основі Ni також можна використовувати як ефективний сполучний додаток для електродів Ni-MH батарей завдяки їх власній електрохімічній ємності та високій провідності. Наночастинки Ni-Cu [75], які використали для створення негативного електрода, під час дослідження гідрування-дегідрування (заряду та розряду електрода) в лужному розчині продемонстрували хорошу кореляцію між розрядною здатністю і питомою площею поверхні та складом отриманих нанопорошків. Встановлено, що зі збільшенням вмісту Ni в Ni-Cu-NPs електродах їх циклічна стабільність зростала, проте все ж найкращою була для чистого Ni електрода.

Досліджуючи розрядні криві та циклічну стабільність негативного електрода, виготовленого із Ni-Co-NPs, виявили, що заміщення Ni на Co різко змінює електрохімічну поведінку біметалічних Ni-C-NPs електродів (підвищується їх розрядна ємність, а циклічна стабільність швидко знижується). Найбільшу ємність 63 mA·h/g (рис. 3, згідно з працею [76]) продемонстрували електроди Ni₅₀Co₅₀, що відповідає гідриду складу Ni₅₀Co₅₀H₁₄.

Вивчено електрохімічні властивості нанокompозитів Ni-C та NiCo-C, які продемонстрували хорошу циклічну стабільність (Ni-C – $S_{40} = 92\%$, $C_{\max} = 13 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, а NiCo-C – $S_{40} = 76\%$, $C_{\max} = 106 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$) [77]. Методом лінійної розгортки потенціалу підтверджено, що основним реакціям заряду-розряду відповідають гідрування та дегідрування.

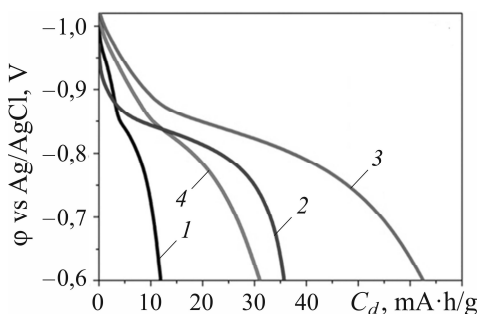


Рис. 3. Розрядні криві електродів Ni-Co-NPs на першому циклі з $I = 100 \text{ mA/h}$: 1 – Ni; 2 – Ni₂₅Co₇₅; 3 – Ni₅₀Co₅₀; 4 – Ni₇₅Co₂₅.

Fig. 3. Discharge curves of Ni-Co-NPs electrodes at the first cycle with $I = 100 \text{ mA/h}$: 1 – Ni; 2 – Ni₂₅Co₇₅; 3 – Ni₅₀Co₅₀; 4 – Ni₇₅Co₂₅.

Використанню наноматеріалів на основі Ni та його сплавів як каталізаторів для одержання водню та кисню методом електролізу присвячено дуже багато і окремих робіт, і оглядів, що може бути предметом спеціального аналізу. Тут зазначимо тільки, що останнім часом почали використовувати наноматеріали на основі Ni як каталізатори гідролізу лужних розчинів NaBH₄ для отримання водню. Однією з перших була праця про синтез та каталітичні властивості Ni-Co-NPs [78], в якій найшвидше виділення водню спостерігали для складу Ni₅₀Co₅₀. Одержані результати свідчать, що наночастинки Ni-Co можна розглядати як перспективний матеріал для практичного застосування.

ВИСНОВКИ

Підсумовуючи, робимо такі висновки: електрохімічне гідрування в кислому/лужному середовищі за присутності речовин-промоторів та певних умов призводить до утворення β-гідриду нікелю складу NiH_{0.7} зі збільшеним параметром ґратки на ~ 6% порівняно з металічним нікелем; вихід гідриду нікелю в кислому середовищі є вищий порівняно з таким у лужному, що пояснюємо швидшим витрачанням каталітичних додатків у останньому; дія промоторів полягає в запобіганні рекомбінації атомів водню на поверхні електрода і збільшенні їх концентрації для проникнення в метал під час катодної поляризації; альтернативою отримання гідриду нікелю є метод високих тисків газоподібного водню; використання речовин-промоторів за катодної поляризації можна порівняти зі застосуванням високих тисків, за яких збільшена активність водню (пропорційна тиску)

уможливило формування гідридної фази в нікелі; гідриди металів, отримані різними способами, можуть слугувати для оборотного зберігання водню як джерела енергії, найперспективнішою є нікель-металогідридна батарея завдяки великій ємності та здатності до високої швидкості заряду/розряду. Оскільки глобальний перехід у виробництві енергії від викопного палива до відновлюваних джерел енергії вимагає ефективних і надійних електрохімічних накопичувачів, передбачаємо, що наноматеріали та композити на основі нанонікелю, можуть відіграти важливу роль у розвитку електрохімічних енергетичних технологій.

1. *Hydrogen as an Energy Carrier. Technologies, Systems, Economy* / C.-J. Winter; J. Nitsch, Eds. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1988. – 380 p.
2. *Muhammad R. Usman*. Hydrogen storage methods: Review and current status *Renew // Sustain. Energy Rev.* – 2022. – **167**. – Article number 112743.
3. *Reilly J. J. and Wiswall Jr. R. H.* Reaction of hydrogen with alloys of magnesium and nickel and the formation of Mg_2NiH_4 // *Inorg. Chem.* – 1968. – **7**. – P. 2254–2256. <http://dx.doi.org/10.1021/ic50069a016>
4. *van Vucht J. H. N., Kuijpers F. A. and Bruning H. C. A. M.* Reversible roomtemperature absorption of large quantities of hydrogen by intermetallic compounds // *Philips Res Rep.* – 1970. – **25**. – P. 133–140.
5. *Sakintunaa B., Lamari-Darkrimb F. and Hirscherc M.* Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review // *Int. J. Hydrogen Energy* – 2007. – **32**, № 9. – P. 1121–1140.
6. *Recent advances in hydrogen storage of MgH_2 doped by Ni* / H. Liu, Zh. Wang, J. Zhang, B. Tao, and Q. Liu // *IOP Conf Ser Earth Environ Sci.* – 2019. – **267**. – P. Article number 022042. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/267/2/022042>
7. *Smith D. P.* Hydrogen in Metals. – Chicago: University of Chicago Press, 1948. – 366 p.
8. *Hall E. O.* Yield Point Phenomena in Metals and Alloys. – Boston: Springer, 1970. – 311 p.
9. *Applications of nickel-based electrocatalysts for hydrogen evolution reaction* / L. Huo, Ch. Jin, K. Jiang, Q. Bao, Zh. Hu, and J. Chu // *Adv. Sustain. Syst.* – 2022. – **3**, № 4. – Article number 2100189. <https://doi.org/10.1002/aesr.202100189>
10. *Electrochemical hydrogen storage performance of Mg_3GeNi_2 alloy* / J. Hou, Z. Liu, Y. Zhu, J. Fei, Y. Song, and Y. Zhang // *Intermetallics* – 2020. – **127**. – Article number 106961.
11. *Significantly improved electrochemical hydrogen storage properties of magnesium nickel hydride modified with nano-nickel* / W. Chen, Y. Zhu, C. Yang, J. Zhang, M. Li, and L. Li // *J. Power Sources.* – 2015. – **280**. – P. 132–140.
12. *Shao H. and Li X.* Effect of nanostructure and partial substitution on gas absorption and electrochemical properties in Mg_2Ni -based alloys // *J. Alloys Compd.* – 2016. – **66**. – P. 191–197. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.01.180>
13. *Hydrogen absorption/desorption kinetics of magnesium nano-nickel composites synthesized by dry particle coating technique* / K.-J. Jeon, A. Theodore, C.-Y. Wu, and M. Cai // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2007. – **32**, № 12. – P. 1860–1868. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.09.019>
14. *Baranowski B. and Smialowski M.* Penetration depth of cathodically evolved hydrogen into nickel films // *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim.* – 1959. – **7**. – P. 663–667.
15. *Baranowski B. and Smialowski M.* Charging of nickel films with hydrogen evolved in the presence of catalytic poisons // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1959. – **12**. – P. 206–207. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(60\)90038-X](https://doi.org/10.1016/0022-3697(60)90038-X)
16. *Baranowski B., Szklarska-Smiałowska Z., and Smialowski M.* The kinetics of hydrogen desorption from nickel at 20 °C // *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim. Geol. Et geograph.* – 1958. – **6**. – P. 179.
17. *Baranowski B. and Filipek S. M.* 45 Years of nickel hydride – History and perspectives // *J. Alloys Compd.* – 2005. – **404–406**. – P. 2–6. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.02.102>
18. *Baranowski B.* Desorption kinetics of cathodic hydrogen from thin nickel layers // *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim.* – 1959. – **7**. – P. 891–896.
19. *Baranowski B.* Temperature-dependance of the high hydrogen concentration in nickel layers // *Naturwiss.* – 1959. – **46**. – P. 666.
20. *Szklarska-Smiałowska Z. and Smiałowski M.* Electrochemical study of the nickel–hydrogen system // *J. Electrochem. Soc.* – 1963. – **110**. – P. 444–448. <https://doi.org/10.1149/1.2425783>

21. Baranowski B. and Szklarska-Smiałowska Z. A galvanostatic and potentiostatic study of the nickel-hydrogen system // *Electrochim. Acta.* – 1964. – **9**. – P. 1497–1507.
[https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(64\)80001-3](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(64)80001-3)
22. Janko A. The structure of the hydrogen-rich phase formed in cathodically saturated nickel // *Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Chim.* – 1960. – **8**. – P. 131–136.
23. Wollan E. O., Cable J. W. and Koehler W. C. The hydrogen atom positions in face centered cubic nickel hydride // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1963. – **24**. – P. 1141–1143.
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(63\)90028-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(63)90028-3)
24. Worsham J. E., Wilkinson M. G., and Shull C. G. Neutron-diffraction observations on the palladium-hydrogen and palladium-deuterium systems // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1957. – **3**. – P. 303–310.
25. Jarmolowicz H. and Smialowski M. Effect of catalytic poisons on the production of nickel hydride by electrolytic charging of nickel with hydrogen // *J. Catal.* – 1962. – **1**. – P. 165–170.
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(62\)90020-9](https://doi.org/10.1016/0021-9517(62)90020-9)
26. Iofa Z. A. Adsorption of sulfur on iron in acidic solutions of hydrogen sulfide // *Doklady Akad. Nauk SSSR.* – 1958. – **119**. – P. 971–974.
27. Wayman M. L. and Smith G. C. The effects of hydrogen on the deformation and fracture of nickel-iron alloys // *J. Phys. Chem.* – 1971. – **32**. – P. 103–108.
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(71\)90150-7](https://doi.org/10.1016/0001-6160(71)90150-7)
28. Boniszewski T. and Smith G. C. A note of nickel hydride // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1961. – **21**. – P. 115–118.
29. *Hydrogen in nickel: hydride or miscibility gap?* / D. N. Movchan, S. M. Teus, G. S. Mogilny and V. G. Gavriljuk // *Metallophys. Advanced Technol.* – 2013. – **35**. – P. 821–829.
30. Juskenas R., Selskis A., and Kadziauskiene V. In situ X-ray diffraction investigation of nickel hydride formation during cathodic charging of Ni // *Electrochim. Acta.* – 1998. – **43**. – P. 1903–1911.
31. Mott N. F. and Jones H. The properties of metals and alloys. – New York: Oxford Universal Press, 1936. – 189 p.
32. Takano N. and Kaida Sh. Crack initiation by cathodic hydrogen charging in nickel single crystal // *ISIJ International.* – 2012. – **52**. – P. 263–266.
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.52.263>
33. Fassaert D. J. M. and A. van der Avoird. LCAO studies of hydrogen chemisorption on nickel. I. Tight-binding calculations for adsorption on periodic surfaces // *Surf. Sci.* – 1976. – **55**. – P. 291–312. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(76\)90391-5](https://doi.org/10.1016/0039-6028(76)90391-5)
34. Tomov I. Texture and anisotropy by formation and decomposition of nickel hydride // *Texture Microstruct.* – 1992. – **19**. – P. 29–43. <https://doi.org/10.1155/TSM.19.29>
35. Effect of hydrogenation on the fine structure of polycrystalline nickel / G. V. Pelyashek, Yu. M. Polukarov, Z. V. Semenova, and A. Janko // *Elektrochimija.* – 1977. – **13**, № 6. – P. 878–883.
36. X-ray diffraction study of anisotropy by the formation and decomposition of nickel hydride. Part II: Decomposition kinetics / I. Tomov, M. Monev, M. Mikhailov, and S. Rashkov // *J. Appl. Electrochem.* – 1992. – **22**. – P. 82–86. <https://doi.org/10.1007/BF01093015>
37. Rashkov S, Monev M., and Tomov I. Electrochemical formation and disintegration of the NiH phase in bright nickel coatings // *Surf. Technol.* – 1982. – **16**. – P. 203–208.
[https://doi.org/10.1016/0376-4583\(82\)90110-8](https://doi.org/10.1016/0376-4583(82)90110-8)
38. Boniszewski T. and Smith G. The influence of hydrogen on the plastic deformation ductility, and fracture of nickel in tension // *Acta Metall.* – 1963. – **11**. – P. 165–178.
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(63\)90209-8](https://doi.org/10.1016/0001-6160(63)90209-8)
39. Louthan M. R., Donovan J. A., and Caskey G. R Hydrogen diffusion and trapping in nickel // *Acta Metallur.* – 1975. – **23**. – P. 745–749. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(75\)90057-7](https://doi.org/10.1016/0001-6160(75)90057-7)
40. Beachem C. D. A new model for hydrogen-assisted cracking // *Metall. Mater. Trans.* – 1972. – **3**. – P. 441–455.
41. Bastien P. and Azou P. Effect of hydrogen on the deformation and fracture of iron and steel in simple tension // *Proc. First World Met. Congr. ASM, Cleveland, Ohio: ASM,* – 1951. – P. 535–552.
42. Heller W. R. Hydrogen in iron and its alloys. Stress corrosion cracking and embrittlement. – New York: John Wiley & Sons, 1956. – P. 163–175.

43. Tomov I. and Monev M. X-ray diffraction study of anisotropy by formation and decomposition of nickel hydride. Part I: Orientation dependence of the extent of phase transformation of nickel into nickel hydride // J. Appl. Electrochem. – 1992. – **22**. – P. 262–267. <https://doi.org/10.1007/BF01030187>
44. Kitagawa S. Mechanism of surface crack formation by hydrogen in pure nickel // Proc. JIMIS-2, Hydrog. Met. – 1980. – **21**. – P. 497–500.
45. Yao J., Meguid S. A., and Cahoon J. R. Hydrogen diffusion and its relevance to intergranular cracking in nickel // Metall. Trans. A. – 1993. – **24A**. – P. 105–112. <https://doi.org/10.1007/BF02669608>
46. Kimura A. and Birnbaum H. K. Hydrogen induced grain boundary fracture in high purity nickel and its alloys – enhanced hydrogen diffusion along grain boundaries // Acta Metallurg. – 1988. – **36**. – P. 757–766. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(88\)90109-5](https://doi.org/10.1016/0001-6160(88)90109-5)
47. Takano N. and Yamamoto H. Identification of nickel hydride phase in nickel matrix by optical microscope observation // Results in Mater. – 2020. – **5**. – Article number 100066. <https://doi.org/10.1016/j.rinma.2020.100066>
48. SEM characterization of hydrogenated nickel / S. S. M. Tavares, A. Lafuente, S. Miraglia, D. Fruchart, B. Lambert, and S. Pairis // Microsc. Microanal. – 2001. – **7**. – P. 1268–1269. <https://doi.org/10.1017/s1431927600032414>
49. Vračar L. and Conway B. E. Temperature dependence of electrocatalytic behaviour of some glassy transition metal alloys for cathodic hydrogen evolution in water electrolysis // Int. J. Hydrogen Energy. – 1990. – **15**, № 10. – P. 701–713. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(90\)90001-f](https://doi.org/10.1016/0360-3199(90)90001-f)
50. Vracar L. and Conway B. E. Hydride formation at Ni-containing glassy-metal electrodes during the H₂ evolution reaction in alkaline solutions // J. Electroanal. Chem. – 1990. – **277**. – P. 253–257. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(90\)85106-F](https://doi.org/10.1016/0022-0728(90)85106-F)
51. Formation of nickel hydrides by hydrogen evolution in alkaline media / M. Bernardini, N. Comisso, G. Davolio, and G. Mengoli // J. Electroanal. Chem. – 1998. – **442**. – P. 125–135. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(97\)00492-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(97)00492-0)
52. Soares D. M., Teschke O., and Torriani I. Hydride effect on the kinetics of the hydrogen evolution reaction on nickel cathodes in alkaline media // J. Electrochem. Soc. – 1992. – **139**. – P. 98–105. <https://doi.org/10.1149/1.2069207>
53. Juškešnas R., Giraitis V., and Pakštas V. X-ray diffraction investigation of nickel hydride formation in alkaline solution // Chemija. – 2002. – **13**. – P. 26–31.
54. XRD studies of nickel hydride formation in alkaline solutions containing a promotor / R. Juškešnas, I. Valsiūnas, V. Jasulaitiene, and V. Pakštas // Electrochim. Acta. – 2002. – **47**. – P. 4239–4243. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00447-4](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00447-4)
55. Baranowski B. and Wisniewski R. Formation of nickel hydride from nickel and gaseous hydrogen // Bull. Acad. Polon. Sci. – 1966. – **14**. – P. 273–276.
56. Baranowski B. Thermodynamics of metal/hydrogen systems at high pressures // Bet. Bunsenges. Phys. Chem. – 1972. – **76**. – P. 714–724. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19720760805>
57. Baranowski B. Metal–hydrogen systems at high hydrogen pressures // Topics in Applied Physics. Hydrogen in Metals II / Eds.: G. Alefeld, J. Völkl. – Berlin: Springer, 2005. – **29**. – P. 157–200. https://doi.org/10.1007/3-540-08883-0_20
58. Baranowski B. and Bochenska K. The free energy and entropy of formation of nickel hydride // Z. Phys. Chem. – 1965. – **45**. – P. 140–152. https://doi.org/10.1524/zpch.1965.45.3_4.140
59. Skoskiewicz T. Investigations of the thermoelectric power at high hydrogen pressure in the Ni–H and Pd–H systems // Phys. Stat. Sol. A. – 1971. – **6**. – P. 29–32. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210060103>
60. Majchrzak S. X-Ray study of the nickel-hydrogen system // Bull. Acad. Pol. Sci. Chim. – 1967. – **15**. – P. 485–490.
61. Stroka A. and Baranowski B. Accelerated formation kinetics of nickel hydride in a planar Ni foil // Polish J. Chem. – 2003. – **77**. – P. 481–483.
62. Czarnota I. and Baranowski B. Enthalpy of formation of nickel hydride and deuteride // Bull. Polon. Acad. Sci. – 1966. – **14**. – P. 191–195.
63. Tkacz M. and Baranowski B. Heats of formation and decomposition of nickel and Ni_{0.8}Cu_{0.2} hydrides measured in high pressures of gaseous hydrogen // J. Less Common Met. – 1985. – **113**, № 1. – P. 83–87. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(85\)90150-x](https://doi.org/10.1016/0022-5088(85)90150-x)

64. Comanescu C. Graphene supports for metal hydride and energy storage applications // *Crystals*. – 2023. – **13**, № 6. – Article number 878. <https://doi.org/10.3390/cryst13060878>
65. *Electroless* deposition of Ni nanoparticles on carbon nanotubes with the aid of supercritical CO₂ fluid and a synergistic hydrogen storage property of the composite / C.-Y. Chen, K.-Y. Lin, W.-T. Tsai, J.-K. Chang, and C.-M. Tseng // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2010. – **35**, № 11. – P. 5490–5497. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.03.035>
66. Mei-Yan Ni, Xian-Long Wang, and Zhi Zhong. Interaction of hydrogen molecules on Ni-doped single-walled carbon nanotube // *Chin. Phys. B*. – 2009. – **18**. – P. 357–362. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/18/1/058>
67. H₂ adsorption in Ni and passivated Ni doped 4 – single walled carbon nanotube / S. Seenithurai, R. Kodi Pandyan, S. Vinodh Kumar, and M. Mahendran // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2013. – **38**. – P. 7376–7381.
68. Lin K.-Y., Tsai W.-T. and Yang T.-J. Effect of Ni nanoparticle distribution on hydrogen uptake in carbon nanotubes // *J. Power Sources*. – 2011. – **196**, № 7. – P. 3389–3394. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.04.026>
69. Zhou C., Szpunar J., and Cui X. Synthesis of Ni/graphene nanocomposite for hydrogen storage // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2016. – **8**, № 24. – P. 15232–15241. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b02607>
70. *Surface structural* alteration of multi-walled carbon nanotubes decorated by nickel nanoparticles based on laser ablation/chemical reduction methods to enhance hydrogen storage properties / M. Mehrabi, A. Reyhani, P. Parvin, S. Z. Mortazavi // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2019. – **44**. – P. 3812–3823. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.122>
71. Nickel nanoparticles decorated biogenic carbon nano fibers for enhancing hydrogen storage capacity / V. Gupta, B. Mukherjee, M. Sharon, and M. Sharon // *IJCRT*. – 2020. – **8**, № 7. – P. 2320–2882.
72. *Hydrogen* adsorption study of metal nanoparticle decorated carbon nanofiber / B. Mukherjee, V. Gupta, K. Jagdeo, and M. Sharon // *IJCRT*. – 2021. – **9**, № 3. – P. 3646–3650.
73. A nanostructured Ni/graphene hybrid for enhanced electrochemical hydrogen storage / M.-H. Choi, Y.-J. Min, G.-H. Gwak, S.-M. Paek, and J.-M. Oh // *J. Alloys Compd.* – 2014. – **610**. – P. 231–235. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.04.206>
74. An ultrafast nickel–iron battery from strongly coupled inorganic nanoparticle/nanocarbon hybrid materials / H. Wang, Y. Liang, M. Gong, Y. Li, W. Chang, T. Mefford, J. Zhou, J. Wang, T. Regier, F. Wei, and H. Dai // *Nat. Commun.* – 2012. – **3**. – Article number 917. <https://doi.org/10.1038/ncomms1921>
75. *Synthesis*, structure and hydrogenation properties of Ni–Cu bimetallic nanoparticles / A. R. Kytsya, L. I. Bazylyak, I. Yu. Zavaliy, Yu. V. Verbovytskyy, and P. Zavaliy // *Appl. Nanosci.* – 2021. – **12**, № 34. – P. 1183–1190. <https://doi.org/10.1007/s13204-021-01742-6>
76. *Synthesis* and hydrogenation properties of Ni–Co bimetallic nanoparticles / A. R. Kytsya, Yu. V. Verbovytskyy, H. I. Vlad, L. I. Bazylyak, V. M. Kordan, V. V. Berezovets, and I. Yu. Zavaliy // *Appl. Nanosci.* – 2023. – **13**, № 7. – P. 5265–5276. <https://doi.org/10.1007/s13204-022-02752-8>
77. *Structure* and electrochemical charge-discharge properties of Ni–Co–C nanocomposites / Kh. I. Vlad, Yu. V. Verbovytskyy, V. M. Bogatyrov, and I. Yu. Zavaliy // *Materials Science*. – 2023. – **58**, № 6. – P. 788–794. <https://doi.org/10.1007/s11003-023-00731-0>
78. Bimetallic Ni–Co nanoparticles as an efficient catalyst of hydrogen generation via hydrolysis of NaBH₄ / A. Kytsya, V. Berezovets, Yu. Verbovytskyy, L. Bazylyak, V. Kordan, I. Zavaliy, and V. A. Yartys // *J. Alloys Compd.* – 2022. – **908**. – Article number 164484. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164484>

Одержано 31.07.2024