

CRYSTAL-LATTICE DEFECTS

PACSnumbers: 61.72.S-, 68.43.Mn, 68.43.Nr, 81.07.Bc, 81.20.Ev, 81.20.Wk, 88.30.rd

Воденьсорбційні властивості, термічна стійкість та кінетика десорбції водню з гідридної фази MgH_2 механічного сплаву магнію з Ti та Y

О. Г. Ершова, В. Д. Добровольський, Ю. М. Солонін, О. Ю. Коваль

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
вул. Академіка Кржижановського, 3,
03142 Київ, Україна*

В атмосфері водню синтезовано механічний сплав-композит (МС; $Mg + 10\%$ ваг. Ti + 5% ваг. Y) і методами XRD, SEM, TDS визначено його фазовий склад, мікроструктуру, термічну стійкість, а також кінетику десорбції водню з гідридної фази MgH_2 отриманого МС. Встановлено, що додавання до магнію Ti та Y призводить до суттєвого покращення кінетики десорбції водню з гідридної фази MgH_2 отриманого МС, про що свідчить скорочення в 6 разів часу виділення половини і всього водню. Зниження термодинамічної стабільності гідриду MgH_2 за рахунок його легування Ti та Y не виявлено.

Ключові слова: механічний сплав, мікроструктура, термодесорбційна спектроскопія, воденьсорбційні властивості, термічна стійкість, кінетика десорбції водню.

The mechanical alloy-composite (MA; $Mg + 10\%$ wt. Ti + 5% wt. Y) is synthesized. The phase content, microstructure, thermal stability, kinetics of hydrogen desorption from the MgH_2 hydride phase of the obtained MA are studied by using XRD, SEM, TDS methods. As established, the addition of Ti and Y to magnesium leads to significant improvement in the kinetics of hydrogen

Corresponding author: O. G. Ershova
E-mail: dobersh2017@ukr.net

*I. M. Frantsevich Institute for Problems in Materials Science, N.A.S. of Ukraine,
3 Academician Krzhyzhanovsky Str., UA-03142, Kyiv, Ukraine*

Citation: O. G. Ershova, V. D. Dobrovolsky, Yu. M. Solonin, and A. Yu. Koval, Hydrogen Sorption Properties, Thermal Stability and Kinetics of Hydrogen Desorption from MgH_2 Hydride Phase of a Mechanical Alloy of Magnesium with Ti and Y, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 8: 981–1001 (2019) (in Ukrainian), DOI: [10.15407/mfint.41.08.0981](https://doi.org/10.15407/mfint.41.08.0981).

desorption from the MgH_2 hydride phase, which is evidenced by a significant reduction (in 6 times) of the time of half and all hydrogen release from it. The decrease due to Ti and Y alloying in the thermodynamic stability of MgH_2 is not found.

Key words: mechanical alloy, microstructure, thermodesorption spectroscopy, hydrogen-sorption properties, thermal stability, kinetics of hydrogen desorption.

В атмосфері водорода синтезовано механічний сплав-композит (МС; Mg + 10% вес. Ti + 5% вес. Y) і методами XRD, SEM, TDS визначено його фазовий склад, мікроструктура, термічна стійкість, а також кінетика десорбції водорода з гідридної фази MgH_2 отриманого МС. Встановлено, що додавання к магнію Ti і Y приводить до суттєвому покращенню кінетики десорбції водорода з гідридної фази MgH_2 отриманого МС, про що свідчить скорочення в 6 разів часу виділення з неї половини і всього водорода. Зниження термодинамічної стійкості гідрида MgH_2 за рахунок його легування Ti і Y не виявлено.

Ключевые слова: механічний сплав, мікроструктура, термодесорбційна спектроскопія, водородсорбційні властивості, термічна стійкість, кінетика десорбції водорода.

(Отримано 25 січня 2019 р.; остаточн. варіант — 23 травня 2019 р.)

1. ВСТУП

Розробка систем і технологій зберігання молекулярного водню потребує створення нових воденьсорбційних матеріалів. Безпечно та компактно зберігання водню в твердому середовищі є найбільш прийнятним з точки зору потреби водневої економіки стосовно мобільних та стаціонарних застосувань. Властивості великої кількості систем метал-водень добре відомі. Однак широкомасштабне використання гідридів металів і сплавів для зберігання водню стримується тим, що більшість з них повністю або частково не задовольняють вимогам до матеріалів-сорбентів водню, які пред'являє практика. Відомо, що для використання воденьсорбуючого матеріалу в системах зберігання водню на борту автомобіля необхідна воднева ємність на рівні 5–6% ваг., температура розкладання гідридної фази не вище 150–200°C. Деякі сплави магнію, композити на його основі виявились найбільш перспективними з точки зору оптимального поєднання таких властивостей, як висока воднева ємність, високі кінетичні характеристики, прийнятна вартість. Не дивлячись на велику увагу вчених, яку за останні роки було приділено дигідриду магнію, методам його отримання та дослідженню властивостей, останній все ще не знаходить широкого практичного застосування в якості матеріала — акумулятора водню через труд-

нощі з усуненням двох істотних недоліків: високої температури ($\geq 300^\circ\text{C}$ при 1 бар H_2) та повільної кінетики дисоціації. Головна трудність полягає в тому, що одночасно із зниженням температури розкладу треба досягти збільшення швидкості розкладу при збереженні високої водневої ємності, циклічної стійкості гідридної фази MgH_2 отримуваних механічних сплавів-композитів. Тобто треба забезпечити цілий комплекс характеристик, що сьогодні складає проблему. Цю складну задачу з формування у MgH_2 зразу декількох характеристик частіше всього намагаються вирішити шляхом механічного диспергування комерційного MgH_2 в присутності різного роду каталітичних добавок (перехідних $3d$ -, $4d$ -металів, їх оксидів, фторидів, інтерметалічних сполук, добавок неперехідних металів Al, Cu, Zn, In, Sn, графіта та ін.) або шляхом помелу порошку металічного Mg з вказаними добавками в атмосфері водню (тобто реактивним помелом) або в атмосфері інертного газу з наступним його прямим гідруванням із газової фази [1–31]. Один із шляхів зниження термодинамічної стабільності MgH_2 є використання механічних сплавів, що являють собою тверді розчини в магнії одного або декількох металів, спроможних знизити ентальпію утворення/розкладу $\text{Mg}(\text{Me})\text{H}_2$ [32–42]. Згідно з теоретичним прогнозом [4], гідрид твердого розчину Al, Ti, Fe, Ni, Cu, Nb в Mg повинен мати більш низьку ентальпію утворення і розкладатись при більш низькій температурі в порівнянні з чистим MgH_2 . Експериментальні дослідження вказують, що термодинамічна стабільність такого гідриду твердого розчину залежить від способу і умов його отримання [32–36]. В [35] розклад гідридної фази $\text{Mg}(\text{In})\text{H}_2$ механічного сплаву, отриманого високоенергетичним помелом порошку MgH_2 з 10 ат. % In при тиску водню 150 бар, починається при $262,3^\circ\text{C}$ при тиску водню в реакторі 1 бар. В той же час, як виходить з аналізу P – C – T -кривих [35], гідрид твердого розчину алюмінію в магнії, отриманий помелом суміші 90 ат. % MgH_2 + 10 ат. % Al в атмосфері водню при тиску 150 бар, ефекту дестабілізації гідридної фази $\text{Mg}(\text{Al})\text{H}_2$ не виявив. Автори [19, 20] повідомляють про спостереження ефекту зниження температури розкладу MgH_2 з 288 до 210°C за рахунок комплексного легування магнію Al, Ni, Ti (Mn) в процесі синтезу.

В роботах [43–46] використовували Y з метою зниження термічної стійкості та покращення кінетики гідрування бінарних сплавів на основі Mg. Автори [43, 44] встановили утворення однорозмірних наноструктур MgH_2 (вусів) в результаті диспропорціювання інтерметалічної сполуки Mg_{24}Y_5 при її гідруванні. Цей наноструктурний MgH_2 при його нагріванні у вакуумі розкладається при більш низькій температурі і з більшою швидкістю, ніж комерційний MgH_2 . Також досліджено ефект циклічного гідрування–дегідрування на водневу ємність матеріалу. Встановлено [43], що присутність ітрію покращує дифузю водню. Як показали дослідження бінарних

сплавів $Mg_{24}Y_x$ ($x = 1-5$) [45], збільшення вмісту ітрію, який виконує роль модифікатора, призводить до значної відмінності мікроструктур досліджених сплавів і, як наслідок, до збільшення кінетики поглинання водню завдяки утворенню наночастинок YN_2 , що диспергуються по всій матриці MgH_2 . Проте, як відзначають автори [45], збільшення вмісту ітрію неминуче призводить до зменшення здатності зворотньо поглинати водень. Дослідження процесу гідрування сплаву $Mg-13Y$ авторами [46] показало, що експериментально встановлене значення ентальпії утворення гідриду цього сплаву (42 кДж/моль H_2) значно нижче, ніж значення ентальпії утворення гідриду чистого Mg ($74,7$ кДж/моль H_2). Ця різниця термодинамічних даних вказує на те, що процес гідрування сплаву $Mg-13Y$ дуже відрізняється від процесу гідрування чистого Mg . Ентальпія дегідрування порошку $Mg-13Y$ доволі близька до такої для MgH_2 , що непрямо вказує на розклад тільки гідридної фази MgH_2 під час процесу дегідрування (а розклад фази YN_2 не відбувається).

Каталітичну дію титану та ітрію на воденьсорбційні властивості сплаву $Mg + 14,5$ ат. % $Ti + 0,5$ ат. % Y досліджено в [47]. XRD аналіз показав, що сплав складається з основної фази $Mg_{24}Y_5$, малої кількості твердого розчину Y в Mg та Ti -кластерів, які випадковим чином дисперговані у зразку. Встановлено, що $Mg_{24}Y_5$ незворотно реагує з воднем в дві стадії. На першій стадії (при тиску водню 50 кПа) утворюється YN_2 і Mg . Друга стадія (при більш високих тисках водню) завершується утворенням YN_3 і MgH_2 . Отже десорбція водню складається з двох реакцій десорбції: з переходу MgH_2 в Mg і переходу YN_3 в YN_2 . Встановлено, що присутність як Y , так і Ti в цьому сплаві на основі Mg не призвела до якого-небудь суттєвого термодинамічного або кінетичного покращення по відношенню до сорбційних властивостей чистого гідриду магнію.

Вплив Y та Ni на кінетику поглинання водню при гідруванні сплаву $Mg-20\%$ ваг. $Ni-Y$, сплавів $Mg_{90}Ni_5Y_5$ і $Mg_{80}Ni_{10}Y_{10}$, а також сплаву $Mg_{11}Y_2Ni_2$ досліджено в роботах [48-50] відповідно. Встановлено, що відповідальним за покращення кінетики сорбції водню всіма вищевказаними сплавами при їх гідруванні є як каталітичний ефект фаз Mg_2Ni і YN_3 , так і дефекти кристалічної ґратки, що утворилися під час механоактивації. Показано, що ультрадисперсні частинки гідриду ітрію, котрі утворюються при гідруванні вказаних сплавів, сприяють стабілізації наноструктури останніх при циклюванні і покращують кінетику сорбції водню магнієм.

Раніше нами було досліджено роль окремо кожного з легуючих елементів Al , Ti , Mn , Fe , Ni у зниженні температури розкладу стехіометричного гідриду MgH_2 , отриманого методом реактивного механічного сплавлення (РМС) [25, 27, 29, 31], так само, як і роль парного легування $Al + Ti$, $Al + Fe$, $Al + Ni$ [51-54]. Дане дослідження, а саме дослідження можливості комплексного легування гідриду магнію

MgH₂ одночасно Ti і Y з метою зниження температури та покращення кінетики його дисоціації, є логічним продовженням вищевказаних попередніх наших досліджень, а також досліджень [40, 41].

В даній роботі ставилася задача отримати механічний сплав (МС) складу Mg + 10% ваг. Ti + 5% ваг. Y методом РМС, дослідивши саме при тиску водню в реакторі 0,1 МПа процеси десорбції водню з його гідридної фази MgH₂ методом термодесорбційної спектроскопії (ТДС); визначити воденьсорбційні властивості, термічну стійкість отриманого МС і дослідити кінетику процесу десорбції водню з нього. Ставилася також задача встановити, чи відбувається завдяки вибраному складу легуючих елементів і методу отримання МС зниження ентальпії утворення гідридної фази MgH₂ і, як наслідок, рівноважної температури її розкладу. На зразках МС після їх циклічного гідрування–дегідрування простежити, як змінюється мікроструктура та фазовий склад МС; як змінюється ефект впливу добавок Ti і Y на термічну стійкість і температуру розкладу гідридної фази MgH₂ в результаті циклічного гідрування. Очікувалось, що результати вказаних досліджень сприятимуть визначенню складу легуючих елементів і умов отримання механічного сплаву, які можуть забезпечити максимально низькі термічну стійкість і температуру розкладу гідридної фази MgH₂ з одночасним покращенням кінетики сорбції–десорбції водню з неї.

2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

З метою зниження температури, поліпшення кінетики розкладу стехіометричного гідриду MgH₂ в роботі синтезовано механічний сплав-композит шляхом реактивного помелу у водні порошок Mg + 10% ваг. Ti + 5% ваг. Y (надалі позначено МС1). Для порівняння в тих же умовах синтезу отримано MgH₂ без додавання Ti і Y (надалі МС2).

Для виготовлення механічних сплавів-композитів МС1, МС2 використовували вихідні технічні порошки Mg, Ti, Y чистотою 99,98%, які мали середній розмір частинок 100, 6,7, 200 мкм відповідно. Механічне сплавлення реактивним помелом сумішей порошоків МС1, МС2 проводили в кульовому млині фірми «Retch» із сталевими кулями в середовищі водню (тиск водню 1,0 МПа, швидкість обертання 450 об./хв, час помелу 20 год). Співвідношення маси металевих куль до маси оброблюваної суміші порошоків складало 20:1. Умови прямого гідрування із газової фази зразків МС1 і МС2 були також однаковими: після синтезу МС і отримання кривої першої десорбції водню із його зразку останній з реактору не виймався, при температурі 400°C напускався в реактор водень до тиску 3,0 МПа і при охолодженні зразку разом з піччю здійснювалося його перше гідрування з газової фази.

Рентгенофазовий аналіз зразків отриманих МС виконували на автоматичному комп'ютеризованому дифрактометрі ДРОН-ЗМ. Дифрактограми отримували у CuK_α -випромінюванні з графітовим монохроматором на дифрагованих променях. Зйомку профілю дифракційних ліній виконували по точкам з кроком сканування $0,1^\circ$ і часом витримки в кожній точці спектру 20 с. Параметри кристалічної ґратки гідридної фази MgH_2 отриманих МС і об'єм її елементарної комірки були визначені повнопрофільним методом Рітвельда за допомогою програми Powder Cell 2.4 (<https://powdercell-for-windows.software.informer.com/2.4/>).

Мікроструктури вихідних порошкових сумішей та синтезованих сплавів-композитів досліджені на електронному мікроскопі JEOL-JMS-7000M високої роздільної здатності. Зміну розміру частинок порошоків МС після двадцятигодинного РМС оцінювали шляхом вимірювання питомої поверхні порошоків методом БЕТ. Похибка вимірювань не перевищувала 10%. Дослідження впливу легуючих елементів Ti і Y на воденьсорбційні властивості, термічну стійкість і кінетику процесу десорбції водню з гідридної фази MgH_2 отриманих МС проводили методом термодесорбційної спектроскопії (ТДС) на автоматичній комп'ютеризованій установці. Її оригінальна конструкція [29] дозволяє отримувати криві і спектри термодесорбції водню із гідриду волюмометрично-ізобаричним методом, тобто вимірювати об'єм десорбованого водню із зразку, що нагрівається із заданою швидкістю в середовищі водню при його постійному тиску від 0,1 до 1,0 МПа, виконувати гідрування зразків при тиску водню до 10 МПа і в діапазоні температур від кімнатної до 1200°C .

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Результати рентгенофазового та мікроструктурного аналізу отриманих МС

На рисунку 1 представлена рентгенівська дифрактограма, яка була отримана від зразку механічного сплаву МС1 після його синтезу методом реактивного механічного сплавлення (РМС), і на рис. 2 — після гідрування з газової фази (ГГФ) цього сплаву. Інформація про фазовий склад зразків МС1 і МС2 після їх отримання РМС і після ГГФ наведена в табл. 1. В таблиці також приведено значення середнього розміру частинок порошоків механічних сплавів (після РМС), який розраховано виходячи з отриманих методом низькотемпературної адсорбції азоту (БЕТ) даних для питомої поверхні.

Аналіз приведеної на рис. 1 дифракційної картини дозволяє зробити висновок, що в результаті реактивного механічного сплавлення отримано композит. Так, на дифракційному спектрі МС1 зареєстровано дифракційні рефлекси, які належать гідридній фазі MgH_2 з

тетрагональною структурою, а також фазам YH_3 , YH_2 .

На цьому дифракційному спектрі також зареєстровано рефлекси

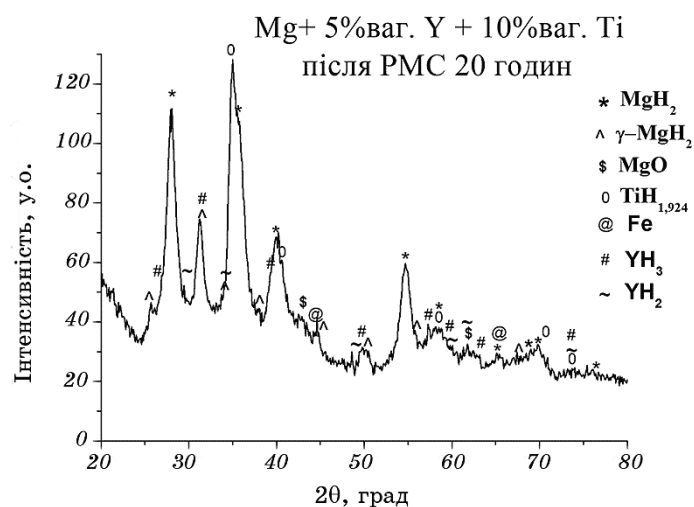


Рис. 1. Дифрактограма від зразку механічного сплаву МС1 після синтезу методом РМС впродовж 20 годин.

Fig. 1. XRD pattern of the mechanical alloy (MA1) after reactive mechanical synthesis (RMS) during 20 h.

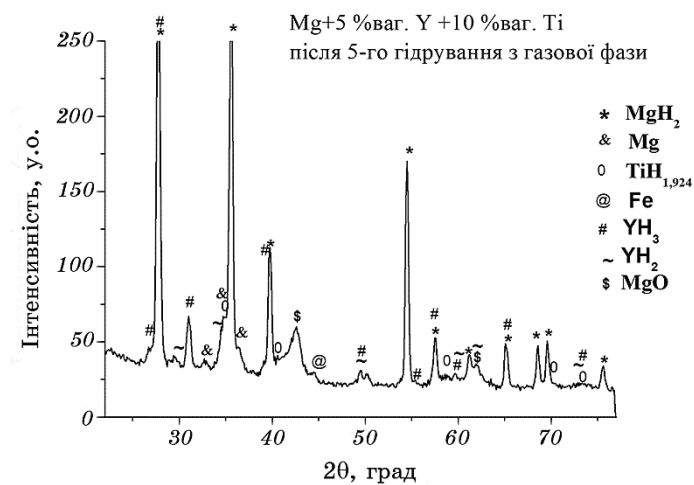


Рис. 2. Дифрактограма від зразку механічного сплаву МС1 після прямого гідрування з газової фази в 5-му циклі.

Fig. 2. XRD pattern of the mechanical alloy MA1 after direct hydrogenation from gaseous phase in the 5-th cycle.

ТАБЛИЦЯ 1. Фазовий склад МС після їх отримання методом РМС і після перших циклів їх гідрування з газової фази (ГГФ).**TABLE 1.** Phase's compositions of MA after reactive mechanical alloying (RMA) and of its first hydrogenation from the gaseous phase (HGM).

Механічні сплави- композити	Фазовий склад		$D_{part.}$, мкм
	РМС	ГГФ	РМС
МС1 (Mg + 10% ваг. Ti + + 5% ваг. Y)	MgH ₂ , γ -MgH ₂ , TiH ₂ , YH ₃ , YH ₂ , Fe, MgO	MgH ₂ , TiH ₂ , YH ₃ , YH ₂ , Fe, MgO	0,25
МС2 (Mg без Ti і Y)	Mg, MgH ₂ , MgO _{0,91} FeO _{0,09}	Mg, MgH ₂ , MgO _{0,91} FeO _{0,09}	0,7

фази TiH₂, яка утворилася під час помелу вихідної суміші в атмосфері водню, і рефлекси чистого заліза та оксиду MgO.

Дифракційні лінії всіх фаз механічного сплаву-композиту МС помітно розширені, що є наслідком суттєвого механічного диспергування під час синтезу та накопичення великої кількості дефектів і спотворень кристалічної ґратки. Визначені повнопрофільним методом Рітвельда параметри кристалічної ґратки гідридної фази MgH₂ отриманого композиту і об'єм (V) її елементарної комірки виявились рівними: $a = 4,4958 \text{ \AA}$, $c = 3,0082 \text{ \AA}$, $V = 60,802 \text{ \AA}^3$.

Існування впливу прямого циклічного гідрування–дегідрування з газової фази на фазовий склад МС1 перевіряли на зразку, який було прогідровано в 5-му циклі. З дифрактограми від цього зразку, яка приведена на рис. 2, видно, що в результаті перших 5 циклів дегідрування–гідрування фазовий склад практично не змінився. На цій дифрактограмі на відміну від дифрактограми, що приведена на рис. 1, можна побачити дуже слабкі рефлекси фази металічного магнію (який не повністю перетворився в MgH₂ за вибраних нами умов гідрування з газової фази) і не побачити рефлексів фази γ -MgH₂.

Параметри кристалічної ґратки гідридної фази MgH₂, яка утворилася в результаті вказаного вище гідрування зразку МС1 з газової фази в 5 циклі, і об'єм її елементарної комірки виявились рівними: $a = 4,5189 \text{ \AA}$, $c = 3,0226 \text{ \AA}$, $V = 61,723 \text{ \AA}^3$ (табл. 2).

Для дослідження морфології порошоків сплавів-композитів МС1 та МС2 була застосована скануюча електронна мікроскопія. На рисунку 3 представлена мікроструктура двох вищевказаних МС. Мікроструктура МС1 після його отримання методом РМС протягом 20 годин представлена на рис. 3, а, після першого гідрування з газової фази з наступним дегідруванням — на рис. 3, б, після 5-го циклу гідрування/дегідрування — на рис. 3, в. З рисунку 3, а добре видно, що після механічного диспергування порошок уявляє собою суміш часток з їх розміром від 0,1 мкм до 0,35 мкм і агломератів з розмірами від 2 до 5 мкм. Визначений нами з отриманих експериментальних

ТАБЛИЦЯ 2. Параметри кристалічної ґратки і об'єм V елементарної комірки для гідридної фази MgH_2 та Mg фази композитів (одиниці параметрів комірки: a , Å; c , Å; V , Å³).

TABLE 2. Crystal structure data (unit cell parameters, Å; V , Å³) for MgH_2 hydride phase and Mg phase of composites.

Механічні сплави-композити	Параметри ґратки	
	Після РМС	Після ГГФ
МС1 (Mg + 10% ваг. Ti + 5% ваг. Y)	$a = 4,4958$	$a = 4,5189$
	$c = 3,0082$	$c = 3,0226$
	$V = 60,802$	$V = 61,723$
МС2 (Mg без Ti і Y)	$a = 4,5223$	
	$c = 3,0157$	
	$V = 61,671$	

даних середній розмір часток, які в свою чергу складаються з нанозерен (середній розмір котрих дорівнює 10–12 нм), виявився рівним 0,25 мкм.

Після першого гідрування–дегідрування із газової фази порошку МС1, як показали дослідження мікроструктури (рис. 3, б), змін в середньому розмірі часток порошку і в його морфології практично не відбулося, а після 5-ти циклів гідрування–дегідрування (рис. 3, в) зміни в середньому розмірі часток вже можна було спостерігати: останній дещо зменшився з 0,25 до 0,2 мкм. При цьому середній розмір зерен внаслідок циклічного нагрівання–охолодження збільшився до 20–40 нм. Ці дані корелюють з даними рентгенофазового аналізу. Порівнюючи дифракційні рефлекси від зразку МС1 до та після циклювання, можна спостерігати в останньому випадку їх помітне звуження (рис. 1 та рис. 2). Порівнюючи мікроструктури, які приведені на рис. 3, можна помітити, що порошки як після РМС, так і після перших 5-ти циклів гідрування–дегідрування мають частки округлої форми з типовою для порошкоподібних структур морфологією.

У порошоків сплаву після перших циклів їх гідрування–дегідрування (рис. 3, б, в) спостерігається менша кількість крупних агломератів, в той час як в зразках після РМС таких агломератів більше, вони мають більший розмір і на їх поверхні можна бачити багато глибоких тріщин. На рисунку 3, з представлена мікроструктура МС2 після його отримання методом РМС протягом 20 годин. Після механічного диспергування порошок МС2 має практично однакову морфологію з МС1, яка характеризується в основному наявністю великої кількості округлих частинок. Має місце широкий розподіл часток за розмірами в діапазоні від 0,25 мкм до 1,1 мкм і агломератів з розмірами від 2,5 до 10 мкм. Середній розмір часток, які складаються з нанозерен (середній

розмір котрих 17–19 нм), виявився рівним 0,70 мкм.

3.2. Дослідження процесу гідрування–дегідрування одержаного механічного сплаву-композиту Mg + 10% ваг. Ti + 5% ваг. Y, його воденьсорбційних властивостей та термічної стабільності

Для дослідження впливу легуючих елементів Ti і Y на воденьсорбційні властивості, термічну стійкість і кінетику розкладу гідриду MgH_2 застосовували метод термодесорбційної спектроскопії. Ізоба-

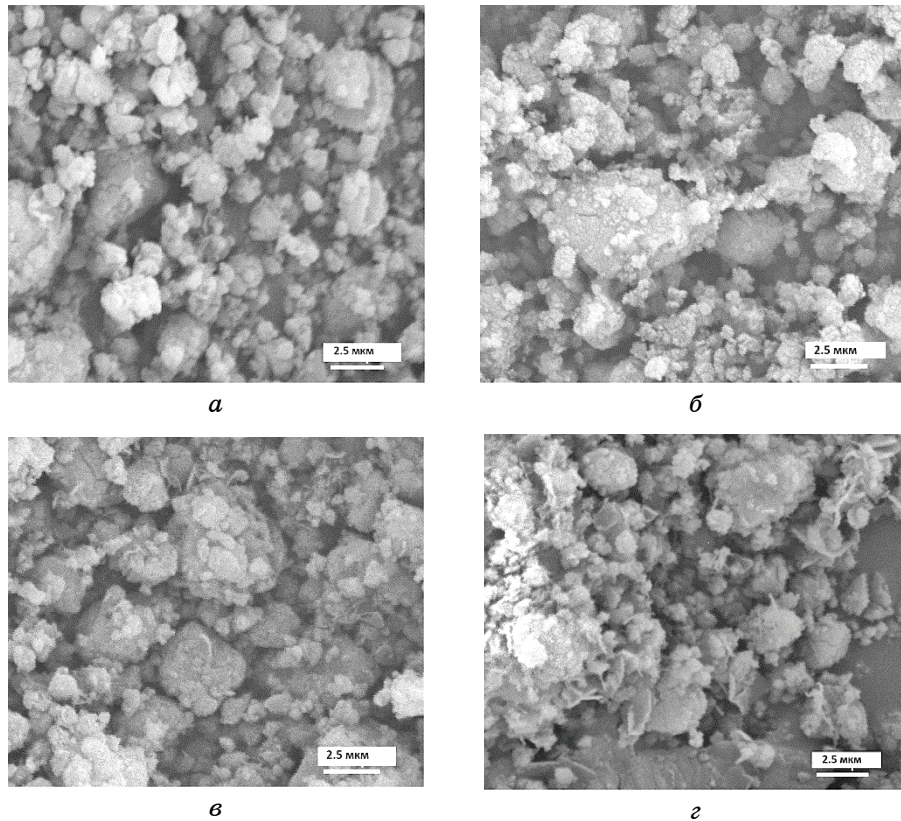


Рис. 3. Мікроструктури механічних сплавів: MC1 після 20 год синтезу методом РМС (а); MC1 після першого гідрування з газової фази з наступним дегідруванням (б); MC1 після 5-го циклу гідрування/дегідрування (в); MC2 після 20 год синтезу методом РМС (г).

Fig. 3. SEM images of the mechanical alloys: MA1 after RMA synthesis during 20 h (a); MA1 after 1-th hydrogenation from gaseous phase and dehydrogenation (б); MA1 after 5-th hydrogenation/dehydrogenation (в); MA2 after RMA synthesis during 20 h (г).

ричні крива та спектр десорбції водню зі зразку МС1 (Mg + 10% ваг. Ti + 5% ваг. Y), що отримані при першому його нагріванні після синтезу, наведені на рис. 4.

Маса зразку складала 0,15 г, швидкість нагрівання 3 град/хв. Постійний тиск водню в реакторі складав 0,1 МПа. З рисунку 4, а видно, що температура початку виділення водню з гідридної фази MgH₂ цього механічного сплаву-композиту складає 295°C, а інтенсивне виділення водню починається при температурі 325°C, дося-

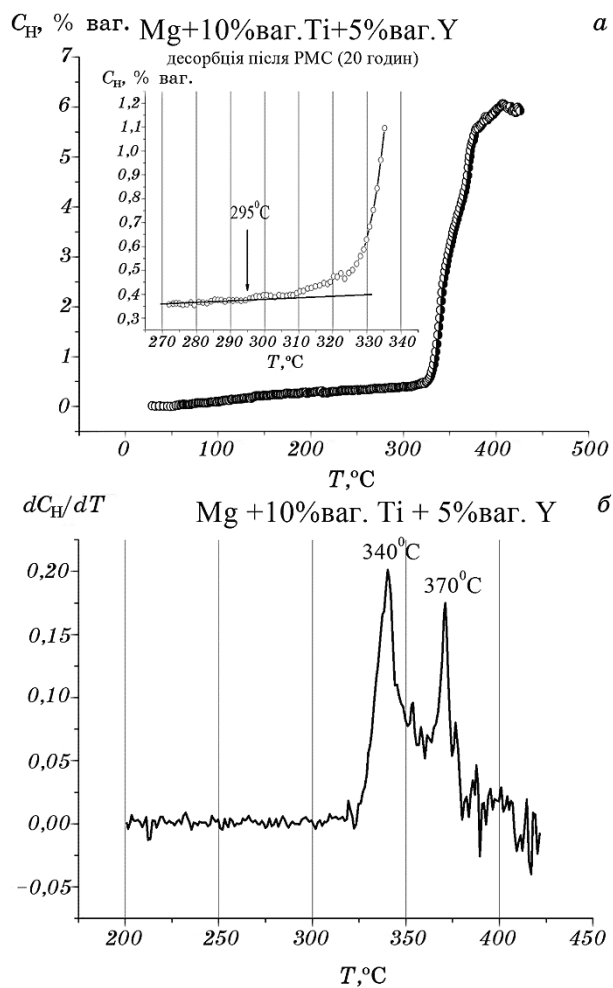


Рис. 4. Ізобарична крива (а) і спектр (б) десорбції водню, що отримані при першому нагріванні зразку МС1 після його синтезу методом РМС.

Fig. 4. Isobaric curve (a) and spectrum (b) of hydrogen desorption obtained by first heating the sample MC1 after its RMA synthesis.

гаючи максимальної швидкості при 340°C , якій відповідає пік на спектрі десорбції (рис. 4, б). Визначена воднева ємність складає $5,95\%$ ваг.

Після отримання кривої першої десорбції водню зі зразку МС1 останній з реактору не виймався. При температурі 400°C напускався в реактор водень до тиску 3 МПа і при охолодженні зразку разом

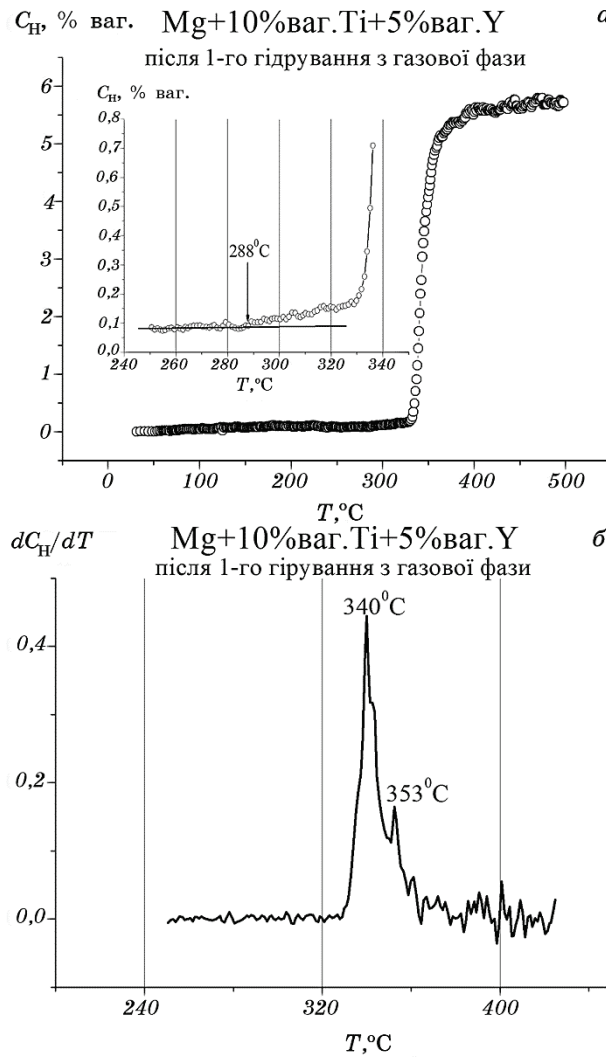


Рис. 5. Ізобарична крива (а) і спектр (б) десорбції водню зі зразку МС1 після його першого прямого гідрування з газової фази.

Fig. 5. Isobaric curve (a) and spectrum (b) of hydrogen desorption from sample MA1 after its first direct hydrogenation from the gas phase.

з піччю здійснювалося його перше пряме гідрування із газової фази. На рисунку 5 наведено ізобаричну криву десорбції і спектр десорбції водню з гідридної фази MgH_2 , що утворилася після вказаного першого прямого гідрування із газової фази МС1. З ізобаричної кривої десорбції на рис. 5, а видно, що температура початку виділення водню з гідридної фази MgH_2 механічного сплаву дорівнює $288^\circ C$.

Інтенсивне виділення водню відбувається при температурі $330^\circ C$, а максимальній швидкості виділення водню відповідає температура $340^\circ C$, якій відповідає пік на спектрі десорбції, що приведений на рис. 5, б. Воднева ємність, що визначена з кривої десорбції водню, дорівнює $5,74\%$ ваг. В порівнянні з попереднім випадком можна констатувати зниження температури початку десорбції водню (з 295 до $288^\circ C$) і незначне зниження водневої ємності (з $5,95$ до $5,74\%$ ваг.). В той же час слід відзначити, що пряме гідрування МС1 із газової фази, не дивлячись на інші умови (температура, тиск), не привело до суттєвих змін характеру кривої десорбції на рис. 5, а та її положення на шкалі температур, що може свідчити про зворотність процесу гідрування–дегідрування отриманого МС1. Після 2-го гідрування з газової фази зразку МС1 визначена (з ізобари десорбції водню, яка тут не приводиться) воднева ємність виявилася рівною $5,4\%$ ваг., тобто меншою, ніж після 1-го гідрування. Але після 3-го і 4-го гідрування з газової фази зразку МС1 його воднева ємність залишалась незмінною — рівною $5,4\%$ ваг., що дозволяє зробити висновок про відсутність помітної деградації воденьсорбційних властивостей механічного сплаву і його основних характеристик після перших 4-х циклів сорбції–десорбції водню.

Для порівняння і визначення впливу комплексного легування титаном та ітрієм на температуру розкладу і термічну стійкість гідридної фази MgH_2 нами при тиску водню в реакторі $0,1$ МПа отримана також ізобара десорбції водню з гідридної фази MgH_2 без легуючих елементів, яка отримана тим самим методом РМС і в тих самих умовах, що і МС1 ($Mg + 10\%$ ваг. $Ti + 5\%$ ваг. Y). Ця крива десорбції водню приведена на рис. 6. Зіставлення цієї кривої десорбції з такою ж кривою, що приведена на рис. 5, а, і даних про температури початку десорбції водню, котрі приведені в табл. 3, дозволяє зробити висновок, що додавання до магнію Ti та Y веде до зниження термічної стійкості отриманої ГГФ гідридної фази MgH_2 і, як наслідок, до зниження температури початку десорбції водню з 345 до $288^\circ C$. В цьому зниженні температури початку десорбції водню головну роль, на наш погляд, відіграє ітрій. Як видно з табл. 3, додавання до магнію тільки 10% ваг. Ti (у випадку дослідженого нами раніше механічного сплаву $Mg + 10\%$ ваг. Ti [55]) веде до меншого, ніж у випадку МС1, зниження температури початку десорбції водню з отриманої ГГФ гідридної фази MgH_2 : з 345 до $315^\circ C$. Слід

зауважити, що зниження рівноважної температури розкладу гідридної фази MgH_2 механічного сплаву за тиску водню 0,1 МПа ($288^\circ C$), яке свідчило би про зниження саме термодинамічної стабільності MgH_2 за рахунок вказаного механічного легування титаном та ітрієм, ми не спостерігали.

На наш погляд, однією з причин того, що в нашому випадку не відбулося зниження термодинамічної стабільності MgH_2 може бути

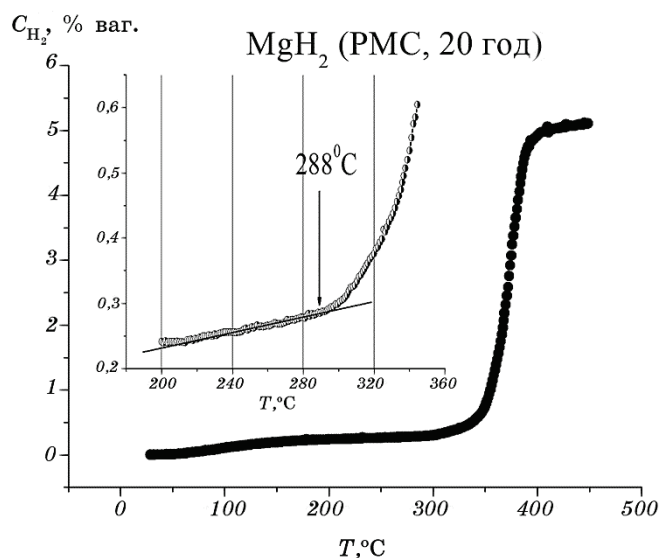


Рис. 6. Ізобара десорбції водню з гідридної фази MgH_2 зразку МС2 (без легуючих елементів).

Fig. 6. Isobar of hydrogen desorption from the MgH_2 hydride phase of sample MA2 (without alloying elements).

ТАБЛИЦЯ 3. Температура початку виділення водню з гідридної фази MgH_2 механічних сплавів-композитів.

TABLE 3. Hydrogen desorption from MAs in the course of its first heating after mechanochemical synthesis (PMC) and of its first hydrogenation from the gaseous phase (ГГФ).

Механічний сплав-композит	Після PMC		Після ГГФ	
	$T, ^\circ C$	$C_{H_2}, \% \text{ ваг.}$	$T, ^\circ C$	$C_{H_2}, \% \text{ ваг.}$
МС1(Mg + 10% ваг. Ti + 5% ваг. Y)	295	5,95	288	5,74
МС2 (Mg без Ti i Y)	288	5,1	345	6,3
МС (Mg + 10% ваг. Ti)	325	5,4	315	5,3

той факт, що в умовах нашого способу отримання MgH_2 не відбувається утворення твердого розчину в магнії Ті і Y, гідрид якого $Mg(Ti, Y)H_2$ за теоретичним прогнозом [4] повинен мати суттєво нижчу ентальпію утворення за ентальпію утворення MgH_2 , а відтак і більш низькі його термодинамічну стабільність і температуру розкладу. Свідченням того, що в умовах синтезу МС1 методом РМС принаймні гідрид $Mg(Ti, Y)H_2$ практично не утворився, або утворився в дуже незначній кількості, може бути, як показав рентгенофазовий аналіз, присутність у складі отриманого МС1 гідридних фаз TiH_2 , YH_3 , YH_2 , на утворення яких пішла значна кількість доданих до магнію легуючих елементів Ті та Y.

3.3. Кінетика процесу десорбції водню з механічних сплавів-композитів

Кінетику десорбції водню з гідридної фази MgH_2 МС після його гідратування із газової фази досліджували в умовах постійного тиску водню в реакторі 0,1 МПа і при температурах 310 та 330°C. Кінетичні криві десорбції наведено на рис. 7. Як видно з приведених кривих десорбції, час виділення половини $\tau_{1/2}$ і всього водню τ_H при тем-

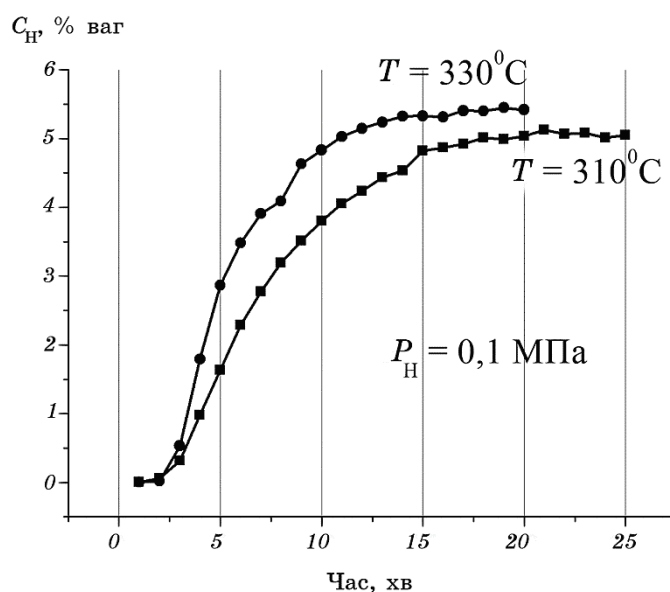


Рис. 7. Кінетичні криві десорбції водню із зразку МС1, отримані при температурах 310 і 330°C.

Fig. 7. Kinetic curves of hydrogen desorption from sample MA1, obtained at temperatures 310 and 330°C.

пературі 310°C і постійному тиску водню в реакторі $0,1\text{ МПа}$ дорівнює відповідно $6,5$ і 18 хв, а при температурі 330°C — 5 і 14 хв. Якщо порівняти наведені на рис. 7 криві з кінетичною кривою десорбції водню з гідридної фази MgH_2 без легуючих елементів (рис. 8, табл. 4), яка отримана тим же методом і в тих же умовах, то можна помітити суттєву різницю в часі, який виявився необхідним для виділення половини і всього водню при температурі 330°C : 5 і 14 хв у випадку MgH_2 механічного сплаву МС1 і 30 та 80 хв у випадку MgH_2 без легуючих елементів.

Дане порівняння вказує на те, що додавання до магнію 10% ваг. Ti і 5% ваг. Y суттєво (в 6 разів) покращує кінетику процесу десорбції водню з гідридної фази MgH_2 у складі МС1. Головний внесок у вказане покращення кінетики десорбції водню, вірогідно, вносить Ti . Таке припущення здається логічним, якщо взяти до уваги отримані нами раніше і наведені в табл. 4 дані для механічного сплаву $\text{Mg} + 10\%$ ваг. Ti , які свідчать, що додавання до магнію тільки одного титану в кількості 10% ваг. забезпечує при температурі 330°C практично близькі до випадку МС1 значення $\tau_{1/2}$ і $\tau_{\text{п}}$: $5,5$ і 14 хв відповідно. Ітрій же свій вагомий внесок, як було зазначено вище, вносить у зниження саме термічної стійкості гідридної фази MgH_2 у

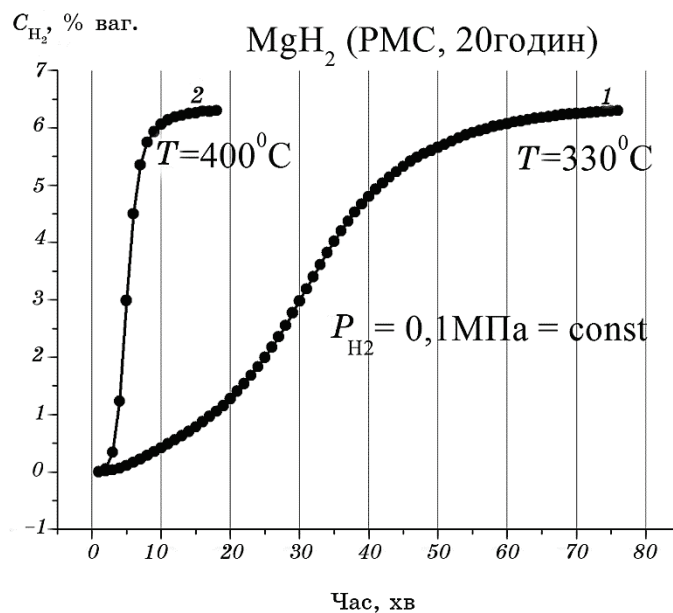


Рис. 8. Кінетичні криві десорбції водню з гідридної фази MgH_2 без легуючих елементів.

Fig. 8. Kinetic curves of hydrogen desorption from the MgH_2 hydride phase without alloying elements.

ТАБЛИЦЯ 4. Час (хв) виділення половини ($\tau_{1/2}$) і всього водню (τ_n) з гідридної фази MgH_2 при температурах 310, 330°C.

TABLE 4. Time (min) of desorption half ($\tau_{1/2}$) and full (τ_n) hydrogen amount from MgH_2 hydride phase at 310, 330°C.

Механічний сплав-композит	310°C		330°C	
	$\tau_{1/2}$	τ_n	$\tau_{1/2}$	τ_n
MC1 (Mg + 10% ваг. Ti + 5% ваг. Y)	6,5	18	5	14
MC2 (Mg без Ti і Y)			30	80
MC (Mg + 10% ваг. Ti)			5,5	14

складі MC1. В той же час доводиться констатувати відсутність сумарного впливу вказаних легуючих елементів на термодинамічну стабільність цієї гідридної фази, так як в проведених нами експериментах не зафіксовано зниження рівноважної температури розкладу гідридної фази MgH_2 при постійному тиску водню в реакторі 0,1 МПа.

4. ВИСНОВКИ

Реактивним помелом в атмосфері водню порошку Mg з домішкою 10% ваг. Ti і 5% ваг. Y синтезовано новий сплав-композит зі зниженою термічною стабільністю та покращеною кінетикою розкладу його гідридної фази MgH_2 .

Досліджено вплив легуючих елементів Ti і Y на воденьсорбційні властивості, термічну стійкість і кінетику процесу десорбції водню з гідридної фази MgH_2 отриманого MC.

Встановлено, що додавання до магнію одночасно Ti і Y веде до суттєвого покращення кінетики десорбції водню із гідридної фази MgH_2 отриманого MC, про що свідчить експериментально зареєстроване скорочення в 6 разів часу десорбції половини і всього водню. Вивчена роль кожного з легуючих елементів в покращенні кінетики процесу десорбції водню і причини відсутності зниження термодинамічної стабільності гідриду MgH_2 за рахунок його легування Ti і Y.

Результати даних досліджень можуть бути використанні при розробці нових воденьсорбуючих матеріалів для водневої енергетики.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. W. Oelerich, T. Klassen, and R. Borman, *J. Alloys Compd.*, **315**: 237 (2001).
2. Z. Degouche, J. Goyette, and T. K. Bose, *Int. J. Hydrogen Energy*, **28**: 983 (2003).

3. J. Huot, J. F. Pelletier, and L. B. Lurio, *J. Alloys Compd.*, **348**: 319 (2003).
4. C. X. Shang, M. Bououdina, and Y. Song, *Int. J. Hydrogen Energy*, **29**: 73 (2004).
5. A. Bassetti, E. Bonetti, and L. Pasquini, *J. Eur. Phys. B*, **43**: 19 (2005).
6. N. Hanada, T. Ichikawa, and H. Fujii, *J. Alloys Compd.*, **404–406**: 716 (2005).
7. E. David, *J. Achiev. Mat. Manufact. Eng.*, **20**: 87 (2007).
8. V. D. Dobrovolsky, O. G. Ershova, Yu. M. Solonin, O. Y. Khyzhun, and V. Paul-Boncour, *J. Alloys Compd.*, **465**: 177 (2008).
9. M. Polanski and J. Bystrzycki, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**: 7692 (2009).
10. D. M. Liu, C. H. Fang, and Q. A. Zhang, *J. Alloys Compd.*, **485**: 391 (2009).
11. S. T. Sabitu, G. Gallo, and A. J. Goudy, *J. Alloys Compd.*, **499**: 35 (2010).
12. J. Mao, Z. Guo, and X. Yu, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**: 4569 (2010).
13. M. Tian and C. Shang, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **86**: 69 (2011).
14. R. Rohit, P. T. Anand, and M. A. Shaz, *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**: 2778 (2013).
15. J.-L. Bobet, E. Akiba, and B. Darriet, *Int. J. Hydrogen Energy*, **26**: 493 (2001).
16. H. Imamura, M. Kusuhara, and S. Minami, *Acta Mater.*, **51**: 6407 (2003).
17. C. X. Shang and Z. X. Guo, *J. Power Sources*, **129**: 73 (2004).
18. S. N. Klyamkin, B. P. Tarasov, and E. L. Straz, *Int. Sci. J. Alternat. Energy Ecol.*, **1**, 21:27 (2005).
19. T. Spassov, V. Rangelova, and P. Solsona, *J. Alloys Compd.*, **398**: 139 (2005).
20. P. Delchev, P. Solsona, and B. Drenchev, *J. Alloys Compd.*, **388**: 98 (2005).
21. A. Ming, *Mater. Sci. Eng. B*, **117**: 37 (2005).
22. A. Montone, J. Grbovič, and A. Bassetti, *Int. J. Hydrogen Energy*, **31**: 2088 (2006).
23. Z. G. Huang, Z. P. Guo, and A. Calka, *J. Alloys Compd.*, **427**: 94 (2007).
24. M. A. Lillo-Rydenas, Z. X. Guo, and K. F. Aguey-Zinsou, *J. Carbon*, **46**: 126 (2008).
25. O. G. Ershova, V. D. Dobrovolsky, Yu. M. Solonin, O. Y. Khyzhun, and A. Yu. Koval, *J. Alloys Compd.*, **464**: 212 (2008).
26. O. G. Ershova, V. D. Dobrovolsky, and Yu. M. Solonin, *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems* (Ed. NATO Science for Peace and Security Programme) (Springer: 2008), p. 429.
27. O. G. Ershova, V. D. Dobrovolsky, and Yu. M. Solonin, *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems* (Ed. NATO Science for Peace and Security Programme) (Springer: 2008), p. 467.
28. S.-N. Kwon, S.-H. Baek, and R. D. Mumm, *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**: 4586 (2008).
29. O. G. Ershova, V. D. Dobrovolsky, Yu. M. Solonin, O. Y. Khyzhun, and A. Yu. Koval, *Mater. Chem. Phys.*, **162**: 408 (2015).
30. K. Bambhaniya, G. Grewal, and V. Shrinet, *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**: 3671 (2012).
31. О. Г. Єршова, В. Д. Добровольський, Ю. М. Солонін, *Фіз. хім. тверд. тіла*, **14**, № 1: 101 (2013).
32. M. Bououdina, and Z. X. Guo, *J. Alloys Compd.*, **336**: 222 (2002).
33. M. Tanniru, D. K. Slattery, and F. Ebrahimi, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**: 3555 (2010).
34. M. Tanniru, D. K. Slattery, and F. Ebrahimi, *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**: 639 (2011).

35. C. Zhou, Z. Z. Fang, and J. Lu, *J. Phys. Chem. C*, **118**: 11526 (2014).
36. S. Bouaricha, L. P. Dodelet, and D. Guay, *J. Alloys Compd.*, **297**: 282 (2000).
37. J. F. Stampfer, C. E. Holley, and J. F. Suttle, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**: 3504 (1960).
38. О. Г. Єршова, В. Д. Добровольський, О. Ю. Хіжун, *Фіз. хім. тверд. тіла*, **12**, № 4: 1044 (2011).
39. В. Д. Добровольський, О. Г. Єршова, Ю. М. Солонін, *Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях*, **1**: 136 (2013).
40. О. Г. Єршова, В. Д. Добровольський, Ю. М. Солонін, О. Ю. Коваль, *Металлофиз. новейшие технол.*, **39**, 11: 1557 (2017).
41. О. Г. Єршова, В. Д. Добровольський, Ю. М. Солонін, *Відновлювана енергетика*, **2**: 26 (2017).
42. О. Г. Єршова, В. Д. Добровольський, Ю. М. Солонін, О. Ю. Коваль, *Відновлювана енергетика*, **1**: 23 (2019).
43. Claudia Zlotea, Jun Lub, and Yvonne Andersson, *J. Alloys Compd.*, **426**: 357 (2006).
44. Claudia Zlotea, *Acta Mater.*, **56**: 2421 (2008).
45. Tai Yanga, Qiang Lia, Ning Liua, Chunyong Lianga, Fuxing Yina, and Yanghuan Zhanga, *J. Power Sources*, **378**: 636 (2018).
46. Xiaoying Shi, Jianxin Zou, Chuan Liu, Lifang Cheng, Dejiang Li, Xiaoqin Zeng, and Wenjiang Ding, *Int. J. of Hydrogen Energy*, **39**: 8303 (2014).
47. C. Zlotea, M. Sahlberg, P. Moretto, and Y. Andersson, *J. Alloys Compd.*, **489**: 375 (2010).
48. Z. Li, X. Liu, L. Jiang, and S. Wang, *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**: 1869 (2007).
49. S. L. Röntzsch and B. Kieback, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**: 7749 (2009).
50. Q. A. Zhang, L. X. Zhang, and Q. Q. Wang, *J. Alloys Compd.*, **551**: 376 (2013).
51. O. G. Ershova, V. D. Dobrovolsky, and Yu. M. Solonin, *J. Mater. Sci.*, **51**, No. 4: 457 (2016).
52. V. D. Dobrovolsky, O. G. Ershova, Yu. M. Solonin, and O. Y. Khyzhun, *Powder Metallurgy Metal Ceramics*, **55**, No. 7: 477 (2016).
53. О. Г. Єршова, В. Д. Добровольський, Ю. М. Солонін, О. Ю. Коваль, *Фіз. хім. тверд. тіла*, **16**, № 3 : 576 (2015).
54. О. Г. Єршова, В. Д. Добровольський, Ю. М. Солонін, О. Ю. Коваль, *Відновлювана енергетика*, **3**: 5 (2015).
55. О. Г. Єршова, В. Д. Добровольський, Ю. М. Солонін, *Матеріали XVIII Міжнародної науково-практичної конференції «Відновлювана енергетика та енергоефективність у XXI столітті» (27–29 вересня, 2017) (Київ: 2017), с. 173.*

REFERENCES

1. W. Oelerich, T. Klassen, and R. Borman, *J. Alloys Compd.*, **315**: 237 (2001).
2. Z. Degouche, J. Goyette, and T. K. Bose, *Int. J. Hydrogen Energy*, **28**: 983 (2003).
3. J. Huot, J. F. Pelletier, and L. B. Lurio, *J. Alloys Compd.*, **348**: 319 (2003).
4. C. X. Shang, M. Bououdina, and Y. Song, *Int. J. Hydrogen Energy*, **29**: 73 (2004).
5. A. Bassetti, E. Bonetti, and L. Pasquini, *J. Eur. Phys. B*, **43**: 19 (2005).

6. N. Hanada, T. Ichikawa, and H. Fujii, *J. Alloys Compd.*, **404–406**: 716 (2005).
7. E. David, *J. Achiev. Mat. Manufact. Eng.*, **20**: 87 (2007).
8. V. D. Dobrovolsky, O. G. Ershova, Yu. M. Solonin, O. Y. Khyzhun, and V. Paul-Boncour, *J. Alloys Compd.*, **465**: 177 (2008).
9. M. Polanski and J. Bystrzycki, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**: 7692 (2009).
10. D. M. Liu, C. H. Fang, and Q. A. Zhang, *J. Alloys Compd.*, **485**: 391 (2009).
11. S. T. Sabitu, G. Gallo, and A. J. Goudy, *J. Alloys Compd.*, **499**: 35 (2010).
12. J. Mao, Z. Guo, and X. Yu, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**: 4569 (2010).
13. M. Tian and C. Shang, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **86**: 69 (2011).
14. R. Rohit, P. T. Anand, and M. A. Shaz, *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**: 2778 (2013).
15. J. J.-L. Bobet, E. Akiba, and B. Darriet, *Int. J. Hydrogen Energy*, **26**: 493 (2001).
16. H. Imamura, M. Kusuhabara, and S. Minami, *Acta Mater.*, **51**: 6407 (2003).
17. C. X. Shang and Z. X. Guo, *J. Power Sources*, **129**: 73 (2004).
18. S. N. Klyamkin, B. P. Tarasov, and E. L. Straz, *Int. Sci. J. Alternat. Energy Ecol.*, **1**, 21:27 (2005).
19. T. Spassov, V. Rangelova, and P. Solsona, *J. Alloys Compd.*, **398**: 139 (2005).
20. P. Delchev, P. Solsona, and B. Drenchev, *J. Alloys Compd.*, **388**: 98 (2005).
21. A. Ming, *Mater. Sci. Eng. B*, **117**: 37 (2005).
22. A. Montone, J. Grbovič, and A. Bassetti, *Int. J. Hydrogen Energy*, **31**: 2088 (2006).
23. Z. G. Huang, Z. P. Guo, and A. Calka, *J. Alloys Compd.*, **427**: 94 (2007).
24. M. A. Lillo-Rydenas, Z. X. Guo, and K. F. Aguey-Zinsou, *J. Carbon*, **46**: 126 (2008).
25. O. G. Ershova, V. D. Dobrovolsky, Yu. M. Solonin, O. Y. Khyzhun, and A. Yu. Koval, *J. Alloys Compd.*, **464**: 212 (2008).
26. O. G. Ershova, V. D. Dobrovolsky, and Yu. M. Solonin, *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems* (Ed. NATO Science for Peace and Security Programme) (Springer: 2008), p. 429.
27. O. G. Ershova, V. D. Dobrovolsky, and Yu. M. Solonin, *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems* (Ed. NATO Science for Peace and Security Programme) (Springer: 2008), p. 467.
28. S.-N. Kwon, S.-H. Baek, and R. D. Mumm, *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**: 4586 (2008).
29. O. G. Ershova, V. D. Dobrovolsky, Yu. M. Solonin, O. Y. Khyzhun, and A. Yu. Koval, *Mater. Chem. Phys.*, **162**: 408 (2015).
30. K. Bambhaniya, G. Grewal, and V. Shrinet, *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**: 3671 (2012).
31. O. G. Ershova, V. D. Dobrovolsky, and Yu. M. Solonin, *Fiz. Khim. Tverd. Tila*, **14**, No. 1: 101 (2013) (in Ukrainian).
32. M. Bououdina, and Z. X. Guo, *J. Alloys Compd.*, **336**: 222 (2002).
33. M. Tanniru, D. K. Slattery, and F. Ebrahimi, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**: 3555 (2010).
34. M. Tanniru, D. K. Slattery, and F. Ebrahimi, *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**: 639 (2011).
35. C. Zhou, Z. Z. Fang, and J. Lu, *J. Phys. Chem. C*, **118**: 11526 (2014).
36. S. Bouaricha, L. P. Dodelet, and D. Guay, *J. Alloys Compd.*, **297**: 282 (2000).
37. J. F. Stampfer, C. E. Holley, and J. F. Suttle, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**: 3504

- (1960).
38. O. Ershova, V. Dobrovolsky, and O. Khyzhun, *Fiz. Khim. Tverd. Tila*, **12**, No. 4: 1044 (2011) (in Ukrainian).
 39. V. D. Dobrovolsky, O. G. Ershova, and Yu. M. Solonin, *Voden' v Alternatyvniy Energetytsi ta Novitnikh Tekhnologiyakh* [Hydrogen in the Alternative Power Industry and Novel Technologies], **1**: 136 (2013) (in Ukrainian).
 40. O. G. Ershova, V. D. Dobrovolsky, Yu. M. Solonin, and O. Yu. Koval, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 11: 1557 (2017) (in Ukrainian).
 41. O. G. Ershova, V. D. Dobrovolsky, and Yu. M. Solonin, *Vidnovlyuvana Energetika*, **2**: 26 (2017) (in Ukrainian).
 42. O. G. Ershova, V. D. Dobrovolsky, Yu. M. Solonin, and A. Yu. Koval, *Vidnovlyuvana Energetika*, **1**: 23 (2019) (in Ukrainian).
 43. Claudia Zlotea, Jun Lub, and Yvonne Andersson, *J. Alloys Compd.*, **426**: 357 (2006).
 44. Claudia Zlotea, *Acta Mater.*, **56**: 2421 (2008).
 45. Tai Yang, Qiang Li, Ning Liu, Chunyong Liang, Fuxing Yin, and Yanghuan Zhang, *J. Power Sources*, **378**: 636 (2018).
 46. Xiaoying Shi, Jianxin Zou, Chuan Liu, Lifang Cheng, Dejiang Li, Xiaoqin Zeng, and Wenjiang Ding, *Int. J. of Hydrogen Energy*, **39**: 8303 (2014).
 47. C. Zlotea, M. Sahlberg, P. Moretto, and Y. Andersson, *J. Alloys Compd.*, **489**: 375 (2010).
 48. Z. Li, X. Liu, L. Jiang, and S. Wang, *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**: 1869 (2007).
 49. S. L. Röntzsch and B. Kieback, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**: 7749 (2009).
 50. Q. A. Zhang, L.X. Zhang, and Q. Q. Wang, *J. Alloys Compd.*, **551**: 376 (2013).
 51. O. G. Ershova, V. D. Dobrovolsky, and Yu. M. Solonin, *J. Mater. Sci.*, **51**, No. 4: 457 (2016).
 52. V. D. Dobrovolsky, O. G. Ershova, Yu. M. Solonin, and O. Y. Khyzhun, *Powder Metallurgy Metal Ceramics*, **55**, No. 7: 477 (2016).
 53. O. G. Ershova, V. D. Dobrovolsky, Yu. M. Solonin, and A. Yu. Koval, *Fiz. Khim. Tverd. Tila*, **16**, No. 3: 576 (2015) (in Ukrainian).
 54. O. G. Ershova, V. D. Dobrovolsky, Yu. M. Solonin, and A. Yu. Koval, *Vidnovlyuvana Energetyka*, **3**: 5 (2015) (in Ukrainian).
 55. O. G. Ershova, V. D. Dobrovolsky, and Yu. M. Solonin, *Proc. of XVIII International Scientific and Practical Conference 'Renewable Energy and Energy Efficiency in the XXI Century' (25–27 Sep., 2017)* (Kyiv: 2017), p. 173 (in Ukrainian).