

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ  
ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ (ЧЕРНОГОЛОВКА)

УДК 541.44+546.11+546.46+669.018.7

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МИКРОСТРУКТУРА СОРБИРУЮЩИХ ВОДОРОД  
КОМПОЗИТОВ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СПЛАВА Mg–Ni  
С ГРАФЕНОПОДОБНЫМ МАТЕРИАЛОМ

© 2020 г. П. В. Фурсиков<sup>a,\*</sup>, А. М. Слепцова<sup>a,b</sup>, С. А. Можжухин<sup>a</sup>, А. А. Арбузов<sup>a</sup>, В. Н. Фокин<sup>a</sup>,  
Э. Э. Фокина<sup>a</sup>, И. И. Ходос<sup>c</sup>, Б. П. Тарасов<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Черноголовка, Россия

<sup>b</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

<sup>c</sup>Российская академия наук, Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов,  
Черноголовка, Россия

\* e-mail: [fpv@icp.ac.ru](mailto:fpv@icp.ac.ru)

Поступила в редакцию 17.07.2019 г.

После доработки 17.07.2019 г.

Принята к публикации 17.09.2019 г.

Порошковые композиты прогидрированного эвтектического сплава Mg–Ni с 10 мас. % графеноподобного материала (ГПМ) сформированы механохимическим методом под давлением водорода 30 атм. Исследовано влияние добавок ГПМ, а также 10 циклов десорбции при 350°C и 1 атм и сорбции при 300°C и 10 атм водорода на фазовый состав и микроструктуру композитов. Показано, что композиты, полученные механохимическим методом (hbm-композиты) и подвергнутые циклам десорбции–сорбции водорода (dh-композиты), содержат кристаллические фазы:  $\alpha$ -MgH<sub>2</sub> со структурой типа рутила, гидрид Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> с разупорядоченной кубической структурой (pseudo-ht-Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>) и твердый раствор водорода Mg<sub>2</sub>NiH<sub>≤0.3</sub>. Установлено, что в hbm-композитах с добавками ГПМ содержание фазы pseudo-ht-Mg<sub>2</sub>Ni выше, чем в композитах без углеродных добавок; в композитах частицы Mg<sub>2</sub>Ni(H) и Mg(H) имеют общую границу, и циклирование не влияет на данные особенности микроструктуры; наличие ГПМ способствует сохранению малых размеров частиц обеих фаз при циклировании.

**Ключевые слова:** хранение водорода, магний, никель, эвтектический сплав, композит, графеноподобный материал

**DOI:** 10.31857/S0044453720050076

Известно, что одно из наиболее перспективных соединений для обратимого хранения водорода в связанном состоянии – дигидрид магния MgH<sub>2</sub>, так как среди гидридов металлов он имеет одно из самых больших значений содержания водорода – около 7.6 мас. % [1]. Это важно для создания компактных и безопасных аккумуляторов и генераторов водорода, которые могут быть использованы для питания водород-воздушных топливных элементов [2]. Однако у системы магний–водород имеются недостатки: высокая энтропия образования MgH<sub>2</sub> и низкая скорость выделения водорода из гидрида и поглощения водорода металлом [3]. Второй из них объясняется как медленной диффузией водорода в фазе дигидрида магния, так и высоким значением энергетического барьера (~1 эВ) для реакции расщепления молекулы водорода на поверхности металла [4].

Для преодоления указанных недостатков в настоящее время в мире предлагается множество

подходов [5–17] к получению новых водород-аккумулирующих композитных материалов на основе магния, где магниевые частицы имеют субмикронные или наноразмеры и изолированы друг от друга [14], а на их поверхности присутствуют различные каталитические добавки для снижения энергетического барьера реакции расщепления молекулы H<sub>2</sub>. Как разновидность данных подходов нами ранее были разработаны и исследованы наноструктурированные магниевые сплавы и композиты магния [4, 18], в которых каталитическими добавками служили 3d-переходные и редкоземельные металлы [19]. Данные металлы могут либо присутствовать в виде компонентов магниевых сплавов [18], либо вводиться в состав композиционных материалов на основе магния в виде различных соединений, например, оксидов [4], или в виде нанесенных на поверхность углеродного материала с графеноподобной структурой металлических наночастиц [20], на-

пример, никеля [15–17]. Такой углеродный материал, благодаря своей высокой удельной поверхности, протяженной 2D-структуре и хорошей теплопроводности, является не только эффективным носителем частиц катализатора, но и служит тем самым компонентом, который, как отмечено выше, обеспечивает “изолированность” магневых частиц, предотвращая их спекание в ходе сорбции и десорбции водорода и увеличивая скорость этих процессов.

Представляет интерес использовать метод получения магневых порошковых водородсорбирующих композитов, альтернативный примененному в работах [15–17]. Он заключается во введении добавок углеродного материала с графеноподобной структурой в магниевый сплав двойной эвтектики Mg–Ni, имеющий состав близкий к  $Mg_{89}Ni_{11}$  и содержащий, наряду с фазой магния, гидридообразующую интерметаллическую фазу  $Mg_2Ni$ . Как было показано в нашей работе [18], данный сплав, дополнительно модифицированный методом равноканального углового прессования (РКУП) с целью уменьшения размеров зерен магниевой фазы, обладает перспективными водородсорбционными свойствами. Для объяснения влияния никельсодержащих фаз и углеродных компонентов данных порошковых композитов на их водородсорбционные свойства необходимо детальное изучение микроструктуры композитов, пространственного распределения в них гидридообразующих фаз, а также эволюции этих характеристик в ходе сорбции и десорбции водорода. Данная работа посвящена исследованию фазового состава и особенностей микроструктуры композитов на основе эвтектического сплава Mg–Ni с добавками углеродного материала графеноподобной структуры, полученных механохимическим синтезом в атмосфере водорода.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными компонентами для получения композитов служили модифицированный методом РКУП сплав Mg–Ni (процедура выплавки и модификации детально описана в [18]) и углеродный материал с графеноподобной структурой (далее ГПМ), полученный восстановлением оксида графита, с площадью удельной поверхности 600–620 м<sup>2</sup>/г. Методика синтеза и физико-химические характеристики ГПМ подробно описаны в [15].

Микроструктура и фазовый состав сплава Mg–Ni были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (РФА), а также сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа (СЭМ-РСМА). Исследования металлографических шлифов сплава проводились на сканирующем автоэмиссионном электронном микроскопе Zeiss LEO SUPRA 35.

Согласно результатам СЭМ-РСМА и РФА, сплав преимущественно имеет высокодисперсную эвтектическую микроструктуру и содержит только две кристаллические фазы: Mg и  $Mg_2Ni$ . Содержание Mg в сплаве равно  $85.4 \pm 1.4$  ат. %, что близко к эвтектической точке на фазовой диаграмме системы Mg–Ni (88.7 ат. %) [21]. Данный сплав Mg–Ni может поглощать 5.55 мас. % водорода с образованием гидридов  $MgH_2$  и  $Mg_2NiH_4$ , причем 3.65 мас. % водорода приходится на первую фазу.

Для приготовления композитов сплав предварительно измельчался в стружку в аргоновом боксе. Порошковые водородсодержащие композиты формировались механохимической обработкой смеси стружки сплава и ГПМ, взятых в массовом отношении ГПМ/сплав = 1/9, в планетарной шаровой мельнице Fritsch “Пульверизетте-6” при 400 об/мин и давлении водорода в размольном стакане 30 атм. Время помола составляло 10 ч, отношение массы мелющих стальных шаров к массе материала ~50 : 1.

Синтезированные порошковые композиты подвергались 7–10 циклам десорбции–сорбции водорода, проводимым на лабораторной установке типа Сивертса в интервале температур 290–360°C. Сорбция проводилась при 10 атм  $H_2$  в течение 30 мин, десорбция – при 1 атм  $H_2$  в течение 30 мин. Для каждого образца последним был процесс сорбции водорода. По окончании измерений печь выключалась, и автоклав с образцом остывал до комнатной температуры в течение ~3 ч под давлением водорода в системе 10 атм. Образцы для краткости обозначены следующим образом: hbm-M-N-C – композит сплав+ГПМ, непосредственно полученный в ходе механохимического синтеза; hbm-M-N – его аналог без добавки ГПМ; dh-M-N-C и dh-M-N – соответствующие образцы после циклов десорбции–сорбции водорода.

Фазовый состав композитов исследовался методом РФА на порошковых дифрактометрах ДРОН-УМ2 и ARL X’TRA при комнатной температуре ( $CuK_{\alpha}$ -излучение,  $2\theta = 20–80^\circ$ ). Поскольку порошковые рентгенограммы композитов характеризуются высоким уровнем фона, в особенности в области малых углов дифракции, и низким отношением сигнал/шум, то для удобства визуального восприятия и детального анализа рентгенограмм дифракционные пики на них аппроксимировались наборами функций типа pseudo-Voigt2 с соответствующим вычетом фона. Для аппроксимации использовались программные продукты “PowderCell” и “СМРР”. При анализе уширения пиков применялось соотношение Шеррера с учетом поправки на приборный вклад, который определялся по рентгенограмме отожженного корунда ( $Al_2O_3$ ).

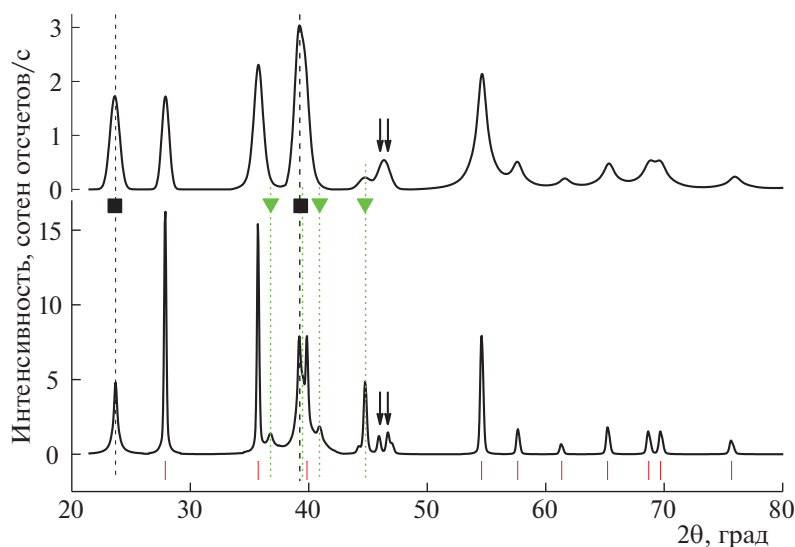


Рис. 1. Дифрактограммы композитов hbm-M-N (вверху) и dh-M-N (внизу).

Микроструктура и морфология частиц композитов исследовались методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и электронной микродифракции (ЭМД) с использованием электронного микроскопа JEOL JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ. При исследовании учитывалось происходящее под действием электронного пучка разложение (радиолиз) гидридных фаз в образцах.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### Фазовый состав композитов

На рис. 1 и 2 представлены дифрактограммы композитов, непосредственно полученных в ходе механохимического синтеза, и их dh-аналогов. Следует отметить, что на всех рентгенограммах отсутствуют пики, указывающие на наличие в образцах кристаллической фазы непрогидрированного магния. Соответственно во всех образцах присутствует кристаллическая фаза  $\alpha$ - $\text{MgH}_2$  со структурным типом рутила. Поэтому для удобства анализа результатов на рис. 1 и 2 внизу представлены вертикальные штрихи, отвечающие положениям брегговских рефлексов данной фазы, относительная интенсивность которых превосходит значение 0.05.

Кристаллической фазы  $\gamma$ - $\text{MgH}_2$ , имеющей структурный тип  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ , не обнаружено нигде, даже в образцах непосредственно после помола. Поскольку эта фаза метастабильна при нормальных условиях, то ее отсутствие вполне естественно в dh-композитах. Наличие  $\gamma$ - $\text{MgH}_2$  было отмечено во многих образцах гидроксида магния, полученных при механохимическом помоле в шаровой мельнице в схожих условиях, в том чис-

ле и с углеродными добавками [15]. По-видимому, фаза  $\gamma$ - $\text{MgH}_2$  в образцах hbm-M-N и hbm-M-N-C рентгеноаморфна.

На дифрактограммах композитов также отсутствуют признаки, указывающие на наличие в образцах кристаллической фазы никеля. Ее присутствие в dh-композитах могло бы свидетельствовать о частичном гидрогенолизе фазы  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  в циклах десорбции–сорбции водорода или об окислении магния в сплаве примесями кислорода. Отметим, что число таких циклов в данной работе было сравнительно небольшим, и отсутствие на дифрактограммах пиков никеля еще не свидетельствует о том, что образования какого-то количества его кристаллической фазы, а также рентгеноаморфной, не происходит вовсе. Здесь следует заметить, что ряд авторов (см., например, [22]) каталитические свойства  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  связывают с наличием на его поверхности частиц никеля, образующихся на начальном этапе взаимодействия интерметаллида с водородом и/или при окислении  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  следами кислорода в размоленном состоянии.

Другие общие для обеих дифрактограмм характерные признаки на каждом из рис. 1 и 2, помимо нижних штрихов, отмечены также пунктирными линиями. Некоторые из таких признаков на верхних дифрактограммах проявлены слабо и не могут быть уверенно различимы вследствие большой ширины пиков, их перекрывания и малого отношения сигнал/шум. В этом случае пересечения пунктирных линий с верхней рентгенограммой не производится.

Еще одна общая важная особенность всех дифрактограмм композитов — наличие весьма интенсивных пиков при углах дифракции  $\sim 23.5^\circ$  и

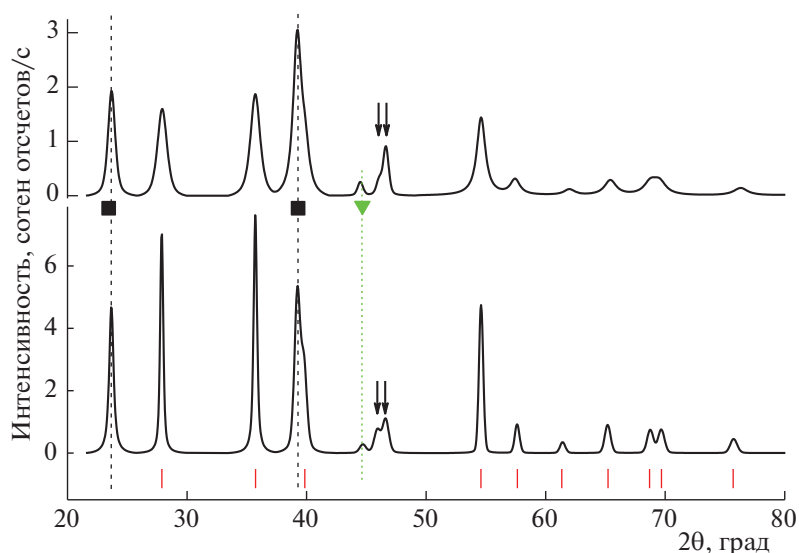


Рис. 2. Дифрактограммы композитов hbm-M-N-C (вверху) и dh-M-N-C (внизу).

39°. Второй из них расположен довольно близко от отстоящего чуть дальше к 40° пику (200)  $\alpha$ - $MgH_2$ , поэтому в тех случаях, когда пики сильно уширены, как, например, в образцах hbm-M-N и hbm-M-N-C, они сильно перекрываются, давая очень широкий асимметричный пик немного левее 40°. Эти два пика, отмеченные на рис. 1 и 2 знаком черного квадрата, принадлежат второй кристаллической гидридной фазе, имеющейся в образцах, и довольно хорошо соответствуют по своему положению наиболее интенсивным рефлексам (111) и (220) фазы  $Mg_2NiH_4$  с высокотемпературной кубической модификацией (п.г.  $Fm-3m$ , № 225) со структурой антифлюорита, обозначаемой далее как ht- $Mg_2NiH_4$ , которая, как известно, переходит в низкотемпературную моноклинную модификацию в диапазоне температур 210–245°C [23].

Присутствие псевдовысокотемпературной фазы  $Mg_2NiH_4$  в образцах, дифрактограммы которых регистрировались при комнатной температуре, можно объяснить тем, что получение истинной низкотемпературной кристаллической фазы  $Mg_2NiH_4$  с моноклинной структурой (lt- $Mg_2NiH_4$ ), как неоднократно упоминалось в литературе (см., например, [24, 25]), сопряжено с большими экспериментальными затруднениями, вызванными в том числе и тем, что фазовый переход ht- $Mg_2NiH_4$  в lt- $Mg_2NiH_4$  проходит в диапазоне температур 210–245°C [23] весьма медленно. В нашем же случае как hbm-композиты, так и их dh-аналоги имеют одну важную общую характеристику процедуры их получения, что уже было подчеркнуто выше в экспериментальной части. Так, по завершении помола в мельнице локальный разогрев частиц композита, вызванный механическими ударами шаров, может достаточно

быстро уменьшаться вследствие отвода тепла через стенки размольного стакана, когда вращение прекращается и стакан контактирует с внешней средой. Также и автоклав, в котором образцы подвергались dh-циклированию, по окончании процедуры измерений остывал после выключения нагревателя, по-видимому, достаточно быстро для того, чтобы в полученных композитах высокотемпературная фаза ht- $Mg_2NiH_4$  могла оказаться “замороженной”.

Однако на дифрактограммах композитов есть признаки, заставляющие сомневаться в присутствии истинной кубической фазы ht- $Mg_2NiH_4$  в образцах. Во-первых, теоретическая дифрактограмма (построенная для такой фазы с учетом параметра элементарной ячейки и дробных координат атомов в ней) показывает, что правее 46° должен иметься интенсивный одиночный рефлекс (311). На экспериментальных дифрактограммах в указанном месте пика, отвечающего такому рефлексу, нет. На его месте находятся два пика небольшой интенсивности, отмеченные на рис. 1 и 2 стрелками, лучше всего различимые на дифрактограмме образца dh-M-N и перекрывающиеся, в той или иной степени, с остальными. Далее, профиль самого левого пика при 23.5° выглядит необычно. Лучше всего это заметно на дифрактограмме образца dh-M-N: пик узкий, но сильно уширен у своего основания. Также по совокупности признаков мы не можем утверждать и о присутствии в образцах истинной низкотемпературной фазы lt- $Mg_2NiH_4$ : в противном случае в районе 23–24° должна быть пара хорошо разделенных интенсивных пиков. Данное затруднение разрешается, если принять во внимание результаты работы [26], где отмечена подобная особенность на

дифрактограммах образцов гидридов  $Mg_2NiH_4$ , полученных в ходе процедуры, схожей с используемой в настоящей работе. Авторы описывают такую фазу как псевдовысокотемпературный гидрид  $Mg_2NiH_4$  с разупорядоченной кубической структурой (далее – “pseudo-ht- $Mg_2NiH_4$ ”).

Еще одна общая характеристика дифрактограмм композитов – присутствие на них пиков, отвечающих гексагональной фазе (п.г. № 180) твердого раствора  $Mg_2NiH_{\leq 0.3}$ . На рис. 1 и 2 эти пики помечены треугольниками. Присутствие фазы твердого раствора наиболее заметно в образце dh-M-N (рис. 2). Поэтому на данном рисунке штриховой линией в районе углов дифракции  $38-40^\circ$  дополнительно обозначено угловое положение рефлекса (200) этой фазы, который лежит весьма близко к также находящимся в указанном диапазоне рефлексам (200) и (220) фаз  $\alpha-MgH_2$  и pseudo-ht- $Mg_2NiH_4$  соответственно.

Для объяснения различий в фазовом составе композитов и выяснения роли добавок ГПМ необходимо учитывать поведение фазы  $Mg_2Ni$  в процессах сорбции–десорбции водорода при тех условиях их проведения, которые использовались в настоящей работе. В литературе часто сообщается (см., например, [27], и относящиеся к системе “ $Mg_2Ni-H_2$ ” ссылки в работе [3]) о том, что взаимодействие  $Mg_2Ni$  с водородом протекает медленно (это связано с тем, что  $Mg_2NiH_4$  является комплексным гидридом) и процесс гидрирования интерметаллида сопровождается существенной перестройкой кристаллической структуры его металлической подрешетки [3]. По-видимому, вследствие этого, наряду с более часто упоминаемым значением равновесного давления для плато на изотерме сорбции  $P_{равн} = 3.1-3.4$  атм при  $300^\circ C$  для системы  $Mg_2Ni-H_2$  [3, 27] в литературе встречаются сообщения о существенно более высоких значениях  $P_{равн}$ . Так, например, авторы [28] приводят экспериментальные данные, из которых следует, что при той же температуре значение  $P_{равн}$  не ниже, чем 10 атм.

Учитывая данное обстоятельство, можно объяснить первое существенное различие в дифрактограммах композитов (рис. 1 и 2). Так, при сравнении образцов, полученных непосредственно после помола, и тех, которые подвергались dh-циклированию, видно, что во вторых содержание фазы pseudo-ht- $Mg_2NiH_4$  заметно меньше, а соответственно фазы  $Mg_2NiH_{\leq 0.3}$  заметно больше, чем в первых. Причина этого, по-видимому, в различии давления водорода в размоленном стакане (30 атм) и в установке Сивертса, в которой произошло dh-циклирование (температура не ниже  $300^\circ C$  и давление, не превышающее 10 атм), а также в более длительном времени помола (10 ч) в сравнении с 20–30 мин для полцикла сорбции в

установке Сивертса. Таким образом, в условиях проведения циклов сорбция–десорбция водорода фаза  $Mg_2Ni$ , которая содержится в композитах, не гидрируется полностью. Схожие сведения о наличии в системе ( $Mg + Mg_2Ni$ )–водород заметного количества непрогидрированной фазы  $Mg_2Ni$  при 20 атм  $H_2$  и  $380^\circ C$  сообщают авторы [29], проводившие исследования фазового состава методом рентгеновской дифракции *in situ*. В нашем случае автоклав с образцом остывал с  $300^\circ C$  до комнатной температуры довольно быстро, и при этом не все количество фазы  $Mg_2Ni$  успевало превратиться в гидрид.

Еще одно отличие в дифрактограммах композитов – пики dh-образцов существенно уже пиков hbm-образцов. Это свидетельствует о том, что dh-циклирование вызывает рост размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) в кристаллической решетке фаз гидридов. Однако данный рост заметно меньше в композитах, содержащих ГПМ. Так, анализ уширения профилей дифракционных пиков показал, что, например, в dh-образцах размер ОКР фазы  $\alpha-MgH_2$  в направлении (110) увеличивается до  $>100$  и до  $66 \pm 8$  нм по сравнению с  $15 \pm 2$  и  $12 \pm 2$  нм в hbm-образцах без и с добавками ГПМ соответственно.

Также, сравнительный анализ дифрактограмм композитов, особенно dh-M-N-C (ср. нижние дифрактограммы на рис. 1 и 2), однозначно свидетельствует в пользу еще одного эффекта введения углеродных добавок: в образцах, содержащих ГПМ, заметно выше относительная интегральная интенсивность пиков, отвечающих фазе pseudo-ht- $Mg_2NiH_4$ . Таким образом, наличие ГПМ в композитах благоприятствует более полному превращению фазы  $Mg_2Ni$  в гидрид при водородожижении образцов.

#### Микроструктура композитов

Данные электронной микродифракции (рис. 3, справа), полученные с участка образцов композитов, имеющего площадь поперечного сечения  $\sim 1$   $\mu m^2$ , указывают на совместное присутствие на таком малом участке фаз  $MgH_2$  и  $Mg_2NiH_4$ . Вследствие малых размеров частиц и низкой степени кристалличности образующихся при радиоллизе образца новых фаз и продуктов их взаимодействия с газами в камере микроскопа соответствующая им дифракционная картина будет весьма диффузна. Это не позволяет четко выделить на электронограмме их признаки, за исключением ГЦК-фазы  $MgO$ , первые два основных кольца которой отмечены пунктирными дугами на рис. 3 (справа). На микрофотографиях ПЭМ образца (рис. 3, слева) видны два визуально различных типа областей, находящихся в непосредственном контакте: один, таким образом, соот-

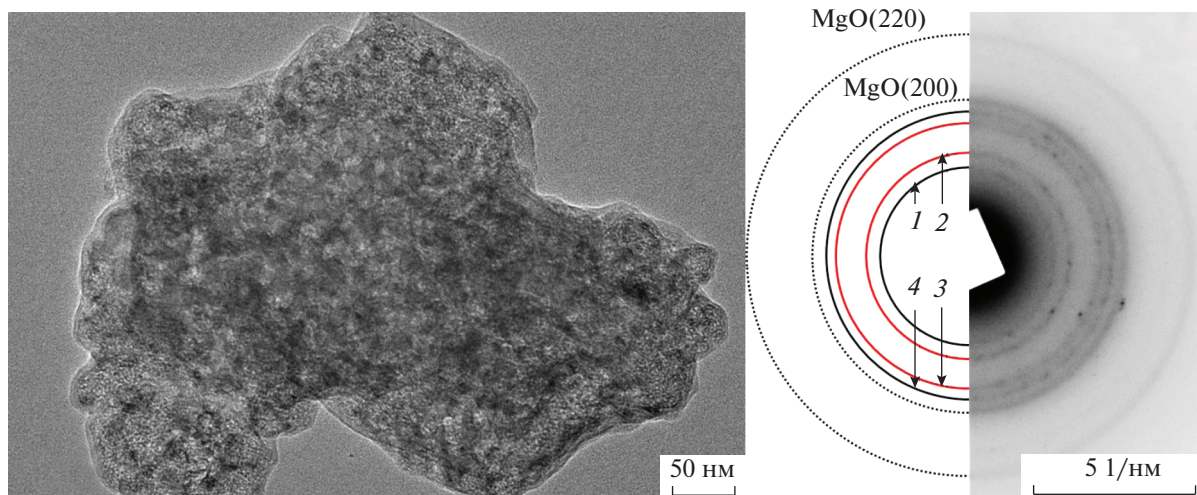


Рис. 3. Изображение ПЭМ (слева) и электронная микродифрактограмма (справа) образца hbm-M-N. Цифрами 1–4 обозначены дифракционные кольца, соответствующие первым четырем пикам на верхней рентгенограмме на рис. 1.

ветствует фазе гидрида интерметаллида, другой – фазам гидрида магния и оксида магния. Исследования ПЭМ для dh-образцов композитов показывают, что данная топологическая особенность их микроструктуры в целом сохраняется в ходе циклов десорбции и повторной сорбции водорода. Присутствие ГПМ на участках такого масштаба может способствовать тому, что в композитах обеспечивается хорошая теплопроводность и снижается возможность спекания металлических частиц при циклировании.

Учет особенностей микроструктуры композитов сплава Mg–Ni важен при исследовании их водородсорбционных свойств. В литературе имеются представления о механизме положительного влияния фаз различных никельсодержащих интерметаллидов (см., например, [1, 2] для случая  $\text{LaNi}_5$ ) на процессы взаимодействия с водородом фазы магния. Это влияние заключается в том, что такие активные фазы, на поверхности которых имеются каталитические центры, облегчающие диссоциацию молекулы  $\text{H}_2$  на атомы, обеспечивают каналы транспорта атомов H через поверхность раздела активной фазы и фазы магния. При этом более эффективному проявлению каталитических свойств  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  в процессах взаимодействия изучаемых композитов с водородом благоприятствуют установленные топологические особенности (взаимное расположение фаз и элементов) их микроструктуры, а именно, высокое значение площади контакта фаз Mg и  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ .

Таким образом, полное гидрирование интерметаллической фазы  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  в композитах на основе эвтектического сплава Mg–Ni достигается при высокоэнергетическом помоле в мельнице порошка сплава при 30 атм  $\text{H}_2$  в течение нескольких часов.

После дегидрирования синтезированных образцов и насыщения их водородом при 10 атм  $\text{H}_2$  и 300°C, повторения подобной процедуры в течение 10 циклов и последующего остывания до комнатной температуры при 10 атм  $\text{H}_2$  в композитах содержится заметное количество фазы твердого раствора водорода в интерметаллиде  $\text{Mg}_2\text{NiH}_{\leq 0.3}$ . В обоих случаях фаза магния полностью превращается в  $\alpha\text{-MgH}_2$ , а фаза гидрида интерметаллида в наводороженных образцах, находящихся при комнатной температуре, присутствует в виде псевдovoсокотемпературного  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  с разупорядоченной кубической структурой. При этом добавки ГПМ способствуют достижению более полного гидрирования фазы  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  и сохранению наноструктурированного состояния частиц композита в ходе циклирования. Существенно не изменяющиеся в ходе циклирования топологические особенности микроструктуры композитов, в которых совместно находятся в непосредственном контакте частицы магния, интерметаллида и ГПМ, имеющие характерные размеры менее 1 мкм, способствуют улучшению водородсорбционных свойств материалов.

Работа выполнена в рамках Госзадания № 0089-2019-0007 и при поддержке РФФИ (грант № 18-03-01156-а). Исследования методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа выполнены с использованием оборудования Аналитических центров коллективного пользования ИПХФ и ИЦЧ РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В., Яртысь В.А. // Рос. хим. журн. 2006. Т. 50. № 6. С. 34.

2. *Tarasov B.P.* // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2011. V. 36. № 1. P. 1196.
3. *Yartys V.A., Lototsky M.V., Akiba E. et al.* // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. № 15. P. 7809.
4. *Фурсиков П.В., Тарасов Б.П.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2018. № 2. С. 193.
5. *Webb C.J.* // *J. Phys. Chem. Solids*. 2015. V. 84. P. 96.
6. *Zhang J., Zhu Y., Yao L. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 782. P. 796.
7. *Crivello J.-C., Dam B., Denys R.V. et al.* // *Appl. Phys. A*. 2016. V. 122. № 2. P. 97.
8. *Crivello J.-C., Denys R.V., Dornheim M. et al.* // *Appl. Phys. A*. 2016. V. 122. № 2. P. 85.
9. *Zhang J., Zhu Y., Zang X. et al.* // *J. Mater. Chem. A*. 2016. V. 4. № 7. P. 2560.
10. *Wang H., Lin H.J., Cai W.T. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 658. P. 280.
11. *Rusman N.A.A., Dahari M.* // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. № 28. P. 12108.
12. *Yu X., Tang Z., Sun D. et al.* // *Prog. Mater. Sci.* 2017. V. 88. P. 1.
13. *Sun Y., Shen Ch., Lai Q. et al.* // *Energy Storage Mater.* 2018. V. 10. P. 168.
14. *Zhang J., Yan S., Qu H.* // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2018. V. 43. № 3. P. 1545.
15. *Арбузов А.А., Можжухин С.А., Володин А.А. и др.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2016. № 8. С. 1893.
16. *Тарасов Б.П., Арбузов А.А., Можжухин С.А. и др.* // *Журн. структ. химии*. 2018. Т. 59. № 4. С. 867. <https://doi.org/10.26902/JSC20180411>
17. *Tarasov B.P., Arbuзов A.A., Mozhzuhin S.A. et al.* // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. № 55. P. 29212. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.033>
18. *Фурсиков П.В., Борисов Д.Н., Тарасов Б.П.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2011. № 9. С. 1816.
19. *Tarasov B.P., Fursikov P.V., Borisov D.N. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2007. V. 446–447. P. 183.
20. *Клюев М.В., Арбузов А.А., Магдалинова Н.А. и др.* // *Журн. физ. химии*. 2016. Т. 90. № 9. С. 1331. <https://doi.org/10.7868/S0044453716090144>
21. *Nayeb-Hashemi A.A., Clark J.B.* // *Bull. Alloy Phase Diagr.* 1985. V. 6. № 3. P. 238.
22. *Schlapbach L., Shaltiel D., Oelhafen P.* // *Mater. Res. Bull.* 1979. V. 14. № 9. P. 1235.
23. *Hayashi S., Hayamizu K., Yamamoto O.* // *J. Chem. Phys.* 1983. V. 79. № 11. P. 5572.
24. *Blomqvist H., Rönnebro E., Noréus D. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2002. V. 330–332. P. 268.
25. *Blomqvist H., Noréus D.* // *J. Appl. Phys.* 2002. V. 91. № 8. P. 5141.
26. *Noréus D., Olsson L.G.* // *J. Chem. Phys.* 1983. V. 78. № 5. P. 2419.
27. *Reilly J.J., Wiswall, Jr. R.H.* // *Inorg. Chem.* 1968. V. 7. № 11. P. 2254.
28. *Schefer J., Fischer P., Hälg W. et al.* // *J. Less-Common Met.* 1980. V. 74. № 1. P. 65.
29. *Tran X.Q., McDonald S.D., Gu Q.F. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 636. Supp. C. P. 249.