

ТЕПЛО- И МАССООБМЕН, СВОЙСТВА РАБОЧИХ ТЕЛ И МАТЕРИАЛОВ

ВОДОРОДАККУМУЛИРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ ТИТАНА С ЖЕЛЕЗОМ (ОБЗОР)¹

© 2024 г. М. В. Лотоцкий^{a, b}, М. В. Дэвидс^b, В. Н. Фокин^a, Э. Э. Фокина^a, Б. П. Тарасов^{a, c, d, *}

^aФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
просп. Академика Семенова, д. 1, г. Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^bHuSA Systems Centre of Competence, University of the Western Cape, Robert Sobukwe Rd., Bellville, 7535 South Africa

^cНациональный исследовательский университет “Высшая школа экономики”,
Мясницкая ул., д. 20, Москва, 101000 Россия

^dМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, д. 1, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 16.08.2023 г.

После доработки 26.09.2023 г.

Принята к публикации 27.09.2023 г.

Разработка компактных, безопасных и эффективных методов хранения водорода является одной из ключевых проблем водородной энергетики. Используемые в настоящее время технологии хранения водорода в виде сжатого газа или криогенной жидкости требуют значительных капиталовложений и расходов на обслуживание компрессорного и криогенного оборудования, характеризуются высокими энергозатратами, при их реализации необходимы особые меры по обеспечению безопасности, а также применение водородно-нейтральных конструкционных материалов. Перспективным путем решения указанных проблем для среднемасштабных систем хранения является использование металлгидридов, обеспечивающих наиболее простое в исполнении, компактное и безопасное, по сравнению с традиционными методами, хранение водорода. Однако высокая стоимость гидридообразующих материалов сдерживает реализацию данного подхода. Применение сплавов на основе интерметаллида TiFe позволило бы снизить расходы на металлгидридное хранение водорода более чем в 5 раз. Это обстоятельство является причиной растущего интереса специалистов в области водородных энерготехнологий к водород аккумулялирующим материалам на основе сплавов титана с железом. Хотя системы водорода с интерметаллидом TiFe и его производными изучаются более 50 лет, в последние годы поиск путей повышения устойчивости их водородсорбционных характеристик к отравлению кислородсодержащими примесями в газовой и твердой фазах приобрел особую актуальность. В настоящей статье приводится обзор исследований и разработок, направленных на получение, исследование свойств и применение сплавов титана с железом с улучшенными водородсорбционными характеристиками. Проведен анализ данных, представленных в научной литературе, сформулированы подходы к разработке высокоэффективных гидридообразующих материалов на базе интерметаллида TiFe и систем хранения водорода на их основе.

Ключевые слова: водородная энергетика, водородное материаловедение, хранение водорода, гидриды металлов, сплавы титана с железом, интерметаллиды, водородсорбционные свойства, металлгидридные технологии

DOI: 10.56304/S0040363624030032

Проблемы хранения и транспортировки водорода сдерживают внедрение водородных энерготехнологий, интенсивно развиваемых в России и за ее пределами в последние 5–10 лет [1, 2]. Основной сложностью является чрезвычайно низкая плотность газообразного водорода (0.09 кг/м³

при нормальных условиях), увеличение которой требует применения физических методов (компримирования или ожижения) или химического связывания. Существующие промышленные методы хранения водорода и его транспортировки базируются на компримировании водорода до высоких (от 15 до 70 МПа) давлений или на его ожижении при сверхнизких (–253°C) температурах. Оба метода имеют существенные недостатки,

¹ Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-13-00418, <https://rscf.ru/project/23-13-00418/>

такие как необходимость обеспечить безопасность и надежность процессов, большие стоимость вспомогательного компрессорного и криогенного оборудования. Трудности возникают также из-за потребности в дефицитных и дорогих конструкционных материалах, не подверженных водородному охрупчиванию. Приходится учитывать и неизбежные потери водорода, испаряющегося из криогенных систем, где он хранится в сжиженном виде [3, 4]. Высокие энергозатраты на компримирование и ожижение водорода, достигающие соответственно до 15 и 30–50% его теплоты сгорания, обуславливают низкий КПД и значительные расходы на эксплуатацию интегрированных водородных систем, в которых используются традиционные системы хранения водорода. Близкие по уровню энергозатраты (до 25% теплоты сгорания водорода) характерны и для систем хранения водорода в химически связанном состоянии (обратно гидрируемые органические соединения) [5].

Для малых и средних объемов хранения водорода (до нескольких десятков килограммов H_2) наиболее перспективными считаются системы, основанные на применении обратимых низкотемпературных металлгидридов. Такие системы характеризуются чрезвычайно высокой плотностью хранения (до 150 кг/м^3 , что более чем в 2 раза превышает плотность жидкого H_2), умеренными диапазонами рабочих температур (0–100°C) и давлений водорода (от 0.1 до 10 МПа в зависимости от состава гидридообразующего материала), повышенной безопасностью. Умеренные энергозатраты (7–14% теплоты сгорания водорода) определяются возможностью использовать низкопотенциальное тепло, выделяющееся при работе компонентов интегрированных систем возобновляемой энергетики (электролизер и батарея топливных элементов) [6, 7]. Другими преимуществами металлгидридных систем являются их технологическая гибкость и возможность сочетать несколько функций (например, хранение, компримирование и очистку водорода) в едином устройстве, что открывает широкие перспективы оптимизации водородных энерготехнологий для многих практических приложений [8].

В аккумуляторах водорода, разработанных с 1980-х годов многими группами исследователей, используются главным образом интерметаллические сорбенты водорода типа AB_5 на основе редкоземельных (А) и переходных (В) металлов, многокомпонентные фазы Лавеса состава AB_2 ($A = Ti + Zr$; $B = Mn + Cr + V + Fe$), а также объемно-центрированные кубические (ОЦК) сплавы на основе интерметаллида $TiFe$ (тип АВ) и твердых растворов на основе ванадия и системы $Ti-Cr$. Характеристики типичных сплавов – поглотителей водорода приведены в табл. 1 [8, 9].

Данные по стоимости исходного сырья для приготовления сплавов (в пересчете на 1 г хранимого водорода) показаны в последнем столбце таблицы.

Несмотря на значительные изменения мировых цен за последние два десятилетия на металлические компоненты гидридообразующих сплавов, методика расчета расходов на хранение водорода, исходя из стоимости сырья для приготовления сплава и его водородоемкости [9], дает достаточно реалистичные оценки. В настоящее время соответствующие расходы определяются в основном стоимостью лантана для $LaNi_5$ (84.6 дол/кг) и титана для $TiFe$ (17 дол/кг) [10]. Расчет по аналогии с методикой [9] в данном случае дает значения 0.40 и 1.74 дол. на 1 г хранимого водорода для $TiFe$ и $LaNi_5$ соответственно. Таким образом, если в 1999 г. хранение единицы массы водорода в интерметаллиде $LaNi_5$ было примерно в 2.5 раза дороже, чем в $TiFe$, то сейчас это соотношение увеличилось до 4.3, т.е. в 1.7 раза.

Помимо стоимости исходного сырья, существенный вклад в стоимость гидридообразующих сплавов вносят расходы на их приготовление. Компоненты сплавов типа AB_2 (кроме циркония) меньше стоят и доступнее компонентов сплавов AB_5 , в которых содержатся редкоземельные элементы. Однако металлургическое производство титансодержащих сплавов сопряжено с трудностями, обусловленными высокими температурами затвердевания и агрессивностью расплавов [11, 12]. Конечная стоимость гидридообразующих материалов этих двух типов становится примерно одинаковой и, по данным авторов, в настоящее время составляет 50–60 дол/кг при объеме заказа свыше 100 кг. Основными поставщиками сплавов типа AB_5 являются китайские компании (например, Jiangsu JITRI [13]). Сплавы типа AB_2 ограниченной номенклатуры производятся германской компанией GfE Gesellschaft für Elektrometallurgie GmbH под торговой маркой Hydralloy C [14]. Информации о коммерческих поставщиках ОЦК твердых растворов для хранения водорода авторами настоящей статьи не обнаружено, по-видимому, дефицит предложения обусловлен трудностью приготовления и обработки этих сплавов [8].

Высокая стоимость гидридообразующих сплавов типов AB_5 и AB_2 зарубежного производства и отсутствие поставщиков твердых ОЦК растворов для хранения водорода определяют экономическую нецелесообразность использования этих водородаккумулирующих материалов в среднемасштабных системах хранения (более 1 кг H_2).

Сплавы на основе $TiFe$ (тип АВ) имеют близкие водородаккумулирующие характеристики, сырье для их производства – наименьшую стоимость и значительный потенциал для дальнейшего снижения.

Таблица 1. Основные характеристики некоторых сплавов – поглотителей водорода и стоимость исходного сырья для их производства [9]

Группа	Состав сплава	Водородо-емкость, % (по массе)	Равновесное давление диссоциации гидрида p_D при $t = 25^\circ\text{C}$, кПа	Гистерезис абсорбции/ десорбции H_2 , $\ln(p_A/p_D)$	Стоимость сырья в пересчете на 1 г хранимого водорода дол. США*
AB ₅	MmNi ₅ **	1.46	2323	1.65	0.64
	LaNi ₅	1.49	182	0.13	0.77
	LaNi _{4.25} Al _{0.75}	1.13	2	0.23	1.24
AB ₂	Ti _{0.98} Zr _{0.02} V _{0.43} Fe _{0.09} Cr _{0.05} Mn _{1.5}	1.90	1111	–	0.37
	ZrFe _{1.5} Cr _{0.5}	1.50	404	0.34	1.21
	ZrMn ₂	1.77	0.101	0.99	1.25
AB	TiFe	1.86	414	0.64	0.31
	TiFe _{0.85} Mn _{0.15}	1.90	263	0.62	0.32
Твердые ОЦК растворы	(V _{0.9} Ti _{0.1}) _{0.95} Fe _{0.05}	3.70***	51	0.80	0.59
		1.80****			

* По курсу 1999 г.
 ** Mm = мишметалл.
 *** Максимальная водородоёмкость.
 **** Обратимая водородоёмкость.

Стоимость титансодержащего сырья для производства сплавов на основе титана и железа на 2009 г. [15, 16] составляла, дол/кг:

Ti (прокат).....	40
Ti (слиток)	20
Ti (губка)	10
TiO ₂ (в зависимости от чистоты)	0.4–2.1
FeTiO ₃ (ильменит)	0.09

Как следует из приведенных данных, стоимость титансодержащего сырья – наиболее дорогого исходного компонента для производства указанных сплавов – может варьироваться в широких пределах, что обусловлено сложностью и высокой стоимостью производства металлического титана. В первую очередь это относится к процессам выделения титана из соединений и его очистки. При получении TiFe прямым восстановлением смешанного оксида титана и железа – ильменита (FeTiO₃) – без необходимости разделения Ti и Fe стоимость сырья будет минимальной, а конечный продукт обойдется в 5 раз дешевле, чем сплавы типов AB₅ и AB₂, которые традиционно используются в системах хранения водорода.

Вместе с тем использование сплавов TiFe для хранения водорода сдерживается катастрофиче-

ским влиянием кислородсодержащих примесей: загрязнение сплава 2.5% (по массе) кислорода приводит к падению водородоёмкости до нуля [17], а присутствие 0.1% кислорода и/или водяных паров в водороде – к пассивации поверхности сплава и, как следствие, резкому ухудшению кинетики абсорбции им водорода [18].

В последние годы все более актуальным становится поиск путей повышения устойчивости водородсорбционных характеристик сплавов титана с железом к “отравлению” кислородсодержащими примесями в газовой и твердой фазах. Это обстоятельство подтверждается анализом библиографической базы данных Scopus (рис. 1) начиная с первых работ Рейли и Висвалла (1972–1974 гг.), в которых сообщалось об открытии водородсорбционных свойств интерметаллида TiFe [19–21]. На рисунке показано, что после некоторого спада интенсивности исследований в период с 1990 по 2000 г. с 2015 г. начался рост числа публикаций по данной тематике. С 2019 г. публикационная активность превысила таковую в начальный период (1980–1990 гг.). За последние три года число ежегодно появляющихся в печатных изданиях работ (39 в 2021 г., 24 в 2022 г. и 32 за январь – сентябрь 2023 г.) превысило их максимальное ежегодное число в предыдущий период (23 в 1983 г.). За весь период с

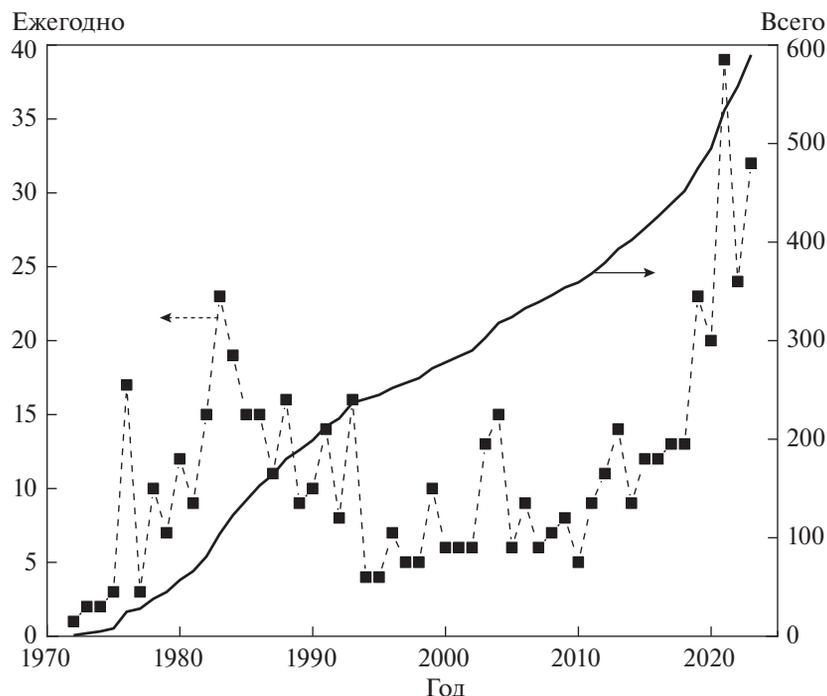


Рис. 1. Количество публикаций по водородоаккумулирующим материалам на основе сплавов титана с железом по данным международной базы данных Scopus (<https://www.scopus.com/>). Выборка от 23 сентября 2023 г. По критерию: Title-Abstract-Keywords: TiFe OR “iron titanium” AND hydrogen

1970-х годов по настоящее время найдено около 600 индексированных публикаций. Некоторые из них проанализированы в обзорах [22–24], где сплавы на основе TiFe отмечены как наиболее перспективные для создания стационарных металлгидридных систем хранения водорода и использования низкопотенциального тепла.

В настоящей статье приводится обзор исследований и разработок, направленных на получение, изучение свойств сплавов титана с железом и применение этих сплавов для аккумуляции водорода. Особое внимание уделяется методам повышения водородоемкости, облегчения активации, улучшения кинетики гидрирования/дегидрирования и возможности промышленного крупнотоннажного производства сплавов с воспроизводимыми водородсорбционными характеристиками.

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОДАККУМУЛИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ Ti–Fe

В соответствии с диаграммой состояния системы Fe–Ti (рис. 2), интерметаллид TiFe (кубическая структура типа CsCl) образуется по перитектической реакции при эквимолярном соотношении титана и железа в расплаве. Интерметаллид имеет сравнительно узкую область гомогенности — от

49.8 до 52.8 ат. %² Ti в наиболее широкой области при температуре эвтектики TiFe – β -Ti, равной 1085°C.

Температура затвердевания TiFe (1317°C) ниже температуры затвердевания сплавов – поглотителей водорода типа AB₅ на основе редкоземельных металлов (около 1350°C) и значительно ниже температур затвердевания сплавов типа AB₂ на основе титана (1500–1650°C), что обуславливает меньшие сложности получения данного интерметаллида по сравнению со сплавами – поглотителями водорода других типов [11, 12].

Некоторые методы приготовления сплавов на основе интерметаллида TiFe представлены в табл. 2. Сплавы TiFe могут быть получены плавкой исходных металлов, прямым восстановлением FeTiO₃ или смеси оксидов титана и железа металлтермией, высокотемпературным электролизом FeTiO₃ или смеси оксидов титана и железа в расплаве солей, спеканием порошков исходных металлов в атмосфере инертного газа или водорода, механохимической обработкой смеси порошков титана или его гидроксида с железом в шаровой мельнице, а также комбинацией указанных методов.

Несмотря на преимущества технологий получения сплавов титана с железом, базирующихся

² Процентное содержание компонента по числу атомов.

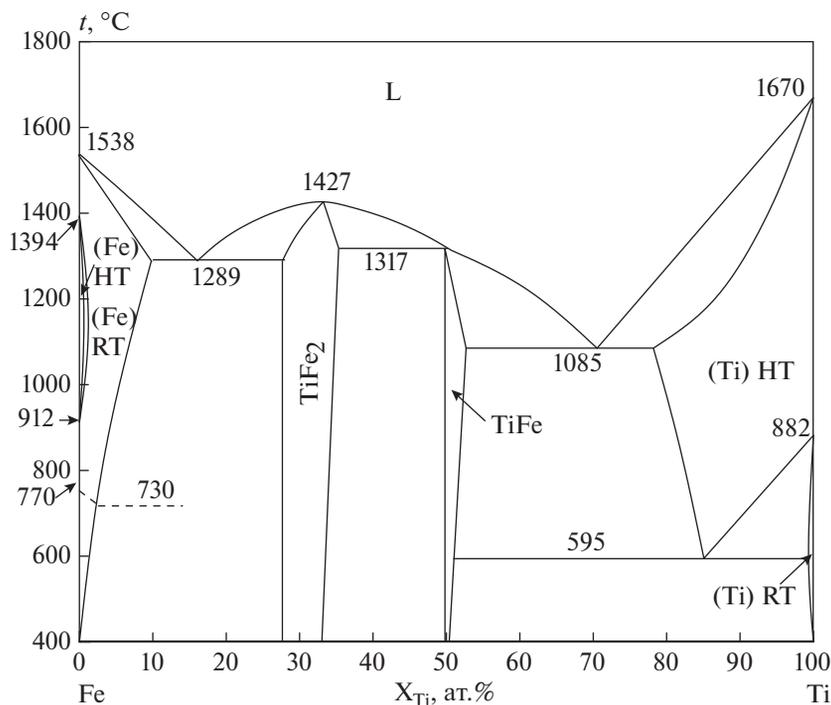


Рис. 2. Диаграмма состояния Fe–Ti [25].

X_{Ti} — атомная доля титана в сплаве Ti–Fe; L — жидкость (расплав); HT — высокотемпературная модификация; RT — комнатная температура

на применении методов порошковой металлургии [27–35] и/или металлотермии [16, 36, 37], немаловажной проблемой при их реализации остается плохая воспроизводимость водородоемкости конечного продукта. Для близких по составу сплавов водородоемкость варьируется от 0.67 до 1.86% (по массе) H. Как было показано в [40], основной причиной расхождения результатов и снижения водородоемкости является загрязнение сплава кислородом. Более подробно эта проблема будет обсуждена в следующем разделе.

Таким образом, сплавление металлических компонентов остается главной технологией приготовления водородаккумулирующих материалов на основе сплавов титана и железа. Анализ факторов, влияющих на качество титановых сплавов (в том числе как поглотителей водорода), приготовленных методом индукционной плавки, был проведен в 2020 г. международной группой (специалисты из ЮАР, России, КНР), в которую были включены и авторы настоящей статьи [12].

Сдерживающим фактором развития промышленных технологий сплавления является высокая агрессивность титаносодержащих расплавов. Взаимодействие расплава с материалом тигля приводит к загрязнению конечного продукта кислородом при использовании оксидных тиглей или углеродом, если тигли выполнены из графита. Поэтому для крупнотоннажного производства водородаккумулирующих сплавов на основе титана

применяют бестигельные гарнисажные печи с плазменным нагревом. Особенностью получения сплавов на основе интерметаллида TiFe также является необходимость обеспечения медленного затвердевания расплава [26].

ОСОБЕННОСТИ И ПУТИ УЛУЧШЕНИЯ ВОДОРОДСОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ИНТЕРМЕТАЛЛИДА TiFe И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Зависимость водородсорбционных свойств интерметаллида TiFe и его производных от предыстории образца и условий его гидрирования была отмечена еще в первых исследованиях взаимодействия данных сплавов с водородом [19–21]. Последующие исследования в основном были направлены на выявление факторов, влияющих на вышеуказанный эффект. В настоящем разделе приводится краткий обзор результатов этих работ.

Водородсорбционные характеристики интерметаллида TiFe и их модифицирование через варьирование составом сплава

Результаты подробных исследований водородсорбционных свойств интерметаллида TiFe были впервые опубликованы в 1974 г. Рейли и Висваллом [21]. Согласно полученным ими данным, интерметаллид стехиометрического состава имеет

Таблица 2. Методы приготовления сплавов – поглотителей водорода на основе интерметаллида TiFe

Метод	Преимущества	Проблемы	Литературные источники
Сплавление компонентов (Ti, Fe, легирующие добавки)	Отработанная технология. Воспроизводимость состава. Высокая чистота продукта	Высокие энергозатраты. Взаимодействие расплава с материалом тигля при использовании индукционной плавки	[9, 21, 26]
Спекание порошков металла в атмосфере инертного газа или водорода	Более простое оборудование. Меньшие энергозатраты. Лучшие характеристики активации и кинетики гидрирования конечного продукта	Загрязнение конечного продукта. Уменьшение водородоемкости	[27–29]
Помол в шаровой мельнице порошков Ti + Fe или TiH ₂ + Fe	То же	Плохая воспроизводимость характеристик конечного продукта. Проблемы масштабирования. Загрязнение конечного продукта. Уменьшение водородоемкости	[30–35]
Прямое металлотермическое восстановление FeTiO ₃ или смеси TiO ₂ + Fe ₂ O ₃	Меньшая стоимость сырья. Более простое оборудование. Меньшие энергозатраты	Плохая воспроизводимость характеристик конечного продукта. Проблемы масштабирования. Загрязнение конечного продукта. Уменьшение водородоемкости	[16, 36, 37]
Прямое восстановление FeTiO ₃ или смеси TiO ₂ + Fe ₂ O ₃ высокотемпературным электролизом в расплавах солей	Меньшая стоимость сырья. Синтез конечного продукта в одну стадию	Сложное оборудование, трудности при его эксплуатации и обслуживании. Коррозия оборудования. Высокие затраты. Проблемы масштабирования	[38, 39]

два плато давления на изотермах десорбции в интервале температур 0–70°C и давлений водорода 0.01–7.0 МПа (рис. 3, а). В соответствии с изотермами давление – состав и данными рентгенографических исследований, впоследствии уточненных в [41], была построена фазовая диаграмма системы TiFe–H₂ (рис. 3, б). На диаграмме видно, что интерметаллид TiFe образует два гидрида: моногидрид β-TiFeH и дигидрид γ-TiFeH₂. Максимальное содержание водорода в γ-гидриде, соответствующее значению атомного отношения H/(Ti + Fe) = 1.0 или составу гидрида TiFeH₂, равняется 1.91% (по массе).

Уточненная диаграмма состояния псевдобинарной системы TiFe–H₂ показана на рис. 4 [42]. Помимо β-TiFeH_{-1.1} и γ-TiFeH_{1.9}, в системе также образуются гидридные фазы δ-TiFeH_{-1.3} и ε-TiFeH_{>1.9}. В последующих работах β- и δ-фазы стали называть различными модификациями β-гидрида (β₁ и β₂).

Наличие двух модификаций моногидрида интерметаллида TiFe было в дальнейшем подтверждено рентгенографическими и нейтронографическими исследованиями, результаты которых были обобщены в [43]. Соответствующие данные приведены в сокращенном виде в табл. 3. Образование β-моногидрида сопровождается ромбической деформацией кубической кристаллической решетки исходного интерметаллида с увеличением объема элементарной ячейки (ΔV) на формульную единицу TiFe ($\Delta V/V_0 = 11–12\%$, где V_0 – объем элементарной ячейки исходного интерметаллида). Образование γ-дигидрида сопровождается дальнейшим расширением ромбической кристаллической решетки ($\Delta V/V_0 = 17–18\%$) с возможной моноклинной деформацией, которую наблюдали авторы работ [41, 44, 45].

Водородсорбционные свойства интерметаллида TiFe очень чувствительны к стехиометрии

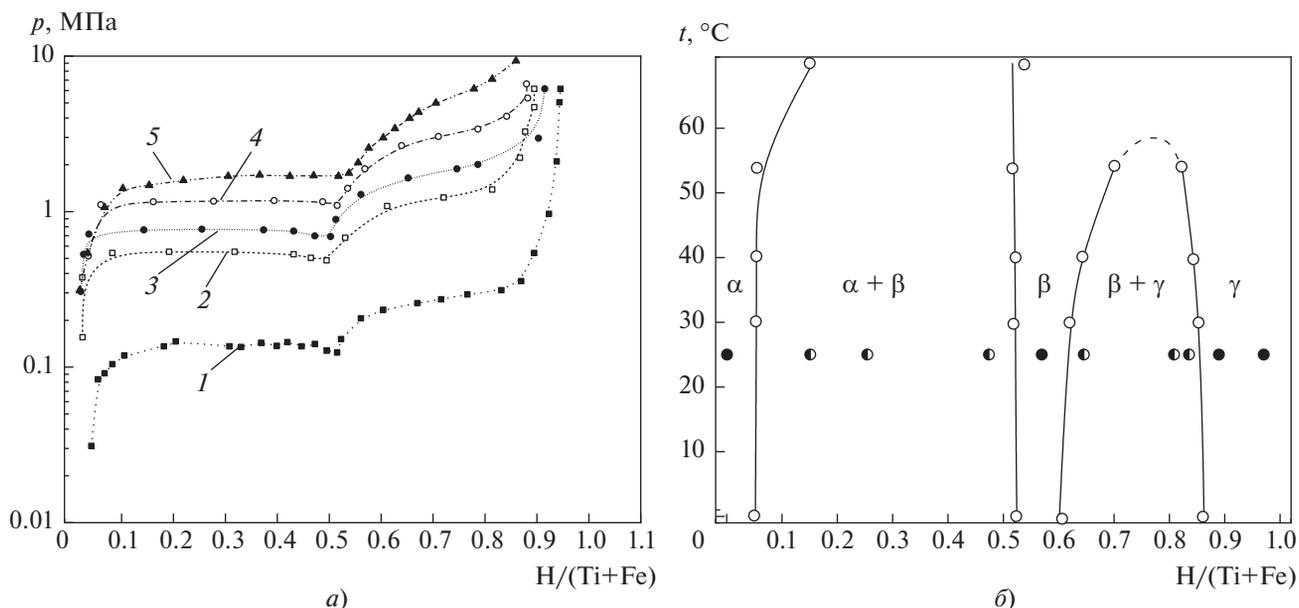


Рис. 3. Изотермы десорбции водорода (а) и фазовая диаграмма (б) системы TiFe–H₂ [21].

Температура, °С: 1 – 0; 2 – 30; 3 – 40; 4 – 55; 5 – 70.

Точки на рис. б: черные — однофазные образцы; закрашенные черным наполовину — двухфазные образцы; светлые — границы раздела однофазной и двухфазной областей

исходного сплава, т.е. атомному отношению Ti/Fe. Уменьшение этого отношения ниже единицы приводит к резкому падению как максимальной, так и обратимой водородоемкости. При росте Ti/Fe выше единицы максимальная водородоемкость увеличивается от 1.86% (по массе) для TiFeH_{1.95} до 1.9–2.0% (по массе) для гидридов Ti_{1+x}Fe. При этом наблюдается слияние двух сегментов плато давления, соответствующих α–β- и

β–γ- переходам, в одно наклонное плато во всей области концентраций водорода (см. изотермы для TiFe и Ti_{1.14}Fe на рис. 5). Однако при этом увеличивается остаточное содержание водорода в гидриде при низких давлениях и умеренных температурах, составляя примерно 20 и 50% максимальной водородоемкости для Ti/Fe = 1.14 и 2.01 соответственно [21], что приводит к уменьшению обратимой водородоемкости. Последующие ис-

Таблица 3. Структура интерметаллида TiFe и гидридных фаз на его основе [43]

H/(Ti+Fe) (фаза)	Сингония	Периоды решетки, нм
0–0.03 (α)	Кубическая	a = 0.296–0.301
0.5 (β ₁)	Ромбическая	a = 0.293–0.299 b = 0.432–0.454 c = 0.428–0.442
0.7 (β ₂)	»	a = 0.309 b = 0.451 c = 0.439
0.85–1.0 (γ)	»	a = 0.698–0.704 b = 0.612–0.624 c = 0.281–0.283
	Моноклинная	a = 0.470–0.473 b = 0.283–0.284 c = 0.469–0.472 (β = 96.9–97.3°)

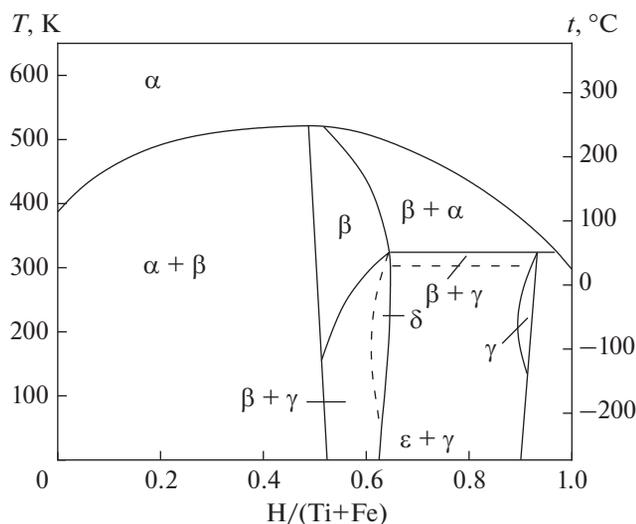


Рис. 4. Фазовая диаграмма системы TiFe–H₂ по данным [42]

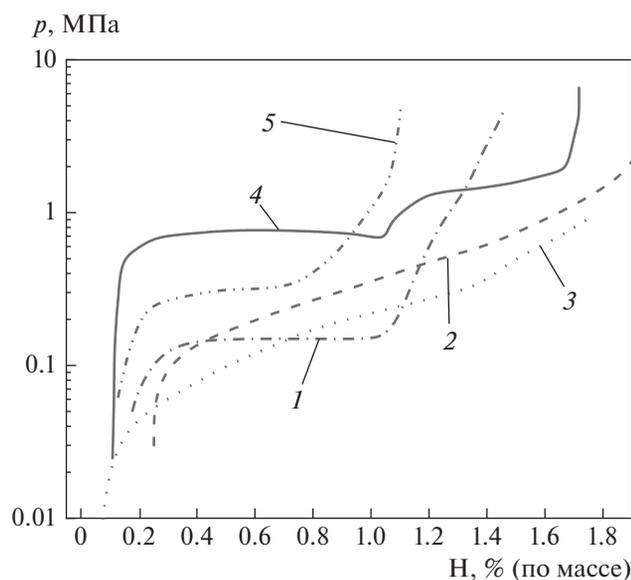


Рис. 5. Изотермы десорбции водорода из гидрированных сплавов на основе интерметаллида TiFe [21, 22, 46].

Сплав/температура, °C: 1 – TiFe_{0.9}Ni_{0.1}/50; 2 – Ti_{1.14}Fe/40; 3 – Ti_{1.1}Fe_{0.8}Mn_{0.2}/40; 4 – TiFe/40; 5 – Ti_{0.9}Zr_{0.1}Fe/30

следования [22, 46–49] показали, что оптимальные стехиометрические отношения Ti/Fe, соответствующие максимальной обратимой водородоемкости, лежат в пределах от 1.05 до 1.10.

Во многих работах, посвященных улучшению водородсорбционных характеристик сплавов на основе TiFe, описывается легирование базового

сплава различными металлическими добавками [22]. Анализ влияния замещения железа переходными (Cr, Cu, Mn, Ni) и непереходными (Al, Be) металлами на термодинамику взаимодействия сплавов с водородом проведен в [50]. Хотя легирование позволяет изменять термодинамические характеристики взаимодействия таких сплавов с водородом в значительно меньшей степени, чем интерметаллидов типов AB₅ и AB₂ (см. табл. 1 и рис. 5), оно дает возможность существенно улучшить параметры активации и кинетику гидрирования, а также уменьшить “отравляемость” водородаккумулирующих сплавов присутствующими в водороде примесями.

Наибольший положительный эффект наблюдался при легировании TiFe марганцем [51–55], ванадием [56–59] и хромом [60–62]. Было показано, что такое замещение снижает энергию активации диффузии водорода в металлической матрице, тем самым улучшая кинетику гидрирования/дегидрирования [63]. Улучшение кинетики также связывали с образованием небольших количеств новых фаз в составе сплава (например, фаза Лавеса C14 и интерметаллид Ti₂Fe для TiFe_{0.85}Cr_{0.15} [62]), катализирующих гидрирование фазы на основе TiFe. Дальнейшие улучшения могут быть достигнуты путем введения нескольких переходных металлов, замещающих как титан (Zr, Hf), так и железо (Mn, Ni, Cr, Co, V) при стехиометрическом соотношении A/B (A = Ti + Zr + ..., B = Fe + Mn + ...) в диапазоне значений 1.05–1.10 [64–75], а также небольших (до 3 ат. %) добавок редкоземельных металлов или иттрия, выполняющих роль раскислителя при приготовлении сплава [76–84].

Влияние газовых примесей на характеристики активации и кинетику гидрирования и пути его преодоления

Основными недостатками интерметаллида TiFe являются трудность его активации и высокая чувствительность водородсорбционных свойств к наличию примесей в водороде [9]. Было показано, что за 30 циклов абсорбции ($p = 1.39$ МПа, $t = 25^\circ\text{C}$) водорода, содержащего 300 ppm кислорода или паров воды, с последующей десорбцией ($p = 0.139$ МПа, $t = 25^\circ\text{C}$) обратимая водородоемкость TiFe и TiFe_{0.85}Mn_{0.15} снижается более чем на треть [85], а при содержании этих примесей 1000 ppm и близких условиях циклирования водородоемкость падает вдвое менее чем за 10 циклов [18]. Было установлено, что затруднение активации и ухудшение водородсорбционных свойств сплавов на основе TiFe при работе на загрязненном водороде обусловлены пассивацией кластеров железа, являющихся активными центрами диссоциативной хемосорбции водорода. Проблемой оказывается и пассивация поверхности сплава

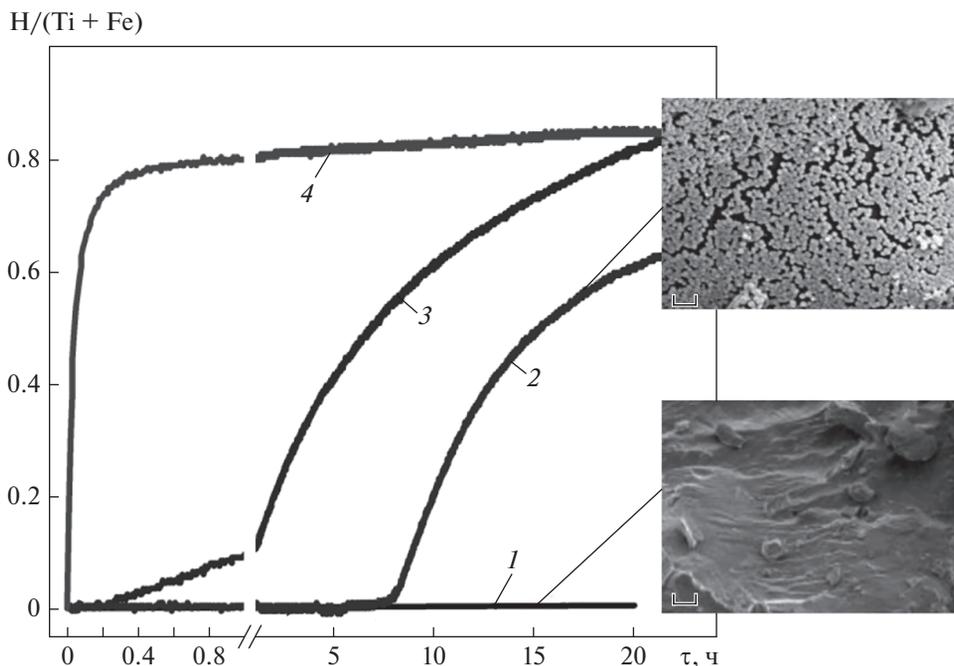


Рис. 6. Абсорбция водорода при $p(\text{H}_2) = 3$ МПа и $t = 20^\circ\text{C}$ интерметаллидом TiFe, полученным дуговой плавкой [28]. 1, 2 – первое гидрирование после дегазации при комнатной температуре; 3, 4 – второе гидрирование после вакуумирования при $t = 400^\circ\text{C}$. 1, 3 – немодифицированный сплав; 2, 4 – сплав после модификации поверхности химическим осаждением наночастиц Pd. На врезках с указателями на кривые 1 и 2 приведены растровые электронные микрофотографии образцов немодифицированного сплава (маркер 1 мкм) и сплава, модифицированного Pd (маркер 200 нм)

вов оксидами титана, которые образуются из-за примесей кислорода и влаги в водороде. Исследования данных эффектов были начаты еще в конце 1970-х годов [86], однако в последние годы они были возобновлены с привлечением современных расчетно-теоретических и экспериментальных методов [87–89].

Основной способ преодоления нежелательных эффектов, связанных с пассивацией поверхности гидридообразующих сплавов, – нанесение на поверхность наночастиц металлов, являющихся активными катализаторами диссоциативной хемосорбции водорода. К таким катализаторам относятся палладий, никель или их смесь [28, 90–92].

На рис. 6 показаны кривые абсорбции водорода интерметаллидом TiFe, полученным электродуговой плавкой. Пассивация поверхности исходного образца кислородом и водяными парами при контакте с воздухом приводит к тому, что поглощения водорода не наблюдается без предварительного нагрева в вакууме (кривая 1), а гидрирование после вакуумирования при $t = 400^\circ\text{C}$ протекает крайне медленно с достижением примерно 80%-ной степени превращения за сутки (кривая 3). В то же время образец TiFe с нанесен-

ными наночастицами палладия начинает поглощать водород без вакуумного нагрева (кривая 2; морфология покрытия иллюстрируется микрофотографией на соответствующей врезке), а гидрирование после вакуумного нагрева, в основном, завершается за 10–20 мин (кривая 4). Наблюдаемый эффект обусловлен каталитической активностью наночастиц Pd в процессе диссоциации молекул H_2 , а также частичным удалением поверхностных оксидов в ходе модификации поверхности TiFe химическим восстановлением Pd из водного раствора его солей [28].

Введение палладия в TiFe приводит к аналогичному улучшению характеристик активации. Наряду с восстановлением из растворов солей, добавление палладия может быть осуществлено замещением Fe на Pd (от 5% по числу атомов железа) при выплавке сплава [93], помолот TiFe с примерно 1% (по массе) палладиевой черни [94] или осаждением палладия из паров его летучих соединений на поверхность TiFe [91]. Следует отметить, что при химическом осаждении палладия из водных растворов расход благородного металла может быть сведен к минимуму. При реализации оригинальных технологий осаждения, позволяющих использовать растворы солей благородных металлов в малых концентрациях (включая

сточные воды соответствующих производств) [95], такой подход не приведет к существенному удорожанию конечного продукта при значительном улучшении параметров активации, кинетики абсорбции/десорбции H_2 и устойчивости водородсорбционных характеристик при работе на загрязненном водороде.

В качестве катализатора диссоциативной хемосорбции водорода при гидрировании TiFe может быть использован более дешевый никель. Но по сравнению с палладием каталитический эффект никеля значительно менее выражен. При введении никелевого катализатора помолком с TiFe [96] улучшения, аналогичные наблюдаемым при помолке с палладием [94], происходят при содержании никеля в 5 раз большем. Использование катализатора в виде наночастиц Ni на графеновом носителе позволяет уменьшить необходимое количество никеля. Как было показано авторами настоящего обзора, такие катализаторы гидрирования хорошо зарекомендовали себя в высокотемпературных гидридных композициях на основе гидроксида магния [97–99]. Обнадёживающие результаты были получены и для низкотемпературных интерметаллических гидридов [100].

Улучшение характеристик активации также наблюдалось для сплавов TiFe с небольшими добавками кислорода, вносимыми путем введения оксидов на стадии приготовления. В составе таких сплавов имеется кислородсодержащая интерметаллическая фаза $Ti_4Fe_2O_{1-x}$, являющаяся эффективным катализатором гидрирования TiFe [17, 28, 40, 63]. Однако, во избежание снижения водородоемкости сплава (см. следующий подраздел), количество введенного кислорода должно быть строго ограничено.

Влияние неметаллических примесей в сплавах на основе интерметаллида TiFe на водородоемкость, характеристики активации и кинетику гидрирования

Водородсорбционные характеристики интерметаллида TiFe существенно зависят от наличия в сплаве неметаллических примесей, в первую очередь кислорода и углерода, которые могут быть внесены в сплав при его приготовлении. Причиной этого является высокая реакционная способность титана, взаимодействующего с данными примесями при высоких температурах с образованием оксидов, карбидов либо титансодержащих фаз внедрения [12]. В результате титан выводится из системы Ti–Fe, способствуя образованию стабильного интерметаллида $TiFe_2$ (см. рис. 2), не поглощающего водород. Было показано, что $TiFe_2$ появляется в сплавах состава $Ti_{1+x}Fe$ ($x = 0–0.1$) при введении добавок углерода и бора даже в

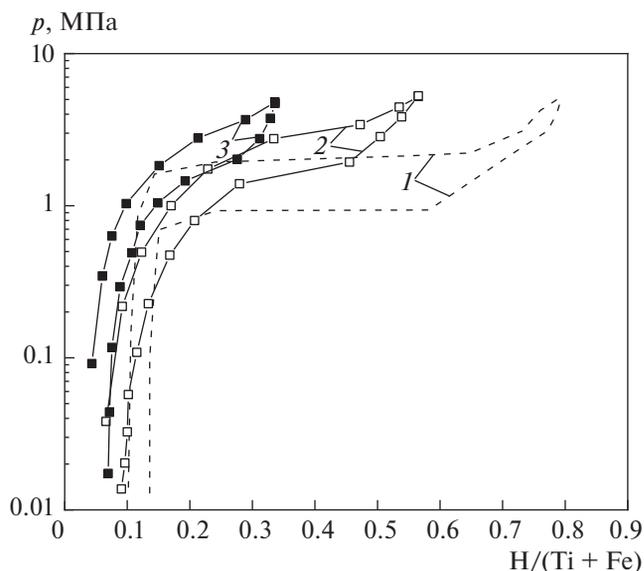
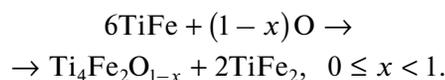


Рис. 7. Изотермы абсорбции и десорбции водорода для сплавов TiFe и $TiFeC_{0.001}$ при $t = 50^\circ C$ [101]. 1 – TiFe (отожженный); 2 – $TiFeC_{0.001}$ (литой); 3 – $TiFeC_{0.001}$ (отожженный)

очень малых, около 0.05 ат. %, концентрациях, при которых соответствующие соединения (карбиды и бориды титана) не образуются [101]. Данное обстоятельство обусловлено стабилизацией фаз титана (как α -, так и β -модификаций) примесями внедрения (углерод и бор), в результате чего равновесие в системе Ti–Fe сдвигается в сторону образования Ti и $TiFe_2$. Кроме этого, примеси внедрения значительно деформируют кристаллическую решетку интерметаллида TiFe, приводя к уменьшению размера междоузлий, доступных для внедрения водорода. В результате резко снижается водородоемкость сплава, растет давление плато и увеличивается его наклон (рис. 7).

При загрязнении сплава TiFe кислородом наблюдается диспропорционирование интерметаллида по схеме [17]:



В результате диспропорционирования образуются не поглощающий водород интерметаллид $TiFe_2$, а также интерметаллический субоксид $Ti_4Fe_2O_{1-x}$ со структурой η -фазы (структурный тип, производный от Ti_2Ni). Несмотря на то что η - $Ti_4Fe_2O_{1-x}$ является эффективным поглотителем водорода и катализатором гидрирования (см. предыдущий подраздел), его гидрид характеризуется повышенной стабильностью и десорбирует водород только при высоких температурах [17, 102, 103]. В результате обратимая водородоем-

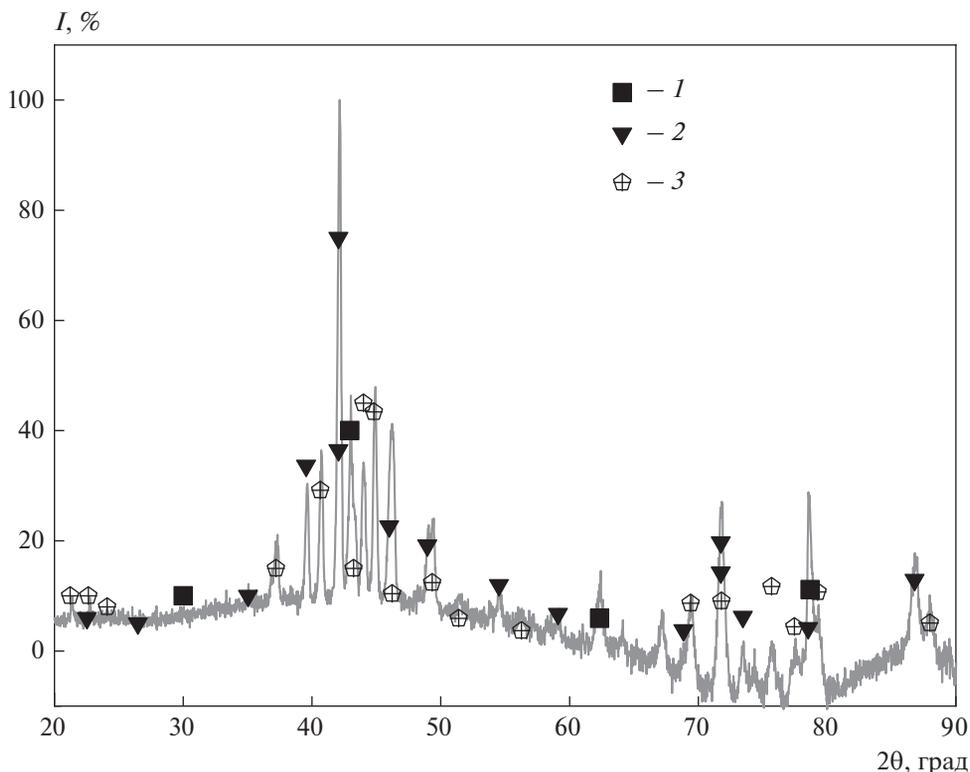


Рис. 8. Дифрактограмма ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) сплава TiFe, полученного индукционной плавкой в алюмосиликатном тигле [17].

1 – TiFe, 2 – $\eta\text{-Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}_{1-x}$, 3 – TiFe_2

кость снижается и, в соответствии с балансом приведенной реакции при $x = 0$, падает до нуля при содержании кислорода в сплаве, равном всего 2.5% (по массе) [17]. Источником кислорода может быть как его примесь в газовой фазе, так и контактирующие с шихтой оксиды, включая материал тигля для индукционной плавки. Последнее иллюстрируется дифрактограммой сплава стехиометрического состава TiFe (рис. 8), полученного индукционной плавкой в алюмосиликатном тигле. Основными фазами сплава являются TiFe_2 и $\eta\text{-Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}_{1-x}$, а содержание целевого продукта, интерметаллида TiFe, не превышает 10% (по массе).

В то же время, как было показано в предыдущем подразделе, введение кислорода облегчает активацию и улучшает кинетику гидрирования. Согласно данным [17], такие улучшения при сохранении приемлемой водородоемкости сплава могут быть достигнуты при содержании в нем кислорода до 0.2% (по массе).

Также было показано, что отжиг кислородсодержащих сплавов титана с железом приводит к уменьшению содержания фазы $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}_{1-x}$ с растворением кислорода в матрице TiFe, что повышает водородоемкость и несколько уменьшает стабильность интерметаллического гидрида. От-

меченные расхождения в водородоемкости сплавов TiFe, скорее всего, обусловлены разным содержанием кислорода и его неоднородным распределением в фазах сплава [40].

Другим путем повышения обратимой водородоемкости сплавов титана и железа с избытком кислорода (в частности, образующихся при металлотермическом восстановлении FeTiO_3) может быть дополнительное введение добавок Zr, Cr, Mn, Ni и Cu – при этом фазовый состав сплава изменяется с образованием фаз Лавеса, обладающих приемлемыми водородсорбционными характеристиками [16, 103].

Производство водородаккумулирующих сплавов титана с железом и систем хранения водорода на их основе

Во многих работах, опубликованных за последние 5 лет, рассматриваются технологические приемы улучшения характеристик активации сплавов Ti–Fe, применимые для их крупномасштабного производства [52, 104–111]. Это прежде всего механическая и механохимическая обработка исходного сплава, в ряде случаев сочетаемая с вакуумным нагревом до умеренных температур и обработкой водородом.

Водородаккумулирующие материалы на основе сплавов титана с железом используются некоторыми промышленными компаниями для крупномасштабных стационарных энергосистем и морского транспорта на топливных элементах. Одна из таких компаний – GKN Hydrogen (Германия) (<https://www.gknhydrogen.com>) – производит металлгидридные системы хранения водорода вместимостью от 10 до 250 кг H₂ с использованием сплавов TiFe собственного производства. Интенсивные исследования и разработки водородаккумулирующих материалов на основе сплавов титана и железа проводятся в КНР (State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central Southern University, Changsha, Hunan; School of Materials and Metallurgy, University of Inner Mongolia Ministry of Science and Technology; Shandong Kunneng Environmental Protection Technology Co., Ltd), Германии (Institute of Hydrogen Technology, Helmholtz-Zentrum Hereon GmbH, Geesthacht), Республике Корея (Korean Institute of Industrial Technology, Gangneung; Hanyang University, Seoul) и США (Faculty of Materials Science and Engineering, University of Utah, Salt Lake City).

Производство и применение водородаккумулирующих материалов на основе сплавов титана и железа является перспективным для России, поскольку сырьевые и технологические возможности ряда отечественных предприятий, включая крупнейшего в мире производителя титана ПАО “Корпорация ВСМПО-АВИСМА”, позволяют обеспечить российское крупнотоннажное производство таких сплавов.

ВЫВОДЫ

1. Системы водорода с интерметаллидом TiFe и его производными изучаются уже более 50 лет. В последние годы стал особо актуальным поиск путей улучшения водородсорбционных характеристик таких сплавов, включая облегчение активации, улучшение кинетики абсорбции-десорбции водорода, рост сопротивляемости “отравлению” кислородсодержащими примесями в газовой фазе. Активно изучаются возможности крупнотоннажного производства продукта, характеризующегося воспроизводимой высокой водородоемкостью.

2. Многочисленные экспериментальные и расчетно-теоретические работы, выполненные в последнее десятилетие, показали возможность существенного улучшения водородсорбционных свойств сплавов на основе TiFe:

легированием металлическими добавками наряду с оптимизацией стехиометрического состава сплава и введением раскислителей, содержащих редкоземельные металлы;

контролируемым внесением добавок кислорода;

модификацией поверхности сплавов на основе TiFe наночастицами металлов, являющихся активными катализаторами диссоциативной хемосорбции водорода;

созданием композитов с углеродными наноматериалами, одновременно являющимися катализаторами гидрирования и защищающими поверхность базового гидридообразующего сплава от взаимодействия с примесями в водороде.

3. Проведенный анализ научной литературы позволяет сделать вывод, что в мире ведутся интенсивные разработки технологий, обеспечивающих крупнотоннажное производство высококачественных водородаккумулирующих материалов на основе сплавов титана с железом.

4. Водородаккумулирующие материалы на основе сплавов титана с железом выпускаются некоторыми промышленными компаниями. Эти материалы используются в крупномасштабных стационарных энергосистемах и морском транспорте, работающем на топливных элементах.

5. Производство и применение водородаккумулирующих материалов на основе сплавов титана и железа является перспективным для Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Филиппов С.П., Ярославцев А.Б.** Водородная энергетика: перспективы развития и материалы // *Успехи химии*. 2021. Т. 90. № 6. С. 627–643.
2. **Amirthan T., Perera M.S.A.** The role of storage systems in hydrogen economy: A review // *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2022. V. 108. P. 104843. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2022.104843>
3. **A state-of-the-art review on the latest trends in hydrogen production, storage, and transportation techniques** / F. Qureshi, M. Yusuf, Khan M. Arham, H. Ibrahim, B.C. Ekeoma, H. Kamyab, M.M. Rahman, A.K. Nadda, S. Chelliapan // *Fuel*. 2023. V. 340. Art. 127574. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127574>
4. **Morales-Ospino R., Celzard A., Fierro V.** Strategies to recover and minimize boil-off losses during liquid hydrogen storage // *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2023. V. 182. Art. 113360. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113360>
5. **Reversible ammonia-based and liquid organic hydrogen carriers for high-density hydrogen storage: Recent progress** / J.W. Makepeace, T. He, C. Weidenthaler, T.R. Jensen, F. Chang, T. Vegge, P. Ngene, Y. Kojima, P.E. de Jongh, P. Chen, W.I.F. David // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. P. 7746–7767. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.144>
6. **The use of metal hydrides in fuel cell applications** / M.V. Lototsky, I. Tolj, L. Pickering, C. Sita, F. Barbir, V. Yartys // *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.* 2017. V. 27. No. 1. P. 3–20. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2017.01.008>

7. **A review** on thermal coupling of metal hydride storage tanks with fuel cells and electrolyzers / S.A. Cetinkaya, T. Disli, G. Soyuturk, O. Kizilkan, C.O. Colpan // *Energies* (Basel). 2023. V. 16. No. 1. Art. 341. <https://doi.org/10.3390/en16010341>
8. **Lototsky M.V., Tarasov B.P., Yartys V.A.** Gas-phase applications of metal hydrides // *J. Energy Storage*. 2023. V. 72. Part D. Art. 108165. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108165>
9. **Sandrock G.** A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view // *J. Alloys Compd.* 1999. V. 293–295. P. 877–888. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00384-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00384-9)
10. **Market Intelligence Platform.** [Электрон. ресурс.] <https://www.indexbox.io>
11. **Yartys V.A., Lototsky M.V.** Laves type intermetallic compounds as hydrogen storage materials: A review // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 916. Art. 165219. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165219>
12. **A review** on crucibles for induction melting of titanium alloys / S. Fashu, M. Lototsky, M.W. Davids, L. Pickering, V. Linkov, S. Tai, T. Renheng, X. Fangming, P.V. Fursikov, B.P. Tarasov // *Mater. Des.* 2020. V. 186. Art. 108295. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108295>
13. **Modified AB5 type hydrogen storage alloy.** Jiangsu JITRI Advanced Energy Materials Research Institute Co., Ltd. 2021. [Электрон. ресурс.] <http://www.aemcn.com/en/product/327.html>
14. **GfE Alloys: Product Overview.** [Электрон. ресурс.] <https://www.gfe.com/en/products-and-solutions/alloys/product-overview>
15. **Van Vuuren D.S.** Titanium – an opportunity and challenge for South Africa // *Proc. of the 7th Intern. Heavy Minerals Conf. “What next?”*. Johannesburg, South Africa. 20–23 September 2009. https://www.saimm.co.za/Conferences/HMC2009/001-007_vanVuuren.pdf
16. **Davids M.W., Lototsky M., Pollet B.G.** Manufacturing of hydride-forming alloys from mixed titanium – iron oxide // *Adv. Mater. Res.* 2013. V. 746. P. 14–22. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.746.14>
17. **Davids M.W., Lototsky M.** Influence of oxygen introduced in TiFe-based hydride forming alloy on its morphology, structural and hydrogen sorption properties // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. V. 37. No. 23. P. 18155–18162. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.09.106>
18. **Sandrock G.D., Goodell P.D.** Cyclic life of metal hydrides with impure hydrogen: Overview and engineering considerations // *J. Less-Common Met.* 1984. V. 104. No. 1. P. 159–173. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(84\)90452-1](https://doi.org/10.1016/0022-5088(84)90452-1)
19. **Wiswall R.H., Jr., Reilly J.J.** Inverse hydrogen isotope effects in some metal hydride systems // *Inorg. Chem.* 1972. V. 11. No. 7. P. 1691–1696. <https://doi.org/10.1021/ic50113a050>
20. **Reilly J.J., Wiswall R.H., Jr.** Iron titanium hydride: its formation, properties, and application // *Prepr. Pap. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* 1973. V. 18. No. 3. P. 53–77.
21. **Reilly J.J., Wiswall R.H., Jr.** Formation and properties of iron titanium hydride // *Inorg. Chem.* 1974. V. 13. No. 1. P. 218–222.
22. **Substitutional effects** in TiFe for hydrogen storage: A comprehensive review / E.M. Dematteis, N. Berti, F. Cuevas, M. Latroche, M. Baricco // *Mater. Adv.* 2021. V. 2. No. 8. P. 2524–2560. <https://doi.org/10.1039/D1MA00101A>
23. **Research progress** of TiFe-based hydrogen storage alloys / Y.-H. Zhang, C. Li, Z.-M. Yuan, Y. Qi, S.-H. Guo, D.-L. Zhao // *J. Iron Steel Res. Int.* 2022. V. 29. No. 4. P. 537–551. <https://doi.org/10.1007/s42243-022-00756-w>
24. **An overview** of TiFe alloys for hydrogen storage: Structure, processes, properties, and applications / H. Liu, J. Zhang, P. Sun, C. Zhou, Y. Liu, Z.Z. Fang // *J. Energy Storage*. 2023. V. 68. Art. 107772. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107772>
25. **Murray J.L.** Fe-Ti (Iron-Titanium) // *Binary Alloy Phase Diagrams* / Ed. by T.B. Massalski. 2nd Ohio: ASM International, Materials Park, 1990. V. 2. P. 1783–1786.
26. **Friedrich B.** Large-scale production and quality assurance of hydrogen storage (battery) alloys // *J. Mater. Eng. Perform.* 1994. V. 3. No. 1. P. 37–46. <https://doi.org/10.1007/BF02654497>
27. **Antonova M.M., Privalov Y.G.** Sintering behavior of compacts from a mixture of titanium and iron powders in hydrogen // *Soviet Powder Metall. Met. Ceram.* 1986. V. 25. No. 4. C. 291–296.
28. **Chemical surface modification** for the improvement of the hydrogenation kinetics and poisoning resistance of TiFe / M. Williams, M.V. Lototsky, M.W. Davids, V. Linkov, V.A. Yartys, J.K. Solberg // *J. Alloys Compd.* 2011. V. 509. No. S2. P. S770–S774. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.11.063>
29. **Microstructure evolution** and properties of Ti–xFe (x = 1%, 5%, 10%, 15%) alloys prepared by vacuum sintering and hydrogen induced phase transformation sintering / Z. Yan, F. Chen, R. Xu, Y. Liu, B. Liu // *Rare Met. Mater. Eng.* 2020. V. 49. Is. 3. P. 1031–1037.
30. **Novakova A.A., Agladze O.V., Tarasov B.P.** Structural transformations during mechanical milling of Fe + TiH₂ mixture // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2000. V. 45. No. 8. P. 1288–1292.
31. **Synthesis** of TiFe hydrogen absorbing alloys prepared by mechanical alloying and SPS treatment / T. Nobuki, T. Moriya, M. Hatate, J.-C. Crivello, F. Cuevas, J.-M. Joubert // *Metals*. 2018. V. 8. No. 4. Art. 264. <https://doi.org/10.3390/met8040264>
32. **Investigation** on gaseous and electrochemical hydrogen storage performances of as-cast and milled Ti_{1.1}Fe_{0.9}Ni_{0.1} and Ti_{1.09}Mg_{0.01}Fe_{0.9}Ni_{0.1} alloys / H. Shang, Y. Zhang, Y. Li, Y. Qi, S. Guo, D. Zhao // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2018. V. 43. No. 3. P. 1691–1701. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.163>
33. **Mechanochemical synthesis** and hydrogenation behavior of (TiFe)_{100-x}Ni_x alloys / V. Zadorozhnyy, E. Berdonosova, C. Gammer, J. Eckert, M. Zadorozhnyy, A. Bazlov, M. Zheleznyi, S. Kaloshkin, S. Klyamkin //

- J. Alloys Compd. 2019. V. 796. P. 42–46.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.339>
34. **Hydrogen** storage behavior of TiFe alloy activated by different methods / F. Guo, K. Namba, H. Miyaoka, A. Jain, T. Ichikawa // Mater. Lett. X. 2021. V. 9. Art. 100061.
<https://doi.org/10.1016/j.mlblux.2021.100061>
 35. **Hydrogen** storage characteristics of $\text{Ti}_{1.04}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.1}\text{Zr}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Pr}_{0.06}$ alloy treated by ball milling / Y. Li, Y. Zhang, H. Shang, J. Gao, W. Zhang, L. Ju // J. Alloys Compd. 2023. V. 930. Art. 167024.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167024>
 36. **Combustion** synthesis of fine TiFe series alloy powder by magnesiothermic reduction of ilmenite / Y. Wu, C. Yin, Z. Zou, H. Wei, X. Li // Rare Metals. 2006. V. 25. No. 6. P. 280–283.
[https://doi.org/10.1016/S1001-0521\(07\)60089-8](https://doi.org/10.1016/S1001-0521(07)60089-8)
 37. **Low-temperature** chemical synthesis of intermetallic TiFe nanoparticles for hydrogen absorption / Y. Kobayashi, S. Yamaoka, S. Yamaguchi, N. Hanada, S. Tada, R. Kikuchi // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. No. 43. P. 22611–22617.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.04.083>
 38. **Effect** of CaO addition on preparation of ferrotitanium from ilmenite by electrochemical reduction in $\text{CaCl}_2\text{--NaCl}$ molten salt / L. Xiong, Y. Hua, C. Xu, J. Li, Y. Li, Q. Zhang, Z. Zhou, Y. Zhang, J. Ru // J. Alloys Compd. 2016. V. 676. P. 383–389.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.195>
 39. **Electrolytic** reduction of mixed (Fe, Ti) oxide using molten calcium chloride electrolyte / M. Panigrahi, A. Iizuka, E. Shibata, T. Nakamura // J. Alloys Compd. 2013. V. 550. P. 545–552.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.09.029>
 40. **Effect** of oxygen on the hydrogen storage properties of TiFe alloys / H. Liu, J. Zhang, P. Sun, C. Zhou, Y. Liu, Z.Z. Fang // J. Energy Storage. 2022. V. 55. Art. 105543.
<https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105543>
 41. **Reidinger F., Lynch J.F., Reilly J.J.** An x-ray diffraction examination of the FeTi–H₂ system // J. Phys. F: Met. Phys. 1982. V. 12. P. L49–L55.
<https://doi.org/10.1088/0305-4608/12/3/007>
 42. **Кивало Л.И., Антонова М.М., Скороход В.В.** Аккумуляция водорода интерметаллидом титан-железо. Киев: ИПМ АН УССР, 1983.
 43. **In-situ** neutron diffraction during reversible deuterium loading in Ti-rich and Mn-substituted $\text{Ti}(\text{Fe},\text{Mn})_{0.90}$ alloys / E.M. Dematteis, J. Barale, G. Capurso, S. Deledda, M.H. Sørby, F. Cuevas, M. Latroche, M. Baricco // J. Alloys Compd. 2023. V. 935. Art. 168150.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.168150>
 44. **Schäfer W., Will G., Schober T.** Neutron and electron diffraction of the FeTi – D(H) – γ -phase // MRS Bull. 1980. V. 15. No. 5. P. 627–634.
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(80\)90143-9](https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90143-9)
 45. **Cantrell J.S., Bowman R.C., Jr.** Comparison of structures and electronic properties between TiCoH_x and TiFeH_x // J. Less-Common Met. 1987. V. 130. No. 1. P. 69–78.
[https://doi.org/10.1016/0022-5088\(87\)90088-9](https://doi.org/10.1016/0022-5088(87)90088-9)
 46. **Enhancing** the hydrogen storage properties of A_xB_y intermetallic compounds by partial substitution: A short review / A. Lys, J.O. Fadonougbo, M. Faisal, J.-Y. Suh, Y.-S. Lee, J.-H. Shim, J. Park, Y.W. Cho // Hydrogen. 2020. V. 1. P. 38–63.
<https://doi.org/10.3390/hydrogen1010004>
 47. **Ulate-Kolitsky E., Tougas B., Huot J.** Hydrogenation of $\text{Ti}_x\text{Fe}_{2-x}$ -based alloys with overstoichiometric Ti ratio ($x = 1.1, 1.15$ and 1.2) // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. P. 38363–38369.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.077>
 48. **Characterization** of microstructure and surface oxide of $\text{Ti}_{1.2}\text{Fe}$ hydrogen storage alloy / K.B. Park, T.-W. Na, Y.D. Kim, J.-Y. Park, J.-W. Kang, H.-S. Kang, K. Park, H.-K. Park // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. P. 13082–13087.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.105>
 49. **Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Тарасов Б.П.** Исследование взаимодействия титана и его сплавов с железом с водородом и аммиаком // Журн. прикладной химии. 2019. Т. 92. № 1. С. 39–48.
<https://doi.org/10.1134/S0044461819010055>
 50. **An integrated** computational and experimental method for predicting hydrogen plateau pressures of $\text{TiFe}_{1-x}\text{M}_x$ -based room temperature hydrides / J.O. Fadonougbo, K.B. Park, T.-W. Na, C.-S. Park, H.-K. Park, W.-S. Ko // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. P. 17673–17682.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.03.240>
 51. **Nagai H., Kitagaki K., Shoji K.** Microstructure and hydriding characteristics of FeTi alloys containing manganese // J. Less-Common Met. 1987. V. 134. P. 275–286.
[https://doi.org/10.1016/0022-5088\(87\)90567-4](https://doi.org/10.1016/0022-5088(87)90567-4)
 52. **Modi P., Aguey-Zinsou K.-F.** Titanium-iron-manganese ($\text{TiFe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}$) alloy for hydrogen storage: Re-activation upon oxidation // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. No. 31. P. 16757–16764.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.005>
 53. **Tailoring** the activation behaviour and oxide resistant properties of TiFe alloys by doping with Mn / S. Pati, S. Trimbake, M. Vashistha, P. Sharma // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. No. 70. P. 34830–34838.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.08.041>
 54. **Fundamental** hydrogen storage properties of TiFe-alloy with partial substitution of Fe by Ti and Mn / E.M. Dematteis, D.M. Dreistadt, G. Capurso, J. Jepsen, F. Cuevas, M. Latroche // J. Alloys Compd. 2021. V. 874. Art. 159925.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159925>
 55. **Experimental** investigation and thermodynamic modeling of the ternary Ti–Fe–Mn system for hydrogen storage applications / W. Zheng, W. Song, T. Wu, J. Wang, Y. He, X.-G. Lu // J. Alloys Compd. 2021. V. 891. Art. 161957.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161957>
 56. **Калориметрическое** исследование систем TiFe--H_2 и $\text{Ti}_{0.96}\text{Fe}_{0.94}\text{V}_{0.1}\text{--H}_2$ / В.Н. Вербецкий, Р.А. Сиротина, А.П. Савченкова, М.А. Серкова // Изв. АН СССР. Металлы. 1988. № 4. С. 208–211.
 57. **Hydrogen** sorption peculiarities in FeTi-type Ti–Fe–V–Mn alloys / S.V. Mitrokhin, V.N. Verbetsky, R.R. Kaju-

- mov, C. Hong, Y. Zhang // *J. Alloys Compd.* 1993. V. 199. P. 155–160.
58. **Guéguen A., Latroche M.** Influence of the addition of vanadium on the hydrogenation properties of the compounds $\text{TiFe}_{0.9}\text{V}_x$ and $\text{TiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{V}_x$ ($x = 0, 0.05$ and 0.1) // *J. Alloys Compd.* 2011. V. 509. No. 18. P. 5562–5566.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.02.036>
 59. **Tailoring** the equilibrium hydrogen pressure of TiFe via vanadium substitution / J.Y. Jung, Y.-S. Lee, J.-Y. Suh, J.-Y. Huh, Y.W. Cho // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 854. Art. 157263.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157263>
 60. **Microstructures** and hydrogenation properties of $\text{TiFe}_{1-x}\text{M}_x$ alloys / S.-M. Lee, T.-P. Perng, H.-K. Juang, S.-Y. Chen, W.-Y. Chen, S.-E. Hsu // *J. Alloys Compd.* 1992. V. 187. No. 1. P. 49–57.
 61. **Effect** of chromium, manganese and yttrium on microstructure and hydrogen storage properties of TiFe-based alloy / T. Yang, P. Wang, C. Xia, N. Liu, C. Liang, F. Yin, Q. Li // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2020. V. 45. No. 21. P. 12071–12081.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.086>
 62. **On the first** hydrogenation kinetics and mechanisms of a $\text{TiFe}_{0.85}\text{Cr}_{0.15}$ alloy produced by gas atomization / K.B. Park, J.O. Fadonougbo, T.-W. Na, T.W. Lee, M. Kim, D.H. Lee, H.G. Kwon, C.-S. Park, Y.D. Kim, H.-K. Park // *Mater. Charact.* 2022. V. 192. Art. 112188.
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2022.112188>
 63. **Influence** of substitutional impurities on hydrogen diffusion in B_2 -TiFe alloy / A.V. Bakulin, S.S. Kulkov, S.E. Kulkova, S. Hocker, S. Schmauder // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2014. V. 39. No. 23. P. 12213–12220.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.05.188>
 64. **A study** on crystal structure, bonding and hydriding properties of Ti–Fe–Ni intermetallics – behind substitution of iron by nickel / K.D. Ćirić, A. Kocjan, A. Gradišek, V.J. Koteski, A.M. Kalijadis, V.N. Ivanovski, Z.V. Laušević, D.L. Stojić // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2012. V. 37. P. 8408–8417.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.02.047>
 65. **Effects** of Co introduction on hydrogen storage properties of Ti–Fe–Mn alloys / H. Qu, J. Du, C. Pu, Y. Niu, T. Huang, Z. Li, Y. Lou, Z. Wu // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2015. V. 40. P. 2729–2735.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.12.089>
 66. **Lv P., Huot J.** Hydrogen storage properties of $\text{Ti}_{0.95}\text{FeZr}_{0.05}$, $\text{TiFe}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}$ and $\text{TiFeZr}_{0.05}$ alloys // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2016. V. 41. P. 22128–22133.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.091>
 67. **Patel A.K., Sharma P., Huot J.** Effect of annealing on microstructure and hydrogenation properties of $\text{TiFe} + x \text{ wt } \% \text{ Zr}$ ($x = 4, 8$) // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2018. V. 43. P. 6238–6243.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.029>
 68. **Lv P., Liu Z., Dixit V.** Improved hydrogen storage properties of TiFe alloy by doping (Zr + 2V) additive and using mechanical deformation // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. V. 44. P. 27843–27852.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.249>
 69. **Effect** of hafnium addition on the hydrogenation process of TiFe alloy / V. Razafindramanana, S. Gorse, J. Huot, J.L. Bobet // *Energies.* 2019. V. 12. Art. 3477.
 70. **Microstructure** and first hydrogenation properties of TiFe alloy with Zr and Mn as additives / A.K. Patel, A. Duguay, B. Tougas, C. Schade, P. Sharma, J. Huot // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2020. V. 45. P. 787–797.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.239>
 71. **The influence** of refractory metals on the hydrogen storage characteristics of FeTi-based alloys prepared by suspended droplet alloying / P. Kuziora, I. Kunce, S. McCain, N.J.E. Adkins, M. Polański // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2020. V. 45. P. 21635–21645.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.216>
 72. **Effect** of cobalt on the microstructure and hydrogen sorption performances of $\text{TiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}$ alloy / H. Leng, Z. Yu, Q. Luo, J. Yin, N. Miao, Q. Li, K.-C. Chou // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2020. V. 45. P. 19553–19560.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.130>
 73. **Manna J., Tougas B., Huot J.** First hydrogenation kinetics of Zr and Mn doped TiFe alloy after air exposure and reactivation by mechanical treatment // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2020. V. 45. P. 11625–11631.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.043>
 74. **Hydrogen** storage behavior and microstructural feature of a TiFe-ZrCr_2 alloy / T. Ha, S.-I. Lee, J. Hong, Y.-S. Lee, D.-I. Kim, J.-Y. Suh, Y.W. Cho, B. Hwang, J. Lee, J.-H. Shim // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 853. Art. 157099.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157099>
 75. **Effect** of regulating the different proportions of Zr to Mn elements on the hydrogen storage properties of titanium–iron–manganese–hydrogen storage alloys / P. Lv, C. Peng, Q. Liu, C. Zhong, D. Huang, Z. Liu, Q. Zhou, R. Zhao // *RSC Advances.* 2023. V. 13. P. 10157–10167.
<https://doi.org/10.1039/D3RA01131C>
 76. **Su L., Liu F., Bao D.** An advanced TiFe series hydrogen storage material with high hydrogen capacity and easily activated properties // *Int. J. Hydrogen Energy.* 1990. V. 15. No. 4. P. 259–262.
[https://doi.org/10.1016/0360-3199\(90\)90045-Z](https://doi.org/10.1016/0360-3199(90)90045-Z)
 77. **Hydrogen** storage properties of $\text{FeTi}_{1.3} + x \text{ wt } \% \text{ Mn}$ ($x = 0.0, 1.5, 3.0, 4.5, 6.0$) hydrogen storage alloys / J. Ma, H. Pan, X. Wang, C. Chen, Q. Wang // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2000. V. 25. P. 779–782.
[https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(99\)00100-7](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(99)00100-7)
 78. **Hydrogen** storage properties of $\text{Ti}_x\text{Fe} + y \text{ wt } \% \text{ La}$ and its use in metal hydride hydrogen compressor / X. Wang, R. Chen, C. Chen, Q. Wang // *J. Alloys Compd.* 2006. V. 425. P. 291–295.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.01.025>
 79. **Hydrogenation** properties of Ti–Fe–Mn alloy with Cu and Y as additives / W. Ali, M. Li, P. Gao, C. Wu, Q. Li, X. Lu, C. Li // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2017. V. 42. P. 2229–2238.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.01.025>
 80. **Effects** of Cu and Y substitution on hydrogen storage performance of $\text{TiFe}_{0.86}\text{Mn}_{0.1}\text{Y}_{0.1-x}\text{Cu}_x$ / W. Ali, Z. Hao, Z. Li, G. Chen, Z. Wu, X. Lu, C. Li // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2017. V. 42. P. 16620–16631.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.247>

81. **Gosselin C., Huot J.** First hydrogenation enhancement in TiFe alloys for hydrogen storage doped with yttrium // *Metals*. 2019. V. 9. Art. 242. <https://doi.org/10.3390/met9020242>
82. **Influences** of La addition on the hydrogen storage performances of TiFe-base alloy / T. Zhai, Z. Wei, Z. Yuan, Z. Han, D. Feng, Wang Haiyan, Y. Zhang // *J. Phys. Chem. Solids*. 2021. V. 157. Art. 110176. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110176>
83. **Improvement** of hydrogen absorption and desorption properties of TiFe-based alloys by adding yttrium / C. Li, Y. Lan, X. Wei, W. Zhang, B. Liu, X. Gao, Z. Yuan // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 927. Art. 166992. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166992>
84. **Effect** of yttrium content on microstructure and hydrogen storage properties of TiFe-based alloy / Z. Han, Z. Yuan, T. Zhai, D. Feng, H. Sun, Y. Zhang // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2023. V. 48. P. 676–695. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.09.227>
85. **Sandrock G.D., Goodell P.D.** Surface poisoning of LaNi₅, FeTi and (Fe,Mn)Ti by O₂, CO and H₂O // *J. Less-Common Met.* 1980. V. 73. P. 161–168. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(80\)90355-0](https://doi.org/10.1016/0022-5088(80)90355-0)
86. **Hydrogen** storage in FeTi: surface segregation and its catalytic effect on hydrogenation and structural studies by means of neutron diffraction / G. Busch, L. Schlapbach, F. Stucki, P. Fischer, A.F. Andresen // *Int. J. Hydrogen Energy*. 1979. V. 4. P. 29–39. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(79\)90127-7](https://doi.org/10.1016/0360-3199(79)90127-7)
87. **Łodziana Z.** Surface properties of LaNi₅ and TiFe – future opportunities of theoretical research in hydrides // *Front. Energy Res.* 2021. V. 9. Art. 719375. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.719375>
88. **Okseniuk I., Shevchenko D.** SIMS studies of hydrogen interaction with the TiFe alloy surface: Hydrogen influence on secondary ion yields // *Surf. Sci.* 2022. V. 716. Art. 121963. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2021.121963>
89. **Hydrogen** adsorption studies of TiFe surfaces via 3d transition metal substitution / V. Kumar, P. Kumar, K. Takahashi, P. Sharma // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2022. V. 47. No. 36. P. 16156–16164. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.03.138>
90. **Surface-modified** advanced hydrogen storage alloys for hydrogen separation and purification / M.V. Lototsky, M. Williams, V.A. Yartys, Y.V. Klochko, V.M. Linkov // *J. Alloys Compd.* 2011. V. 509. No. S2. P. S555–S561. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.09.206>
91. **Surface** modification of TiFe hydrogen storage alloy by metal-organic chemical vapour deposition of palladium / M.W. Davids, M. Lototsky, A. Nechaev, Q. Naidoo, M. Williams, Y. Klochko // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2011. V. 36. No/ 16. P. 9743–9750. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.05.036>
92. **Advances** in activation property of hydrogen storage for TiFe-based alloy / D. Zhao, Z. Han, T. Zhai, Z. Yuan, Y. Qi, Y. Zhang // *Chin. J. Rare Met.* 2020. V. 44. No. 4. P. 337–351.
93. **Hydrogenation** characteristics of TiFe_{1-x}Pd_x (0.05 ≤ x ≤ 0.30) alloys / I. Yamashita, H. Tanaka, H. Take-shita, N. Kuriyama, T. Sakai, I. Uehara // *J. Alloys Compd.* 1997. V. 253–254. P. 238–240. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)02925-8](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02925-8)
94. **Effects** of relaxation on hydrogen absorption in Fe-Ti produced by ball-milling / L. Zaluski, A. Zaluska, P. Tessier, J.O. Ström-Olsen, R. Schulz // *J. Alloys Compd.* 1995. V. 227. P. 53–57. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)01623-6](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)01623-6)
95. **Pat. US 2011/0009656 A1.** Method of surface modification of metallic hydride forming materials / M. Williams, M.V. Lototsky, A.N. Nechaev, V.M. Linkov. 13.01.2011. <https://www.freepatentsonline.com/y2011/0009656.html>
96. **Effect** of nickel alloying by using ball milling on the hydrogen absorption properties of TiFe / M. Bououdina, D. Fruchart, S. Jacquet, L. Pontonnier, J.L. Soubeyrou // *Int. J. Hydrogen Energy*. 1999. V. 24. P. 885–890. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(98\)00163-3](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(98)00163-3)
97. **Composite** materials with 2D graphene structures: applications for hydrogen energetics and catalysis with hydrogen participation / B.P. Tarasov, A.A. Arbuzov, S.A. Mozhzhuhin, A.A. Volodin, P.V. Fursikov // *J. Struct. Chem.* 2018. V. 59. No. 4. P. 830–838. <https://doi.org/10.1134/S0022476618040121>
98. **Hydrogen** storage behavior of magnesium catalyzed by nickel-graphene nanocomposites / B.P. Tarasov, A.A. Arbuzov, S.A. Mozhzhuhin, A.A. Volodin, P.V. Fursikov, M.V. Lototsky, V.A. Yartys // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. P. 29212–29223. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.033>
99. **Arbuzov A.A., Volodin A.A., Tarasov B.P.** Catalytic synthesis and study of carbon–graphene structures // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2020. V. 94. No. 5. P. 984–989. <https://doi.org/10.1134/S0036024420050039>
100. **Metal** hydride – graphene composites for hydrogen based energy storage / B.P. Tarasov, A.A. Arbuzov, A.A. Volodin, P.V. Fursikov, S.A. Mozhzhuhin, M.V. Lototsky, V.A. Yartys // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 896. Art. 162881. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162881>
101. **Lee S.-M., Perng T.-P.** Effects of boron and carbon on the hydrogenation properties of TiFe and Ti_{1-x}Fe // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2000. V. 25. P. 831–836. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(99\)00107-X](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(99)00107-X)
102. **Mintz M.H., Hadari Z., Dariel M.P.** Hydrogenation of oxygen-stabilized Ti₂MO_x (M = Fe, Co, Ni; 0 ≤ x < 0.5) compounds // *J. Less-Common Met.* 1980. V. 74. P. 287–294. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(80\)90164-2](https://doi.org/10.1016/0022-5088(80)90164-2)
103. **Study** of hydrogen storage properties of oxygen modified Ti-based AB₂ type metal hydride alloy / M.W. Davids, T. Martin, M. Lototsky, R. Denys, V. Yartys // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. P. 13658–13663. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.215>
104. **Mechanical** activation of TiFe for hydrogen storage by cold rolling under inert atmosphere / L.E.R. Vega, D.R. Leiva, R.M. Leal Neto, W.B. Silva, R.A. Silva, T.T. Ishikawa, C.S. Kiminami, W.J. Botta // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2018. V. 43. No. 5. P. 2913–2918. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.12.054>

105. **An alternative** route to produce easily activated nanocrystalline TiFe powder / R.B. Falcão, E.D.C.C. Dammann, C.J. Rocha, M. Durazzo, R.U. Ichikawa, L.G. Martinez, W.J. Botta, R.M. Leal Neto // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2018. V. 43. No. 33. P. 16107–16116.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.07.027>
106. **Outstanding** shortening of the activation process stage for a TiFe-based hydrogen storage alloy / A. Zeaiter, P. Nardin, M.A. Pour Yazdi, A. Billard // *MRS Bulletin*. 2019. V. 112. P. 132–141.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.12.015>
107. **Effect** of ball milling and cryomilling on the microstructure and first hydrogenation properties of TiFe + 4 wt % Zr alloy / P. Lv, M.N. Guzik, S. Sartori, J. Huot // *J. Mater. Res. Technol.* 2019. V. 8. No. 2. P. 1828–1834.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.12.013>
108. **Improved** ball milling method for the synthesis of nanocrystalline TiFe compound ready to absorb hydrogen / L.E.R. Vega, D.R. Leiva, R.M. Leal Neto, W.B. Silva, R.A. Silva, T.T. Ishikawa, C.S. Kiminami, W.J. Botta // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2020. V. 45. No. 3. P. 2084–2093.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.11.035>
109. **Synthesis** of nanostructured TiFe hydrogen storage material by mechanical alloying via high-pressure torsion / E.I.L. Gómez, K. Edalati, F.J. Antigueira, D.D. Coimbra, G. Zepon, D.R. Leiva, T.T. Ishikawa, J.M. Cubero-Sesin, W.J. Botta // *Adv. Eng. Mater.* 2020. V. 22. No. 10. Art. 2000011.
<https://doi.org/10.1002/adem.202000011>
110. **TiFe_{0.85}Mn_{0.05}** alloy produced at industrial level for a hydrogen storage plant / J. Barale, E.M. Dematteis, G. Capurso, B. Neuman, S. Deledda, P. Rizzi, F. Cuevas, M. Baricco // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2022. V. 47. No. 69. P. 29866–29880.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.06.295>
111. **An effective** activation method for industrially produced TiFeMn powder for hydrogen storage / D.M. Dreistadt, T.-T. Le, G. Capurso, J.M. Bellosta von Colbe, A. Santhosh, C. Pistidda, N. Scharnagl, H. Ovri, C. Milanese, P. Jerabek, T. Klassen, J. Jepsen // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 919. Art. 165847.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165847>

Hydrogen-Accumulating Materials Based on Titanium and Iron Alloys (Review)

M. V. Lototsky^{a, b}, M. W. Davids^b, V. N. Fokin^a, E. E. Fokina^a, and B. P. Tarasov^{a, c, d, *}

^a *Federal Research Center for Problems of Chemical Physics and Medical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

^b *HySA Systems Center of Competence, University of the Western Cape, Bellville, 7535 South Africa*

^c *National Research University Higher School of Economics, Moscow, 101000 Russia*

^d *Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

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

Abstract—The development of compact, safe, and efficient methods for storing hydrogen is one of the key problems of hydrogen energy. Currently used technologies for storing hydrogen in the form of compressed gas or cryogenic liquid require significant capital investments and maintenance costs for compressor and cryogenic equipment, are characterized by high energy costs, and their implementation requires special safety measures as well as the use of hydrogen-neutral structural materials. A promising way to solve these problems for medium-scale storage systems is the use of metal hydrides, which provide the simplest, most compact, and safe hydrogen storage compared to traditional methods. However, the high cost of hydride-forming materials hinders the implementation of this approach. The use of alloys based on the TiFe intermetallic compound would reduce the costs of metal hydride hydrogen storage by more than five times. This circumstance is the reason for the growing interest of specialists in the field of hydrogen energy technologies in hydrogen-storage materials based on titanium-iron alloys. Although hydrogen systems with the TiFe intermetallic compound and its derivatives have been studied for more than 50 years, the search for ways to increase the resistance of their hydrogen sorption characteristics to poisoning by oxygen-containing impurities in the gas and solid phases has become particularly relevant in recent years. This article provides an overview of research and development aimed at obtaining, studying the properties, and using titanium-iron alloys with improved hydrogen sorption characteristics. An analysis of the data presented in the scientific literature is presented, and approaches to the development of highly efficient hydride-forming materials based on the TiFe intermetallic compound and hydrogen-storage systems based on them are formulated.

Keywords: hydrogen energy, hydrogen materials science, hydrogen storage, metal hydrides, titanium-iron alloys, intermetallic compounds, hydrogen sorption properties, metal hydride technologies