

УДК 546.46'74'1

ГИДРИРОВАНИЕ МАГНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ Mg_2Ni

© 2022 г. В. Н. Фокин¹, *, П. В. Фурсиков¹, Э. Э. Фокина¹, Б. П. Тарасов¹

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук,
пр. Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: fvn@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 20.04.2022 г.

После доработки 05.06.2022 г.

Принята к публикации 06.06.2022 г.

Как один из вероятных путей оптимизации условий гидрирования магния – перспективного материала для систем хранения водорода – исследована возможность взаимодействия с высокочистым водородом под давлением 30–35 атм механической смеси 200-микронных порошков магния с 10–50 мас. % интерметаллического соединения Mg_2Ni при различных температурах (300–390°C) без предварительной активации смеси высокоэнергетической обработкой. Установлено, что при добавке к магнию 20 мас. % Mg_2Ni его гидрирование осуществляется при температуре 370–380°C на 95–96%. Экспериментально показано, что такая смесь при использовании в качестве рабочего вещества в высокотемпературных металлогидридных аккумуляторах водорода многократного действия выделяет при температурах 220–450°C более 6.5 мас. % водорода высокой чистоты для использования в мелкомасштабных и лабораторных работах.

Ключевые слова: магний, интерметаллическое соединение, водород, гидрид, металлогидридный водородный аккумулятор

DOI: 10.31857/S0002337X22110033

ВВЕДЕНИЕ

Гидрид магния MgH_2 вследствие высокого содержания водорода (7.6 мас. %, 120 кг/м³) является перспективным материалом для использования в системах хранения водорода [1–3]. Однако необходимость использования высоких температур для гидрирования магния и разложения его гидроксида создает серьезные проблемы для практического применения MgH_2 в аккумуляторах водорода. Решение этой и других имеющихся проблем актуально и в настоящее время, что подтверждается многочисленными публикациями отечественных и зарубежных ученых и технологов [3–10]. Как правило, большинство работ связано с легированием, катализом, модификацией поверхности, исследованием наноразмерности зерен или частиц магния.

Одним из способов достижения более мягких условий гидрирования магния и устранения других недостатков практического использования его гидроксида является осуществление реакции с водородом в присутствии металлических катализаторов – интерметаллических соединений ($LaNi_5$ [11], $TiFe$ [12, 13], $TiAl$ [12, 13], Ti_2Ni [12], $ZrNi_5$ [14], $TiMn_2$ [12, 15], Al_3Ti [16], Mg_2Ni [17–20] и др.).

В работе [12] систематически исследовано влияние добавок интерметаллидов на основе титана

($TiAl$, Ti_3Al , $TiNi$, $TiFe$, $TiNb$, $TiMn_2$, $TiVMn$) на водородпоглощающие и десорбирующие свойства Mg/MgH_2 при использовании термогравиметрического анализа. Отмечено положительное влияние титансодержащих интерметаллидов на кинетику реакций гидрирования/дегидрирования.

Подобные результаты [15] получены при исследовании бинарного нанокompозита состава $MgH_2 + 10$ мас. % $TiMn_2$, приготовленного высокоэнергетическим помолом в шаровой мельнице при давлении водорода 70 атм за 50 ч. Такой композит в виде таблеток, приготовленных методом холодного прессования, обладал высокой скоростью реакций гидрирования/дегидрирования и успешно использовался в протоннообменном топливном элементе для получения постоянного потока водорода.

Композиты составов $MgH_2 + LaNi_5$ (5, 15 и 35 мас. %), приготовленные длительным механическим помолом в шаровой мельнице смеси исходных компонентов, показали увеличение скорости реакции гидрирования с повышением количества интерметаллида, но водородоемкость системы при этом уменьшалась [11]. Десорбция водорода проходила с приемлемой скоростью при 245°C: за 1 ч выделялось около 90% водорода (5.3 и 4.1 мас. %) ком-

позитами, содержащими 15 и 35 мас. % интерметаллида соответственно.

Приготовленные также при использовании шаровой мельницы композиты состава $MgH_2 + 10$ мас. % $ZrNi_5$ десорбировали при $275^\circ C$ 5.3 мас. % водорода за 10 мин (на абсорбцию требовалась 1 мин) [14]. Кроме того, композит показал высокую стабильность при циклировании: при $275^\circ C$ за 600 полных циклов (568 ч) состав композита не менялся, кинетика реакций гидрирования/дегидрирования сохранялась, водородоемкость падала незначительно (до 4.97 мас. %) по сравнению с исходным композитом (5.3 мас. %). Энергия активации системы составляла 110.1 кДж/моль [14].

Интересный синэнергетический эффект обнаружен при исследовании состава $MgH_2 + 10$ мас. % ($Mg(AlH_4)_2 + 0.5TiF_4$), подвергнутого высокоэнергетическому измельчению под давлением водорода 60 атм в течение 12 ч [16]. Во время измельчения происходит химическая реакция между $Mg(AlH_4)_2$ и TiF_4 с образованием интерметаллида Al_3Ti , соли MgF_2 и Al , которые совместно вызывают снижение температуры дегидрирования MgH_2 более чем на $100^\circ C$. При $275^\circ C$ “легированный” MgH_2 быстро выделяет 6.3 мас. % H_2 в течение 10 мин в изотермическом эксперименте.

Значительное количество работ по улучшению условий гидрирования магния в присутствии интерметаллидов посвящено использованию широко исследованного интерметаллического соединения Mg_2Ni [17–20], обладающего высокой водородоемкостью его гидрида состава Mg_2NiH_4 , достигающей 3.6 мас. % [21]. Этот интерметаллид, образующийся по перитектической реакции при $760^\circ C$, кристаллизуется в гексагональной структуре с периодами кристаллической решетки $a = 0.519–0.521$ нм, $c = 1.321–1.325$ нм [22]. Mg_2Ni , механически измельченный до частиц с размером ~ 200 мкм и дегазированный в течение 1 ч при $250^\circ C$, обратимо взаимодействует с водородом под давлением 10–50 атм при температурах 150– $200^\circ C$ без диспропорционирования с образованием гидрида состава Mg_2NiH_4 [23]. По данным рентгенографического анализа последний кристаллизуется (при низкой температуре) в моноклинной сингонии с параметрами решетки $a = 1.32$ нм, $b = 0.64$ нм, $c = 0.65$ нм, $\beta = 93.25^\circ$. Высокотемпературная модификация фазы Mg_2NiH_4 кристаллизуется в кубической сингонии с параметром решетки $a = 0.65$ нм, причем в литературе (например, [24]) сообщается, что получение истинной низкотемпературной кристаллической фазы Mg_2NiH_4 с моноклинной структурой сопряжено с большими экспериментальными затруднениями, вызванными в т.ч. и тем, что фазовый переход высокотемпературного тетрагидрида с кубической структурой в моноклинную

фазу происходит в диапазоне температур 210– $245^\circ C$ [25] довольно медленно.

Гидрид Mg_2NiH_4 разлагается в инертной атмосфере при $255^\circ C$ с выделением водорода и сохранением металлической матрицы. В работе [26] отмечено снижение температуры разложения (на 50– $60^\circ C$) гидрида, находящегося в нанометрическом состоянии. Известны и другие способы получения тетрагидрида интерметаллида (например [27–29]), влияющие на температуру его разложения.

При исследовании гидрирования двухфазного эвтектического сплава состава $Mg + Mg_2Ni$ (89 ат. % $Mg + 11$ ат. % Ni) с размером частиц 200 мкм установлена максимальная водородоемкость системы (5.5 мас. %), достигаемая при $350^\circ C$ и четырехкратном повторении циклов гидрирования/дегидрирования с образованием гидридных фаз MgH_2 и Mg_2NiH_4 [17]. При гидрировании сплава как водородом, так и аммиаком установлено, что образование MgH_2 при использовании аммиака как гидрирующего агента происходит при значительно более низкой температуре, чем в реакции сплава с водородом – 200 и $350^\circ C$ соответственно.

Исследована кинетика реакций гидрирования/дегидрирования композитов $Mg + Mg_2Ni$ с содержанием Ni 4.4, 11.3 (эвтектика) и 16.3 ат. %, полученных индукционной плавкой с последующим механическим размолотом образцов [20]. При определении циклической устойчивости прогидрированных композитов обнаружено падение водородной емкости композита эвтектического состава на $\sim 7\%$ после 100 циклов, в то время как композит, содержащий 16.3% Ni , потерял $\sim 4.5\%$, что свидетельствует о возможности его практического применения.

Авторы работы [30] разработали эффективную синергетическую стратегию получения гидридов системы $Mg–Ni$ специальным синтезом в твердом состоянии (hydriding combustion synthesis). Полученные гидриды MgH_2 и $Mg_2NiH_4 + Mg_2NiH_{0.3}$ образуют многофазную гидридную систему, из которой весь водород выделяется при более низкой температуре по сравнению с Mg_2NiH_4 ($210–240^\circ C$). Температура десорбции MgH_2 в такой многофазной гидридной системе снижается на $173^\circ C$. Предложенный авторами синергетический механизм одновременной десорбции многофазных гидридов основан на межфазном строении системы и катализирующем эффекте Mg_2Ni .

Таким образом, как и отмечалось ранее [31], присутствие интерметаллида в реакции магния с водородом понижает температуру гидрирования металла и повышает скорость реакции, сокращая время гидрирования. Но следует отметить, что во всех известных работах (за исключением [17]) для приготовления композитов применялся, как правило, длительный, высокоэнергетический помол

в шаровых мельницах в атмосфере водорода, размер частиц композитов после которого находился в нанометровом диапазоне. Такая методика требует специальной аппаратуры и энергозатрат, трудоемка и, как правило, не приводит к 100%-ному выходу. При анализе таких работ возникает предположение о возможности отказа от предварительной высокоэнергетической обработки для подготовки исходных компонентов в пользу применения для исследования гидрирования/дегидрирования механических смесей металла с интерметаллическим соединением.

Цель настоящей работы – определение возможности гидрирования смеси крупнокристаллических порошков магния с интерметаллидом Mg_2Ni без предварительной высокоэнергетической активации и нахождение оптимальных параметров проведения этого процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные соединения. В работе использовали порошок магния чистотой 99.95 мас. % с размером частиц 200 мкм.

Интерметаллическое соединение Mg_2Ni получали сплавлением шихты металлов (никель чистотой 99.99% и магний 99.95%) в вакуумно-индукционной печи под флюсом из эвтектического расплава $LiCl-KCl$. Состав сплава контролировали химическим и рентгенофазовым анализами. По данным элементного химического анализа, сплав соответствовал составу $Mg_{1.95}Ni$, содержание хлора меньше 0.5 мас. %. По данным рентгенофазового анализа (РФА), образец был однофазным – на дифрактограмме присутствовали только отражения, соответствующие гексагональной структуре с периодами кристаллической решетки $a = 5.215 \text{ \AA}$, $c = 13.25 \text{ \AA}$, хорошо согласующимися с результатами [22]. Непосредственно перед исследованием сплав измельчали в атмосфере аргона механическим способом и отсеивали порошок с размером частиц 200 мкм.

Гидрирование смеси металлических фаз осуществляли высокочистым водородом (99.999 мас. %), выделяемым при нагревании металлгидридного аккумулятора на основе интерметаллического соединения $LaNi_5$.

Образцы для исследования готовили в сухом боксе фирмы MBRAUN в атмосфере аргона при содержании воды и кислорода не более 0.0001%, в котором навески порошков магния и интерметаллида, соответствующие определенному количеству составу смеси, перемешивали механически, растирали в титановой ступке и помещали в кварцевую пробирку.

Методика эксперимента. Гидрирование смеси порошков осуществляли в кварцевой пробирке, помещенной в реактор-автоклав металлической

лабораторной установки высокого давления типа Сивертса емкостью 60 мл.

Перед гидрированием 3 г смеси дегазировали вакуумированием (10^{-3} мм рт. ст.) при 300–390°C в течение 1 ч. Затем автоклав при температуре дегазации заполняли водородом до давления 30–35 атм. Поглощение водорода начиналось без индукционного периода, процесс продолжали при той же температуре в течение 1 ч, затем нагревание прекращали. После окончания гидрирования, определяемого прекращением падения давления в системе, реактор снова нагревали до температуры синтеза, выдерживали 2 ч, охлаждали до комнатной температуры и процесс повторяли. После окончания синтеза водород из реактора сбрасывали в аккумулятор, продукт выгружали в сухом боксе и анализировали.

Методы анализа. РФА образцов проводили при комнатной температуре на дифрактометре АДП-1 (CuK_{α} -излучение). Погрешность определения параметров кристаллической решетки не превышала 0.0005 Å.

Количество водорода в образующихся продуктах гидрирования определяли волюмометрически в установке и на CHNS/O-элементном анализаторе Vario Micro cube Elementar GmbH.

Термическую устойчивость продуктов реакций исследовали на установке синхронного термического анализа STA 409 Luxx фирмы Netzsch. Регистрацию кривых потерь веса (ТГ) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили при программируемом нагреве со скоростью 10°C/мин в потоке аргона.

Давление водорода измеряли образцовым манометром МО класса точности 0.4.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор интерметаллического соединения Mg_2Ni как катализатора гидрирования магния объясняется его доступностью (легкостью получения), возможностью полного обратимого гидрирования без распада, невысокой температурой разложения тетрагидрида с сохранением металлической матрицы и высокой чистотой и активностью выделяемого водорода.

Экспериментально показано, что в процессе гидрирования в течение 1 ч (непосредственно после окончания дегазации) происходит поглощение водорода интерметаллическим соединением с образованием тетрагидрида Mg_2NiH_4 . При этом магний практически не гидрируется, что объясняет необходимость дальнейшего нагревания реакционной смеси в режиме цикличности. При циклировании, описанном выше, при разогревании смеси происходит постепенное выделение из тетрагидрида интерметаллида активного водорода, способствующего началу гидрирования ме-

Таблица 1. Условия и результаты гидрирования смесей Mg + Mg₂Ni

Образец	Mg : Mg ₂ Ni, мас. %	Условия гидрирования		Продукты гидрирования				
		t, °C	τ, ч	содержание водорода, мас. %		параметры решетки, Å		
				найдено	вычислено	MgH ₂		Mg ₂ NiH ₄
						a	c	a
1	80 : 20	390	5	6.32	6.80	4.5178	3.0198	6.5241
2	90 : 10	380	5	6.70	7.20	4.5180	3.0200	6.5240
3	80 : 20	380	5	6.53	6.80	4.5183	3.0204	6.5243
4	70 : 30	380	5	6.14	6.40	4.5181	3.0200	6.5240
5	60 : 40	380	5	5.70	6.00	4.5182	3.0202	6.5244
6	50 : 50	380	5	5.32	5.60	4.5180	3.0201	6.5241
7	90 : 10	370	5	6.62	7.20	4.5179	3.0200	6.5242
8	80 : 20	370	5	6.39	6.80	4.5180	3.0202	6.5241
9	70 : 30	360	7	6.02	6.40	4.5181	3.0202	6.5241
10	70 : 30	350	7	6.02	6.40	4.5181	3.0201	6.5242
11	70 : 30	300	9	5.89	6.40	4.5180	3.0200	6.5240

талла. Этот процесс со временем как бы “затухает”, но повторяется с началом нового цикла, т.е. тетрагидрид работает как насос, выполняя роль поставщика активного водорода для гидрирования магния. Экспериментальное исследование других факторов (соотношения количеств магния и Mg₂Ni в гидрируемой смеси, температуры проведения синтеза и его продолжительности и др.), определяющих процесс гидрирования, позволило сделать определенные выводы о приемлемости и оптимальных условиях использования смеси Mg + Mg₂Ni в системах хранения водорода.

При температурах 300–390°C под давлением водорода 30–35 атм исследовано гидрирование смесей Mg + Mg₂Ni различного состава (50 : 50, 60 : 40, 70 : 30, 80 : 20 и 90 : 10 мас. %), т.е. исследовано гидрирование магния в присутствии 50–10 мас. % интерметаллида Mg₂Ni. Условия и результаты гидрирования приведены в табл. 1.

Оказалось, что при температуре гидрирования 390°C, наиболее соответствующей условиям получения дигирида магния, при давлении водорода 35 атм начинается разложение образовавшихся на начальных этапах поглощения гидридов и металла, и интерметаллида (образец 1). Содержание водорода в продуктах гидрирования этой смеси составляет 6.32 мас. %, что соответствует 93%-ному общему поглощению водорода. Поэтому все дальнейшие исследования проводились при температуре 380°C и ниже.

При температуре 380°C исследовано гидрирование смесей, содержащих 10, 20, 30, 40 и 50 мас. % интерметаллида, для выяснения влияния его количества (образцы 2–6) на полноту превращения исходных компонентов в смесь гидридов. Уста-

новлено, что при пятичасовой продолжительности синтеза превращение исходной смеси для образцов 3–6 происходит на 95–96% вне зависимости от состава, но с понижением общего содержания водорода за счет уменьшения количества магния в смеси. Смесь, содержащая 10 мас. % Mg₂Ni (образец 2), гидрировалась только на 93%. Повышение продолжительности взаимодействия смеси Mg + Mg₂Ni с водородом до 7–8 ч практически не влияет на степень превращения и, соответственно, не увеличивает общее содержание водорода в продуктах гидрирования. Таким образом, добавки 20 мас. % Mg₂Ni (образец 3) вполне достаточно для практически полного процесса гидрирования магния. Содержание водорода в этом образце составило 6.53 мас. %, что соответствовало 96% превращения.

На дифрактограмме образца (рис. 1), полученного гидрированием смеси порошков Mg + Mg₂Ni состава 80 : 20 мас. % (образец 3) при 380°C, присутствуют отражения, соответствующие тетрагональной фазе дигирида магния MgH₂ (a = 4.5183, c = 3.0204 Å). Два пика при углах дифракции около 23.5° и 39° хорошо соответствуют наиболее интенсивным рефлексам (111 и 220) псевдовысокотемпературного гидрида Mg₂NiH₄ с разупорядоченной кубической структурой [24], который, как также отмечалось в нашей работе [32], присутствует (при комнатной температуре) в образцах композитов полностью прогидрированного эвтектического сплава Mg₈₉Ni₁₁. Этот результат согласуется с уже упомянутыми выше данными [24] о трудностях получения истинной моноклинной фазы Mg₂NiH₄.

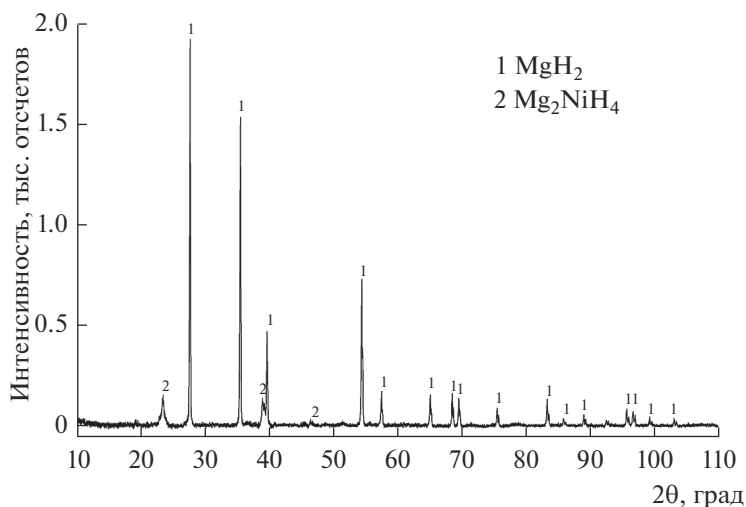


Рис. 1. Дифрактограмма образца, полученного гидрированием смеси порошков Mg + Mg₂Ni состава 80 : 20 мас. % (образец 3).

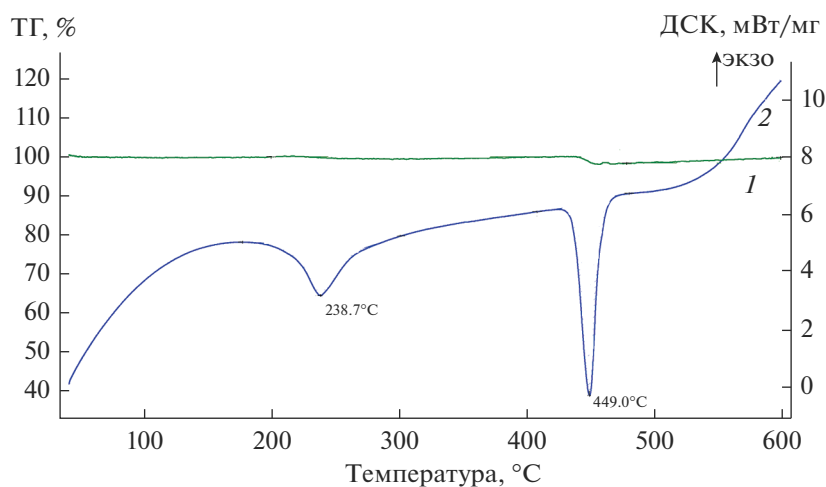


Рис. 2. Результаты термического анализа продуктов гидрирования смеси состава 60 : 40 мас. % (образец 5) при 380°C: 1 – ТГ, 2 – ДСК.

Гидрирование смесей, содержащих 10 и 20 мас. % интерметаллида (образцы 7–8), при 370°C происходит на 92–94%, т.е. не приводит к полному превращению смесей в соответствующие гидриды.

На примере взаимодействия с водородом смесей состава 70 : 30 мас. % (образцы 4, 9–11) исследовано влияние температуры на полноту гидрирования. Установлено, что снижение температуры от 380°C (образец 4) до 350°C (образец 10) даже при увеличении продолжительности взаимодействия (до 7 ч) также снижает степень гидрирования (94%), а процесс, проведенный при 300°C (образец 11), отличается еще большей длительностью (до 13 ч) и характеризуется 92%-ной полнотой превращения. Для образца 9, полученного гидрированием смеси 70 : 30 мас. % при 360°C в течение 7 ч, характерно образование твердого рас-

творя водорода в интерметаллиде состава Mg₂NiH_{0.3} (гексагональная сингония, $a = 5.2310$, $c = 13.401$ Å) как промежуточной фазы для тетрагидрида интерметаллида. Следует отметить, что появление на дифрактограммах пиков, характерных для фазы Mg₂NiH_{0.3} (образующейся в незначительных количествах) наблюдалось для продуктов гидрирования, полученных при температурах 350–360°C.

Фазовый состав продуктов взаимодействия смесей Mg + Mg₂Ni с водородом подтвержден данными РФА и дифференциального термического анализа. В качестве примера на рис. 2 приведены результаты для продуктов гидрирования исходной смеси состава 60 : 40 мас. % при 380°C (образец 5). На кривой ДСК проявляются два эн-

дотермических пика – при 238.7 и 449.0°C, соответствующих температурам разложения тетрагидрида интерметаллида и дигидрида магния соответственно.

Приведенные значения периодов кристаллических решеток полученных гидридных фаз соответствуют данным [7, 33, 34].

Механизм гидрирования в системах металл–интерметаллид и, в частности, в рассматриваемой системе Mg + Mg₂Ni основан на каталитической роли интерметаллических соединений, на поверхности которых сформированы каталитические центры (например, атомы Ni). На таких центрах происходит диссоциация молекул H₂ на атомы H с их последующей диффузией в глубь металлической матрицы. Таким образом получают каналы транспорта водорода к фазе магния через межфазную границу раздела Mg₂Ni/Mg. Кроме того, вследствие экзотермичности реакции гидрирования происходит быстрый разогрев окрестности зерна интерметаллида. Такое повышение температуры в сочетании с наличием каналов транспорта активного атомарного водорода способствует быстрому гидрированию металла.

Таким образом, смесь 80 мас. % Mg с 20 мас. % Mg₂Ni гидрируется высокочистым водородом при 370–380°C на 95–96% с образованием соответствующих гидридов, содержащих >6.5 мас. % водорода и выделяющих его при 220–450°C. Практическое применение полученных результатов по гидрированию магния в присутствии интерметаллического соединения Mg₂Ni связано с перспективностью использования магния в системах хранения водорода. Смесь Mg + Mg₂Ni используется как рабочее вещество в высокотемпературных металлгидридных аккумуляторах водорода многократного действия. Такие аккумуляторы в виде водородных баллонов повышенного давления с внешним обогревом электропечью применяются в качестве источника высокочистого (99.999 мас. %) и высокоактивного водорода в лабораторных или мелкомасштабных работах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При исследовании процесса взаимодействия крупнокристаллического порошка магния с высокоактивным водородом в присутствии интерметаллического соединения Mg₂Ni установлено практически полное гидрирование (до 96%) порошкообразной смеси Mg + 20 мас. % Mg₂Ni при 370–380°C без предварительной высокоэнергетической активации и, соответственно, без применения специальной аппаратуры и энергетических затрат.

Металлогидридные аккумуляторы водорода, использующие такую смесь как рабочее вещество и снабженные электропечью для внешнего нагрева, можно применять в качестве источника

высокоактивного водорода в мелкомасштабных и лабораторных работах.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена по теме Государственного задания, регистрационный номер АААА-А19-119061890019-5.

При выполнении работы использовано оборудование Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hirscher M., Yartys V.A., Baricco M. et al.* Materials for Hydrogen-Based Energy Storage – Past, Recent Progress and Future Outlook // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 827. Article 153548. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153548>
2. *Baran A., Polański M.* Magnesium-Based Materials for Hydrogen Storage – A Scope Review // *Materials.* 2020. V. 13. № 18. Article 3993. <https://doi.org/10.3390/ma13183993>
3. *Hitam C.N.C., Aziz M.A.A., Ruhaimi A.H., Taib M.R.* Magnesium-Based Alloys for Solid-State Hydrogen Storage Applications: A Review // *Int. J. Hydrogen Energy.* V. 46. P. 31067–31083. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.153>
4. *Yartys V.A., Lototsky M.V., Akiba E. et al.* Magnesium Based Materials for Hydrogen Based Energy Storage: Past, Present and Future // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. V. 44. № 15. P. 7809–7859. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.212>
5. *Ouyang L., Chen K., Jiang J. et al.* Hydrogen Storage in Light-Metal Based Systems: A Review // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 829. Article 154597. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154597>
6. *Ouyang L., Liu F., Wang H. et al.* Magnesium-Based Hydrogen Storage Compounds: A Review // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 832. Article 154865. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154865>
7. *Sun Y., Shen C., Lai Q. et al.* Tailoring Magnesium Based Materials for Hydrogen Storage through Synthesis: Current State of the Art // *Energy Storage Mater.* 2018. V. 10. P. 168–198. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2017.01.010>
8. *Тарасов Б.П., Можжухин С.А., Арбузов А.А. и др.* Особенности гидрирования магния с Ni-графеновым покрытием // *Журн. физ. химии.* 2020. Т. 94. № 5. С. 772–777. <https://doi.org/10.31857/S0044453720050234>
9. *Tarasov B.P., Arbuзов A.A., Mozzhuhin S.A. et al.* Hydrogen Storage Behavior of Magnesium Catalyzed by Nickel-Graphene Nanocomposites // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. V. 44. № 55. P. 29212–29223. <https://doi.org/doi 10.1016/j.ijhydene.2019.02.033>
10. *Надольский Д.С., Зиннатуллина Л.Р., Медведева Н.А.* Водородаккумулирующие материалы // *Вестн. Пермского ун-та. Сер. Химия.* 2019. Т. 9. Вып. 2. С. 106–125. <https://doi.org/10.17072/2223-1838-2019-2-106-125>

11. *Fu Y., Groll M., Mertz R., Kulenovic R.* Effect of LaNi₅ and Additional Catalysts on Hydrogen Storage Properties of Mg // *J. Alloys Compd.* 2008. V. 460. P. 607–613. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.06.008>
12. *Zhou C., Fang Z.Z., Ren C. et al.* Effect of Ti Intermetallic Catalysts on Hydrogen Storage Properties of Magnesium Hydride // *J. Phys. Chem. C.* 2013. V. 117. P. 12973–12980. <https://doi.org/10.1021/jp402770p>
13. *Antiqueira F.J., Leiva D.R., Zepon G., Botta W.J.* Room Temperature Conversion of Mg to MgH₂ Assisted by Low Fractions of Additives // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2022. V. 47. № 1. P. 470–489. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.10.047>
14. *El-Eskandarany M.S., Shaban E., Al-Matrouk H. et al.* Structure, Morphology and Hydrogen Storage Kinetics of Nanocomposite MgH₂/10 wt % ZrNi₅ Powders // *Mater. Today Energy.* 2017. V. 3. P. 60–71. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2016.12.002>
15. *El-Eskandarany M.S., Al-Ajmi F., Banyan M., Al-Duweesh A.* Synergetic Effect of Reactive Ball Milling and Cold Pressing on Enhancing the Hydrogen Storage Behavior of Nanocomposite MgH₂/10 wt % TiMn₂ Binary System // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. V. 44. P. 26428–26443. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.093>
16. *Pang Y., Yuan T., Yang J. et al.* In situ Formation of Al₃Ti, MgF₂ and Al and Their Superior Synergetic Effects on Reversible Hydrogen Storage of MgH₂ // *Catal. Today.* 2018. V. 318. P. 107–112. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.10.035>
17. *Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Можжухин С.А., Тарасов Б.П.* Водородное и аммиачное гидрирование эвтектического сплава системы Mg–Ni // *Международ. научн. журн. “Альтернативная энергетика и экология”.* 2016. № 09–10. С. 58–65. <https://doi.org/10.15518/isjaee.2016.09-10.058-065>
18. *Chen Y., Dai J., Song Y.* Stability and Hydrogen Adsorption Properties of Mg/Mg₂Ni Interface: A First Principles Study // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2018. V. 43. № 34. P. 16598–16608. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.07.031>
19. *Бузанов Г.А., Симоненко Н.П., Мальцева Н.Н. и др.* Получение и свойства механокомпозигов MgH₂ с двухфазной смесью Mg₂NiH_{0.3} + Mg₂NiH₄₋₈ // *Журн. неорган. химии.* 2018. Т. 63. № 12. С. 1517–1521. <https://doi.org/10.1134/S0044457X181005X>
20. *Fadonougbo J.O., Kim H.-J., Suh B.-C. et al.* Kinetics and Thermodynamics of Near Eutectic Mg–Mg₂Ni Composites Produced by Casting Process // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2020. V. 45. № 53. P. 29009–29022. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.181>
21. *Клямкин С.Н.* Металлогидридные композиции на основе магния как материалы для аккумулирования водорода // *Рос. хим. журн.* 2006. Т. L. № 6. С. 49–55.
22. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / Под общ. ред. Лякишева Н.П. Т. 3. Кн. 1. М.: Машиностроение, 2001. 872 с.
23. *Song M.Y., Park H.R.* Pressure–Composition Isotherms in the Mg₂Ni–H₂ System // *J. Alloys Compd.* 1998. V. 270. P. 164–167.
24. *Blomqvist H., Noréus D.* Mechanically Reversible Conductor-Insulator Transition in Mg₂NiH₄ // *J. Appl. Phys.* 2002. V. 91. № 8. P. 5141–5148. <https://doi.org/10.1063/1.1461069>
25. *Hayashi Sh., Hayamizu K., Yamamoto O.* The Relation between the Hydrogen Motion and the Phase Transition in the β Phase of the Mg₂NiH_x System // *J. Chem. Phys.* 1983. V. 79. № 11. P. 5572–5578. <https://doi.org/10.1063/1.445677>
26. *Zaluska A., Zaluki L., Ström-Olsen J.O.* Structure, Catalysis and Atomic Reactions on the Nano-Scale: A Systematic Approach to Metal Hydrides for Hydrogen Storage // *Appl. Phys. A.* 2001. V. 72. P. 157–165. <https://doi.org/10.1007/s003390100783>
27. *Montone A., Grbovic Novakovic J., Vittori Antisari M. et al.* Nano-Micro MgH₂–Mg₂NiH₄ Composites: Tailoring a Multichannel System with Selected Hydrogen Sorption Properties // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2007. V. 32. P. 2926–2934. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.12.021>
28. *Tarasov B.P.* Metal-Hydride Accumulators and Generators of Hydrogen for Feeding Fuel Cells // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2011. V. 36. № 1. P. 1196–1199. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.07.002>
29. *Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Тарасов Б.П.* Гидрирование Mg₂Ni аммиаком // *Неорган. материалы.* 2009. Т. 45. № 8. С. 926–929.
30. *Zhang J., Yao L., Zhu Y. et al.* An Exciting Synergistic Effect: Realizing Large-Sized MgH₂ Dehydrogenation at Lowered Temperatures by Locally Assembling a Heterophase Composite // *Mater. Today Energy.* 2019. V. 14. Article 100345. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2019.100345>
31. *Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Тарасов Б.П.* Исследование взаимодействия титана и его сплавов с железом с водородом и аммиаком // *Журн. прикл. химии.* 2019. Т. 92. № 1. С. 39–48. <https://doi.org/10.1134/S0044461819010055>
32. *Фурсиков П.В., Слепцова А.М., Можжухин С.А. и др.* Фазовый состав и микроструктура сорбирующих водород композитов эвтектического сплава Mg–Ni с графеноподобным материалом // *Журн. физ. химии.* 2020. Т. 94. № 5. С. 789–795. <https://doi.org/10.31857/S0044453720050076>
33. *Genossar J., Rudman P.S.* Structural Transformation in Mg₂NiH₄ // *J. Phys. Chem. Solids.* 1981. V. 42. № 7. P. 611–616. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(81\)90111-6](https://doi.org/10.1016/0022-3697(81)90111-6)
34. *Noréus D., Werner P.-E.* Structural Studies of Hexagonal Mg₂NiH_x // *Acta Chem. Scand. A.* 1982. V. 36. P. 847–851.