

ПРИМЕНЕНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ (La,Ce)Ni₅ В СИСТЕМАХ ВОДОРОДНОГО АККУМУЛИРОВАНИЯ ЭНЕРГИИ

© В. Б. Сон, Ю. Я. Шимкус, С. А. Можжухин, М. С. Бочарников,
Э. Э. Фокина*, Б. П. Тарасов

Институт проблем химической физики РАН,
142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр. Академика Н. Н. Семенова, д. 1
* E-mail: fvn@icp.ac.ru

Поступила в Редакцию 27 января 2020 г.

После доработки 14 мая 2020 г.

Принята к публикации 10 июля 2020 г.

Изучены водородсорбционные характеристики сплавов La_{1-x}Ce_xNi₅ (x = 0, 0.1, 0.2, 0.25, 0.5) в интервале температур 298–363 К. Определены оптимальные составы интерметаллидов для применения в качестве сорбентов водорода в аккумуляторах многократного действия — соединения La_{0.9}Ce_{0.1}Ni₅ и La_{0.8}Ce_{0.2}Ni₅. На их основе сконструирован и изготовлен металлогидридный аккумулятор водорода и установлены его технико-эксплуатационные характеристики. Разработанные устройства предложено применять в системах аккумулирования электроэнергии с использованием водорода в качестве энергоносителя.

Ключевые слова: водород; интерметаллическое соединение; сплав; гидрид; гидрирование; аккумулятор
DOI: 10.31857/S0044461820090108

В последние годы активно разрабатываются энергетические системы, в которых в качестве энергоносителя выступает водород. Такие системы состоят из солнечной батареи (или ветрогенератора), электрического генератора и водород-воздушного топливного элемента [1, 2]. Хранение водорода является серьезной проблемой, одно из возможных решений которой заключается в использовании металлогидридного способа хранения, основанного на обратимом гидрировании, например, интерметаллических соединений типа AB₅ [3–5], AB₃ [6] и AB₂ [7, 8]. Чаще всего используются сплавы AB₅, причем не только для хранения, но и для компримирования водорода. Максимальная водородоёмкость этих сплавов заметно уступает ёмкости интерметаллидов составов AB₃ и AB₂, но в отличие от них сплавы AB₅ имеют хорошую циклическую устойчивость и не склонны к гидрогенолизу [9–11].

Одним из наиболее известных и широко применяемых для хранения водорода сплавов типа AB₅ является интерметаллическое соединение LaNi₅ [12–15]. Гидрид на основе LaNi₅ состава LaNi₅H_{6.8} имеет равновесное давление чуть выше 2 атм при 298 К [16–18], но при его использовании в водородных системах аккумулирования энергии при температуре ниже комнатной возникают трудности из-за того, что равновесное давление разложения гидридной фазы составляет ниже 1 атм, а для питания топливных элементов требуется давление выше 1 атм [19]. Величина равновесного давления водорода определяется изменением содержания лантана и церия в интерметаллиде (La,Ce)Ni₅ [20, 21]. В разрабатываемой нами системе водородного аккумулирования энергии для работы топливного элемента Ballard FCGen 1020ACS необходимо обеспечить поступление водорода под давлением больше 1.1 атм при температуре

278 К и активация сплава должна осуществляться при комнатной температуре.

Цель работы — исследование и анализ водородсорбционных свойств интерметаллидов La_{1-x}Ce_xNi₅ (x = 0, 0.1, 0.2, 0.25, 0.5) для последующего подбора наиболее оптимальных составов в качестве сорбентов водорода для разрабатываемой системы водородного аккумулирования энергии.

Экспериментальная часть

Интерметаллические соединения LaNi₅, La_{0.9}Ce_{0.1}Ni₅, La_{0.8}Ce_{0.2}Ni₅, La_{0.75}Ce_{0.25}Ni₅ и La_{0.5}Ce_{0.5}Ni₅ были получены электродуговой плавкой металлов с чистотой >99.9% в атмосфере аргона с последующим гомогенизационным отжигом в муфельной печи при 1173 К.

В работе использован водород чистотой 99.9999 мас%, выделяемый из металлогидридного аккумулятора на основе LaNi₅.

Состав сплавов и их гидридов определяли химическим анализом. Содержание церия и лантана определяли титрованием солью Мора в присутствии фенолантраниловой кислоты, никеля — на атомно-абсорбционном спектрофотометре в пламени ацетилен–воздух на резонансной линии для Ni 232 нм. Анализ гидридов на содержание водорода проводили методом сжигания с помощью CHNS/O элементного анализатора Vario Micro cube Elementar GmbH.

Рентгенофазовые исследования исходных сплавов и продуктов их гидрирования осуществляли на автоматизированном дифрактометре ДРОН-1 с CuK_α-излучением. Обработку дифрактограмм проводили с помощью специальной программы PowderCell.

Полученные сплавы дегазировали при температуре 298 К путем выдержки в вакууме ~10⁻³ атм в течение 2 ч для очистки поверхности от адсорбированных газов. Активацию интерметаллидов проводили без дополнительного внешнего нагревания. В ходе данного процесса автоклав со сплавом помещали в

термостат, напускали водород до давления 50 атм и выдерживали до полного насыщения водородом, о чем свидетельствовало прекращение падения давления в системе. После чего давление водорода сбрасывали почти до 1 атм и в течение 2 ч образец выдерживали в вакууме порядка 10⁻³ атм при температуре 298 К. Вышеописанные операции проводили 4 раза, так как дальнейшие попытки не приводили к увеличению водородоемкости сплава или скорости реакции гидрирования, был сделан вывод о достижении интерметаллидами максимальной водородоемкости.

Водородсорбционные свойства сплавов изучали с помощью установки, описанной в работе [22].

Для стабилизации состава гидридной фазы использовали метод пассивации поверхности частиц (или блокировки активных центров рекомбинации молекул водорода на поверхности гидридных фаз) монооксидом углерода СО. Для этого автоклав с образцом гидрида под давлением водорода погружали в жидкий азот и сбрасывали избыточное давление водорода. Затем подключали к системе баллон с монооксидом углерода и оставляли на 1 сут под давлением, после чего образец гидрида из автоклава извлекали в сухом аргоновом боксе.

Изотермы давление водорода–содержание водорода в гидриде в системе интерметаллид–водород были построены при температурах 303, 333 и 363 К в интервале давлений 0.5–100 атм для La_{1-x}Ce_xNi₅ (x = 0, 0.25, 0.5) и 298, 318, 333 и 348 К в интервале давлений 0.5–70 атм для La_{1-x}Ce_xNi₅ (x = 0.1, 0.2).

Для расчета количества поглощенного или выделенного водорода использовали уравнение идеального газа, так как в данной работе применялись относительно невысокие давления.

Обсуждение результатов

Состав выплавленных интерметаллидов в пределах ошибки измерений совпадает с теоретически рассчитанным (табл. 1). Согласно данным рентгено-

Таблица 1
Элементный состав образцов La_{1-x}Ce_xNi₅ (x = 0, 0.1, 0.2, 0.25, 0.5)

Образец	Содержание (теоретическое), мас%		
	La	Ce	Ni
LaNi ₅	31.9 ± 2.1 (32.1)	—	68.1 ± 2.7 (67.9)
La _{0.9} Ce _{0.1} Ni ₅	28.7 ± 2.6 (28.9)	3.3 ± 0.5 (3.2)	68.0 ± 2.6 (67.9)
La _{0.8} Ce _{0.2} Ni ₅	25.8 ± 2.1 (25.7)	6.7 ± 0.5 (6.5)	67.5 ± 2.7 (67.8)
La _{0.75} Ce _{0.25} Ni ₅	23.6 ± 2.6 (24.1)	8.4 ± 1.5 (8.1)	68.0 ± 2.6 (67.8)
La _{0.5} Ce _{0.5} Ni ₅	16.7 ± 1.8 (16.0)	16.8 ± 1.9 (16.2)	66.5 ± 2.2 (67.8)

фазового анализа (РФА), отожженные сплавы однофазны — все пики соответствуют фазам интерметаллидов структурного типа CaCu_5 (рис. 1, табл. 2). При замещении лантана на церий заметно уменьшается параметр элементарной ячейки a (табл. 2), что обусловлено меньшим атомным радиусом церия по сравнению с атомным радиусом лантана [21].

Для системы $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_5$ ($x = 0, 0.25, 0.5$)– H_2 были построены изотермы сорбции–десорбции водорода при температурах 303, 333 и 363 К. Максимальная водородоемкость сплавов: LaNi_5 — 1.5, $\text{La}_{0.75}\text{Ce}_{0.25}\text{Ni}_5$ — 1.4, $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Ni}_5$ — 1.4 мас%. При увеличении содержания церия в сплавах повышается равновесное давление водорода для соответствующих гидридных фаз (табл. 3), что, по-видимому, связано с уменьшением объема элементарной ячейки при росте содержания церия (рис. 2, а).

Для поиска наиболее оптимального состава водородсорбирующего интерметаллида для разрабатываемой системы водородного аккумулирования энергии был проведен анализ зависимости полученных

Таблица 2

Параметры элементарных ячеек интерметаллидов $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_5$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.25, 0.5$)

Образец	Параметры ячейки, Å	
	a	c
LaNi_5	5.0284 ± 0.0017	3.9954 ± 0.0011
$\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_5$	5.0091 ± 0.0006	3.9861 ± 0.0004
$\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_5$	4.9788 ± 0.0016	3.9830 ± 0.0012
$\text{La}_{0.75}\text{Ce}_{0.25}\text{Ni}_5$	4.9684 ± 0.0011	3.9921 ± 0.0009
$\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Ni}_5$	4.9468 ± 0.0027	3.9987 ± 0.0022

и известных из литературных значений равновесных давлений водорода от содержания церия в сплавах (рис. 2, б).

Так как максимальное давление выходящего из электролизера HG PRO 1500 водорода составляет 16 атм, то для создания аккумуляторов водорода наиболее перспективны сплавы с содержанием церия

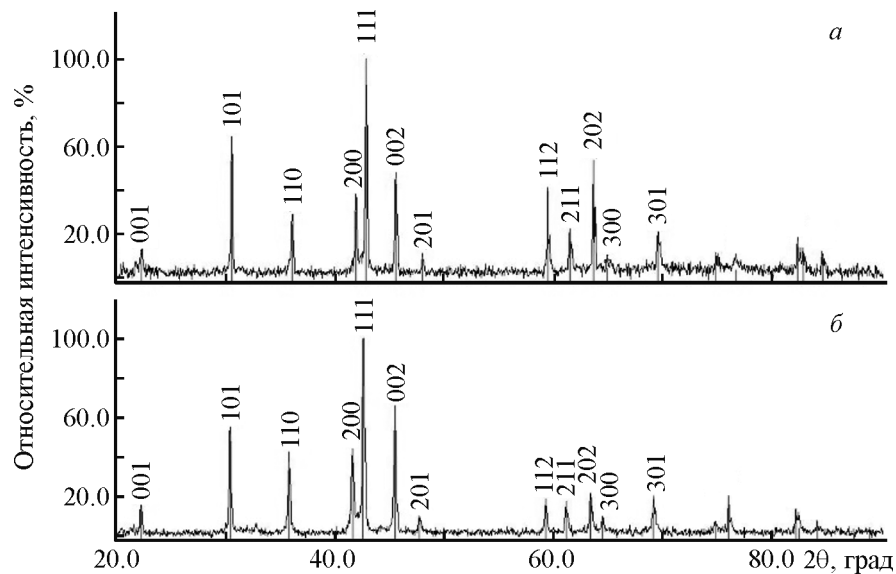


Рис. 1. Дифрактограммы интерметаллидов $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_5$ (а) и $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_5$ (б).

Таблица 3

Равновесные давления дегидрирования и изменения энтальпии и энтропии в системе интерметаллид–водород

Система	Давление, атм	Изменение энтальпии ΔH , кДж·моль ⁻¹ H_2	Изменение энтропии ΔS , Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹ H_2
$\text{LaNi}_5\text{--H}_2$	1.8	31.7 ± 1.2	114 ± 1
$\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_5\text{--H}_2$	2.2	31.4 ± 0.5	112 ± 1
$\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_5\text{--H}_2$	2.4	30.2 ± 0.5	112 ± 1
$\text{La}_{0.75}\text{Ce}_{0.25}\text{Ni}_5\text{--H}_2$	3.2	29.8 ± 0.3	112 ± 2
$\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Ni}_5\text{--H}_2$	13.0	27.3 ± 0.3	111 ± 1

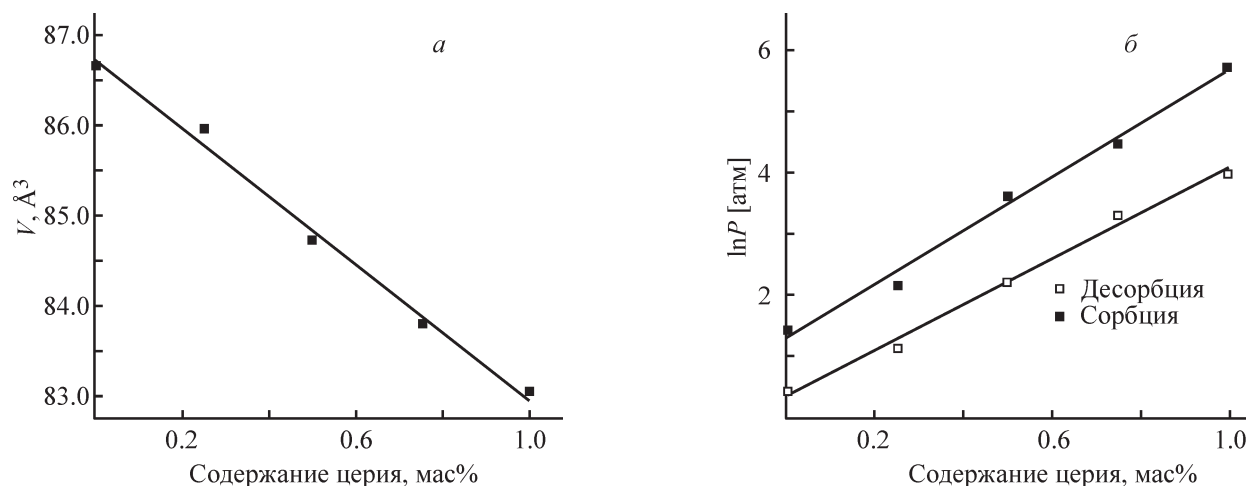


Рис. 2. Зависимости объема элементарной ячейки интерметаллида (а) и давлений сорбции и десорбции водорода (б) от содержания церия в $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_5$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ [21], 1 [20]).

до 20 мас% (табл. 3). Поэтому было выплавлено по 50 кг интерметаллидов $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_5$ и $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_5$ и проведена их полная аттестация.

Максимальное содержание водорода в гидридах при температуре 298 К составило 1.47 ± 0.12 для $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_5$ и 1.39 ± 0.09 мас% для $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_5$, что отвечает составам $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_5\text{H}_{6.4}$ и $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_5\text{H}_{6.0}$ (рис. 3). Изотермы имеют одно плато, что говорит о существовании только одной фазы гидрида в исследованном интервале температур и давлений. Данные химического анализа на содержание водорода совпадают в пределах погрешности со значениями, полученными из изотерм: 1.45 ± 0.09 и 1.38 ± 0.09 мас% для гидридов интерметаллидов $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_5$ и $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_5$ соответственно.

Построены зависимости давления от обратной температуры для систем $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_5\text{-H}_2$ и $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_5\text{-H}_2$. С использованием этих данных по уравнению Вант-Гоффа рассчитаны величины изменения энтальпии и энтропии при дегидрировании (табл. 3).

Полученные гидриды однофазны — все пики на рентгенограммах соответствуют гидридным фазам структурного типа CaCu_5 (рис. 4). Рассчитаны параметры элементарных ячеек гидридов $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_5\text{H}_{6.4}$ ($a = 5.416 \pm 0.003 \text{ \AA}$, $c = 4.284 \pm 0.003 \text{ \AA}$) и $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_5\text{H}_{6.0}$ ($a = 5.394 \pm 0.008 \text{ \AA}$, $c = 4.245 \pm 0.004 \text{ \AA}$) и установлено, что для интерметаллида $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_5$ объем ячейки при гидрировании увеличивается на 23.5, а для $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_5$ — на 27.3%.

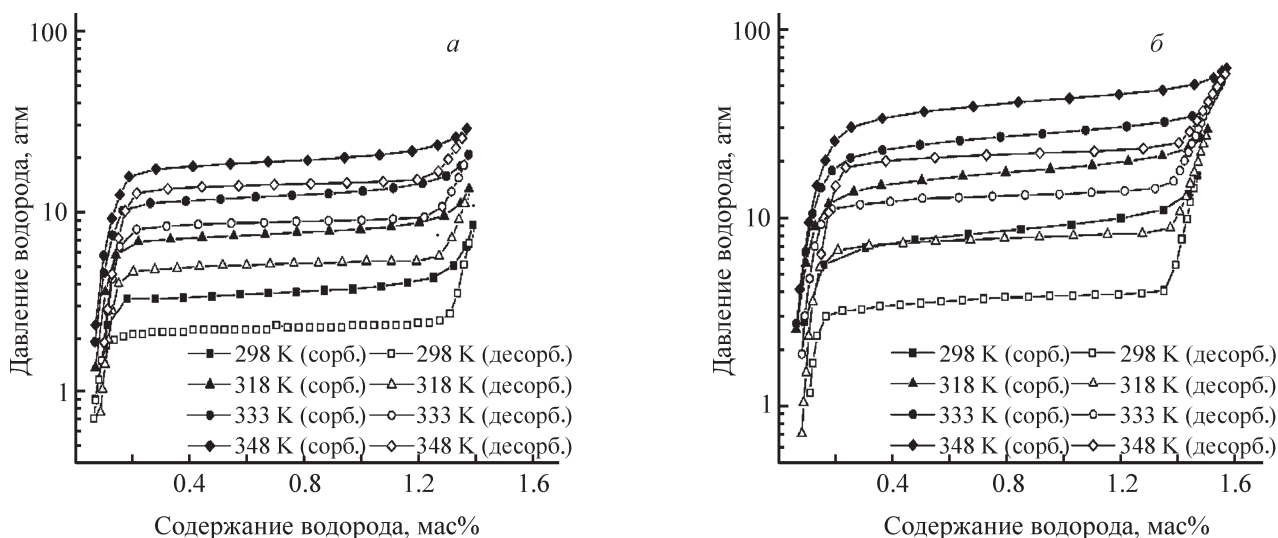


Рис. 3. Изотермы сорбции–десорбции в системах $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_5\text{-H}_2$ (а) и $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_5\text{-H}_2$ (б).

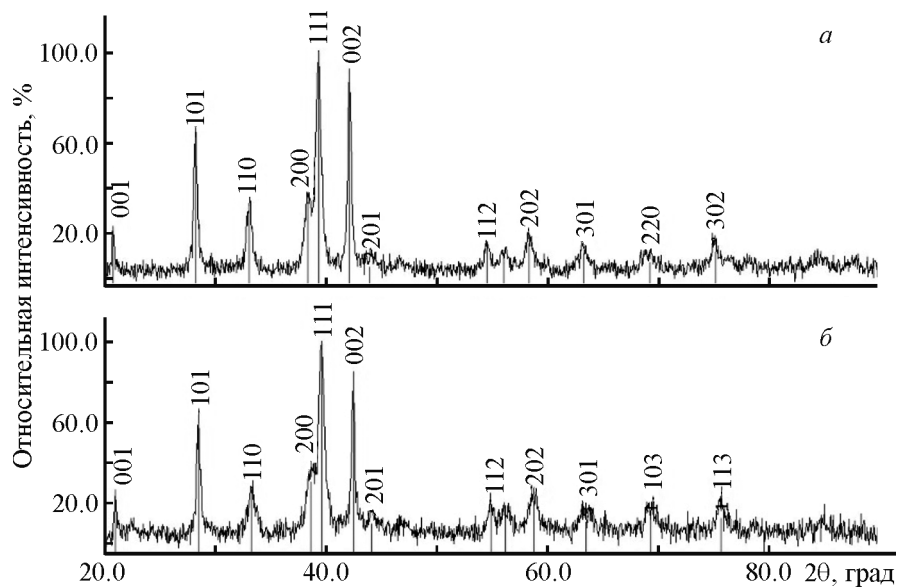


Рис. 4. Дифрактограммы образцов $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_5\text{H}_{6.4}$ (а) и $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_5\text{H}_{6.0}$ (б).

Эксплуатационные характеристики электролизера HG PRO 1500, используемого в качестве источника электролизного водорода, предъявляют определенные требования к материалу для обратимого хранения водорода. Первым ключевым требованием является способность материала полностью перейти в гидридную фазу при давлении водорода не ниже 16 атм, что является максимальным давлением водорода, создаваемым электролизером. Иными словами, крайняя правая точка на плато сорбции (рис. 3) при температуре не выше 303 К должна соответствовать давлению не выше 16 атм. Это позволит использовать более 90% емкости материала аккумулятора для хранения водорода без внешнего нагрева и охлаждения.

Для функционирования топливного элемента Ballard FCGen 1020ACS, используемого в работе в качестве источника питания для полезной нагрузки, необходимо снабжать его водородом под давлением в интервале 1.16–1.56 атм. Таким образом, вторым ключевым требованием к материалу для обратимого хранения водорода становится полное разложение гидридной фазы при давлении водорода не ниже 1.16 атм. Это означает, что равновесное давление на плато десорбции (рис. 3) при температуре 278 К должно соответствовать давлению не ниже 1.16 атм. Поэтому в качестве материала для металлгидридного аккумулятора водорода использован интерметаллид $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_5$.

Загрузка и испытание аккумулятора водорода. Порошок интерметаллида $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_5$ массой 3200 г со средним размером частиц 50–100 мкм засыпали

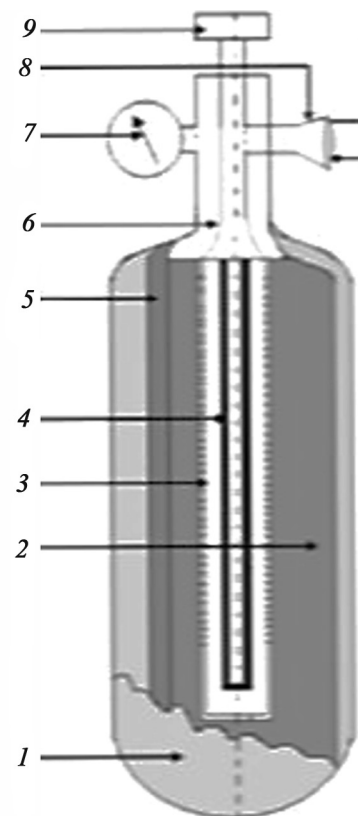


Рис. 5. Схема металлгидридного аккумулятора водорода.

1 — корпус, 2 — порошок металлгидрида, 3 — перфорированная медная трубка, 4 — керамический фильтр, 5 — композитная оболочка баллона, 6 — горловина, 7 — манометр, 8 — входной штуцер, 9 — вентиль.

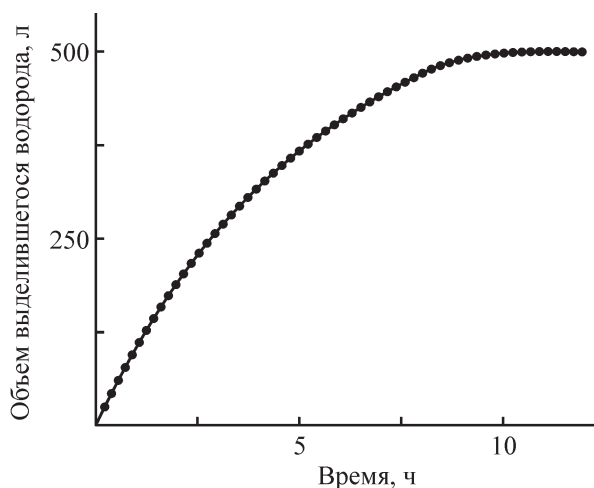


Рис. 6. Зависимость объема водорода, выделившегося из аккумулятора, от времени.

в композитный баллон емкостью 1 л, осуществили герметичную сборку аккумулятора (рис. 5) и провели гидрирование. При этом экспериментально установлено, что для полной активации сплава оптимально проведение 4 циклов гидрирование при давлении водорода 35 атм—дегидрирование при 0.5 атм.

Для проверки количества запасенного водорода при температуре 298 К аккумулятор с прогидрированным сплавом подключали к счетчику газа барабанного типа ГСБ-400 через установку с датчиком давления и регулируемыми вентилями. В течение эксперимента давление в системе поддерживалось регулировочными вентилями на уровне 1.1–1.2 атм.

Через 12 ч давление на входе в счетчик газа сравнялось с атмосферным давлением, и эксперимент был прекращен. На протяжении всего эксперимента каждые 10 мин фиксировались значения на газовом счетчике, и из них был получен объем водорода, прошедший через счетчик, для построения кривой зависимости объема выделившегося водорода от времени (рис. 6). Всего за время эксперимента выделилось 500 л водорода. Расчетное значение (исходя из значений массы засыпанного интерметаллического соединения, его водородоемкости при 35 атм и свободного объема баллона) составляло 505 л.

Разработанный металлгидридный аккумулятор водорода (рис. 5) обладает следующими техническими характеристиками: содержание водорода — не менее 0.5 м³, давление на плато при 298 К — 2.2 ± 0.2 атм, чистота получаемого водорода — 99.9999%, потеря емкости после 30 000 циклов — не более 15%, масса аккумулятора — 4.6 кг, масса интерметаллида — 3.2 кг.

Выводы

Установлена линейная зависимость увеличения логарифма равновесного давления водорода для гидридных фаз в системе $(La,Ce)Ni_5-H_2$ с ростом содержания Ce, что связано с уменьшением объема элементарной ячейки интерметаллидов. На основании установленной зависимости выбраны составы интерметаллических соединений, обладающих давлениями гидрирования и дегидрирования от 1 до 16 атм при температуре окружающей среды, — $La_{0.8}Ce_{0.2}Ni_5$ и $La_{0.9}Ce_{0.1}Ni_5$.

Сконструированный и созданный при использовании интерметаллида $La_{0.8}Ce_{0.2}Ni_5$ как рабочего вещества металлгидридный аккумулятор содержит 0.5 м³ водорода высокой чистоты (99.9999 мас%), работает при комнатной температуре (равновесное давление водорода для гидрида при 298 К соответствует ~2.2 атм) и сохраняет высокую работоспособность при продолжительной работе (потеря емкости после 30 000 циклов составляет не более 15%).

Полученные технико-эксплуатационные характеристики свидетельствуют о возможности использования разработанного металлгидридного аккумулятора многократного действия не только в лабораторных условиях, но и в промышленных системах водородного запасаения энергии из возобновляемых источников.

Финансирование работы

Работа проведена при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение № 05.574.21.0209, уникальный идентификатор RFMEFI57418X0209).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

В. Б. Сон провел синтез гидридов интерметаллических соединений, осуществил эксперименты по исследованию водородсорбционных свойств интерметаллидов, выбрал наиболее перспективные интерметаллиды. Ю. Я. Шимкус выплавил и аттестовал сплавы, изготовил и провел испытания металлгидридного аккумулятора водорода. С. А. Можжухин построил изотермы давления водорода—состав гидридной фазы в системе интерметаллид—водород и определил термодинамические параметры. М. С. Бочарников выплавил сплавы, сконструировал и определил технико-эксплуатационные характери-

стики металлгидридного аккумулятора водорода. Э. Э. Фокина осуществила поиск и провела анализ литературных источников, выполнила физико-химический анализ химического и фазового составов сплавов и гидридных фаз. Б. П. Тарасов поставил задачу, проанализировал литературные источники, организовал экспериментальные исследования. Б. П. Тарасов, В. Б. Сон и Э. Э. Фокина участвовали в написании текста и оформлении статьи. Все авторы принимали участие в анализе и обсуждении результатов.

Информация об авторах

Сон Владимир Бронеславович,

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1578-1714>

Шимкус Юстинас Янюсович,

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8793-3879>

Можжухин Сергей Александрович,

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3212-840X>

Фокина Эвелина Эрнестовна,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1360-6621>

Бочарников Михаил Сергеевич,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1934-3495>

Тарасов Борис Петрович, к.х.н.,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8721-4831>

Список литературы

- [1] Giorgio D., Francesco S., Giuseppe N., Nico R., Samuele D. N., Salvatore M., Vincenzo A., Laura A. Development of a solar powered hydrogen fueling station in smart cities applications // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017. V. 42. P. 27884–27893. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.07.047>
- [2] Tiago S., Felipe L., Mario E. S. M., Julio C. M. S. Production, storage, fuel stations of hydrogen and its utilization in automotive applications — a review // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017. V. 42. P. 24597–24611. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.063>
- [3] Rusman N. A. A., Dahari M. A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage applications // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. P. 12108–12126. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.244>
- [4] Tarasov B. P. Metal-hydride accumulators and generators of hydrogen for feeding fuel cells // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2011. V. 36. P. 1196–1199. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.07.002>
- [5] Schur D. V., Gabdullin M. T., Bogolepov V. A., Veziroglu A., Zaginaichenko S. Yu., Savenko A. F., Meleshevich K. A. Selection of the hydrogen-sorbing material for hydrogen accumulators // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. P. 1811–1818. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.10.011>
- [6] Yan H., Xiong W., Wang L., Li B., Li J., Zhao X. Investigations on AB₃-, A₂B₇- and A₅B₁₉-type La–Y–Ni system hydrogen storage alloys // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017. V. 42. P. 2257–2264. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.049>
- [7] Тарасов Б. П., Лотоцкий М. В., Яртысь В. А. Проблема хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумуляции водорода // *Рос. хим. журн.* 2006. Т. L. № 6. С. 34–48 [Tarasov B. P., Lototskii M. V., Yartys V. A. Problem of hydrogen storage and prospective uses of hydrides for hydrogen accumulation // *Russ. J. Gen. Chem.* 2007. V. 77. N 4. P. 694–711. <https://doi.org/10.1134/S1070363207040329>].
- [8] Wang L., Young K., Nei J., Pawlik D., Ng K. Y. S. Hydrogenation of AB₅ and AB₂ metal hydride alloys studied by in situ X-ray diffraction // *J. Alloys Compd.* 2014. V. 616. P. 300–305. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.07.125>
- [9] Zhou X., Young K., West J., Regalado J., Cherisol K. Degradation mechanisms of high-energy bipolar nickel metal hydride battery with AB₅ and A₂B₇ alloys // *J. Alloys Compd.* 2013. V. 580. P. 373–377. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.014>
- [10] Han X., Wu W., Bian X., Liu X., Huang L., Wu J. A performance study of AB₅ hydrogen storage alloys with Co being replaced by Be – Cu // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. P. 7445–7452. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.100>
- [11] Ma Z., Zhou W., Wu C., Zhu D., Huang L., Wang Q., Tang Z., Chen Y. Effects of size of nickel powder additive on the low-temperature electrochemical performances and kinetics parameters of AB₅-type hydrogen storage alloy for negative electrode in Ni/MH battery // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 660. P. 289–296. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.11.078>
- [12] Casini J. C. S., Silva F. M., Guo Z., Liu H. K., Fario R. N., Takeishi H. Effects of substituting Cu for Sn on the microstructure and hydrogen absorption properties of Co-free AB₅ alloys // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. P. 17022–17028. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.107>
- [13] Modibane K. D., Lototskyy M., Davids M. W., Williams M., Hato M. J., Molapo K. M. Influence of co-milling with palladium black on hydrogen sorption performance and poisoning tolerance of surface modified AB₅-type hydrogen storage alloy // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 750. P. 523–529. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.04.003>
- [14] Marzia P., Enrico I., Alessandro Z., Franco P. Nanostructured metal hydride — Polymer composite as fixed bed for sorption technologies. Advantages of an innovative combined approach by high-energy ball milling and extrusion techniques // *Renew. Energy*. 2017. V. 110. P. 69–78. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.07.074>

- [15] *Yilmaz F., Ergen S., Hong S.-J., Uzun O.* Effect of bismuth on hydrogen storage properties of melt-spun LaNi_{4.7-x}Al_{0.3}Bi_x ($x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$) ribbons // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2018. V. 43. P. 20243–20251. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.07.090>
- [16] *Zhou W., Ma Z., Wu C., Zhu D., Huang L., Chen Y.* The mechanism of suppressing capacity degradation of high-Al AB₅-type hydrogen storage alloys at 60°C // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. P. 1801–1810. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.10.070>
- [17] *Emmanuel S., Emmanuel Z., George T., Zoe M., Vasilis A., Christodoulus Chr., Athanasios S.* Metal hydride hydrogen compressors: Current developments & early markets // *Renew. Energy*. 2018. V. 127. P. 850–862. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.04.073>
- [18] *Erika T., Sebastian C., Fernando Z., Veronica D.* Temperature performance of AB₅ hydrogen storage alloy for Ni-MH batteries // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. P. 19684–19690. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.015>
- [19] *Tarasov B. P., Bocharnikov M. S., Yanenko Yu. B., Fursikov P. V., Minko K. B., Lototsky M. V.* Metal hydride hydrogen compressors for energy storage systems. // *IOP Publ. J. Phys. Energy*. 2020. V. 2. ID 024005. <https://doi.org/10.1088/2515-7655/ab6465>
- [20] *Tarasov B. P., Bocharnikov M. S., Yanenko Y. B., Fursikov P. V., Lototsky M. V.* Cycling stability of RNi₅ (R = La, La+Ce) hydrides during the operation of metal hydride hydrogen compressor // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2018. V. 43. P. 4415–4427. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.086>
- [21] *Odyseos M., De Rango P., Christodoulou C. N., Hlil E. K., Steriotis T., Karagiorgis G., Charalambopoulou G., Papapanagiotou T., Ampoumogli A., Psycharis V., Kouloukakis E., Fruchart D., Stubos A.* The effect of compositional changes on the structural and hydrogen storage properties of (La–Ce)Ni₅ type intermetallics towards compounds suitable for metal hydride hydrogen compression // *J. Alloys Compd.* 2013. V. 580. P. 268–270. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.01.057>
- [22] *Сон В. Б., Володин А. А., Тарасов Б. П., Денис Р. В., Яртысь В. А.* Водородсорбционные и электрохимические свойства интерметаллических соединений La₂MgNi₉ и La_{1.9}Mg_{1.1}Ni₉ // *Изв. АН. Сер. хим.* 2016. № 8. С. 1971–1976 [*Son V. B., Volodin A. A., Tarasov B. P., Denys R. V., Yatyts V. A.* Hydrogen sorption and electrochemical properties of intermetallic compounds La₂MgNi₉ and La_{1.9}Mg_{1.1}Ni₉ // *Russ. Chem. Bull.* 2016. V. 65. N 8. P. 1971–1976. <https://doi.org/10.1007/s11172-016-1538-1>].
-