

УДК 541.44+541.124

## Механохимические подходы к созданию материалов для аккумулялирования водорода на основе гидридов металлов\*

И. Г. КОНСТАНЧУК<sup>1</sup>, К. Б. ГЕРАСИМОВ<sup>1</sup>, J.-L. ВОВЕТ<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)

E-mail: irina@solid.nsc.ru

<sup>2</sup>Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux ICMCB-CNRS, Université Bordeaux 1, 87 Av. Schweitzer, F-33608 Pessac (France)

### Аннотация

Обсуждаются различные механохимические подходы к усовершенствованию сорбционных свойств металлических материалов, аккумулялирующих водород. Приведены некоторые экспериментальные результаты, иллюстрирующие возможности каждого подхода. Установлено, что сорбционные характеристики известных металлов-аккумуляторов водорода можно улучшить, влияя на их структуру, морфологию и свойства поверхности с помощью механической активации и механического сплавления с различными типами добавок. Показана возможность поиска новых материалов, абсорбирующих водород, посредством механохимического синтеза метастабильных композитов из компонентов различной природы, включая термодинамически несмешивающиеся компоненты. Такие композиты могут обладать высокой реакционной способностью по отношению к водороду и служить прекурсорами для синтеза новых фаз. Синтез интерметаллических соединений и гидридных фаз непосредственно в ходе механохимической обработки также открывает возможности для получения новых материалов, перспективных для хранения водорода.

**Ключевые слова:** механохимическая обработка, механическое сплавление, гидриды металлов, хранение водорода

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время разработка эффективных и безопасных способов хранения и транспортировки водорода – одна из важнейших задач, от решения которой во многом зависят дальнейшие перспективы развития “водородной энергетики” [1].

Хранение водорода в виде гидридов металлов или интерметаллических соединений (ИМС) имеет ряд преимуществ по сравнению с иными методами хранения, такими как газовые баллоны высокого давления или криогенные контейнеры со сжиженным водородом, для которых обеспечение безопасности

эксплуатации представляет серьезную проблему. К преимуществам гидридов металлов и ИМС относятся высокая плотность запасенной энергии, безопасность эксплуатации, высокая чистота водорода, получаемого при разложении гидридов, обратимость процессов гидрирования–дегидрирования, благодаря чему их можно многократно использовать в качестве аккумуляторов водорода.

Для решения прикладных задач аккумуляторы водорода должны соответствовать ряду требований, среди которых наиболее значимы следующие:

- 1) обратимость гидрирования;
- 2) содержание водорода;
- 3) “рабочие” температура и давления водорода;
- 4) высокие скорости гидрирования и дегидрирования;

\* Материалы IV Международной конференции “Фундаментальные основы механохимических технологий”, 25–28 июня 2013 г., Новосибирск

- 5) легкая активация;
- 6) устойчивость к примесям, содержащимся в водороде;
- 7) стабильность при циклировании;
- 8) безопасность;
- 9) цена.

Ключевыми параметрами, как правило, считаются водородная емкость, рабочая температура и скорость поглощения и выделения водорода при рабочей температуре.

Основная и пока нерешенная проблема, связанная с хранением водорода в металлах, интерметаллидах и сплавах на их основе, – отсутствие системы, которая обладает высокой водородной емкостью при температуре и давлении водорода, близких к нормальным условиям ( $0 \leq T, \text{ } ^\circ\text{C} \leq 100, 1 \leq P_{\text{H}_2}, \text{ атм} \leq 10$ ). Такая система могла бы способствовать решению многих практических задач [2]. Водородная емкость гидридов, способных выделять водород с высокой скоростью при температуре, близкой к комнатной, как правило, не превышает 2 мас. % H, а гидриды с высокой водородной емкостью при комнатной температуре имеют слишком низкие равновесные давления водорода [3].

Можно выделить два принципиальных направления исследований по улучшению сорбционных характеристик аккумуляторов водорода. Первое – это разработка методов, позволяющих оптимизировать кинетические параметры гидрирования и дегидрирования уже известных металлических фаз, обратно поглощающих водород. Второе направление заключается в изменении термодинамических характеристик систем металл – водород с целью приведения параметров диаграмм “давление – температура – состав гидридной фазы” ( $P$ – $T$ – $C$  диаграмм) к желаемым значениям. И наиболее радикальный путь в этом направлении – поиск новых соединений, способных поглощать и выделять водород в больших количествах при невысоких температурах.

Как показывает многолетний опыт исследований, механохимические методы очень эффективны для развития обоих этих направлений [4–7]. В данной статье основные механохимические подходы к созданию материалов для хранения водорода рассматриваются преимущественно на примере магниевых систем, которые перспективны с точки зрения их водородной емкости,

но имеют ряд существенных ограничений в практическом использовании.

Теоретическое содержание водорода в гидриде магния одно из самых высоких (7.6 мас. %), в то же время для него характерны относительно высокая термическая стабильность (равновесное давление водорода, равное 0.1 МПа, достигается при температуре ~550 К), недостаточно высокие скорости гидрирования и дегидрирования, длительный процесс активации, а также неполное превращение магния в гидрид, что на практике значительно снижает содержание водорода. Попытки улучшить эти характеристики были предприняты многими исследователями.

#### **УЛУЧШЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МАГНИЯ С ВОДОРОДОМ**

##### *Особенности взаимодействия магния с водородом*

К настоящему времени установлено, что лимитирующей стадией поглощения (выделения) водорода магнием является диссоциативная адсорбция (рекомбинация и десорбция) водорода на металлической поверхности [8]. Это объясняет длительные индукционные периоды при первом гидрировании магния, поверхность которого покрыта слоем оксида, на котором диссоциативная адсорбция водорода не происходит, и кинетика первого гидрирования определяется динамикой разрушения оксидной пленки [9]. Как правило, для достижения наибольших скоростей поглощения и выделения водорода необходимо провести так называемую активацию – несколько циклов гидрирования-дегидрирования, в течение которых формируется микроструктура магния.

Зародыши гидрида магния образуются на поверхности магния, и с их ростом частицы магния покрываются плотным слоем гидрида, который препятствует дальнейшему поглощению водорода. Как следствие, не удается достичь полного превращения магния в гидрид; обычно в первом цикле гидрирования степень превращения не превышает 0.9, а в последующих – 0.6–0.7 [10].

Для увеличения скоростей гидрирования и дегидрирования необходимо использовать катализатор, ускоряющий процесс диссоци-

ативной адсорбции водорода. С другой стороны, при введении катализатора снижается водородная емкость, не только за счет дополнительной массы катализатора, но и за счет более раннего формирования плотного слоя гидроксида. Решением этой проблемы могут быть уменьшение размеров частиц магния и модифицирование их поверхности каталитическими добавками или другими реагентами, которые влияют на процессы зародышеобразования гидроксида магния и его морфологию. Кроме того, желательно, чтобы между частицами магния была прослойка, предотвращающая спекание частиц при дегидрировании.

Создание таких микроструктур – нетривиальная задача, а в случае магния она осложняется еще и тем, что магний не сплавляется со многими элементами периодической системы.

В связи с этим механохимические методы оказались наиболее эффективными (а в ряде случаев даже безальтернативными) методами при создании материалов-аккумуляторов водорода, как на основе магния, так и других металлических систем.

#### Механическое сплавление в инертной атмосфере

Методы механического сплавления для создания материалов, аккумулирующих водород, впервые были использованы в работах [4, 5, 11, 12]. Показано, что уже на начальной стадии обработки смеси порошков металлов (в течение почти 5 мин) в центробежных планетарных мельницах образуются композиты со значительной поверхностью раздела входящих в них фаз (рис. 1) и повышенной по сравнению с магнием реакционной способностью по отношению к водороду (рис. 2). Видно, что в отличие от чистого магния и его сплавов, полученных традиционными способами, при гидрировании механических сплавов практически отсутствует проблема их активации: гидрирование, как правило, уже в первом цикле начинается с максимальной скорости. Это означает, что в механических сплавах, в отличие от традиционных, поверхность катализатора доступна для водорода. Это обусловлено специфической структурой поверхности механического

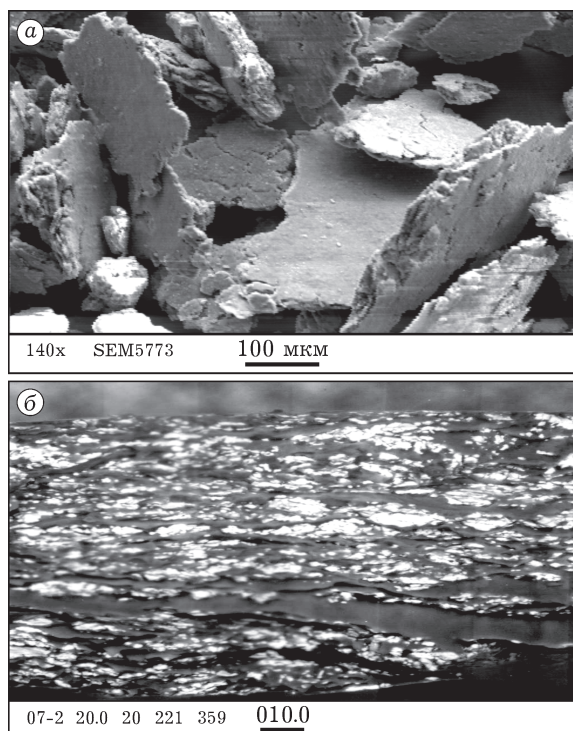


Рис. 1. Типичный вид (а) и слоистая микроструктура (б) механических сплавов магния с металлом-катализатором.

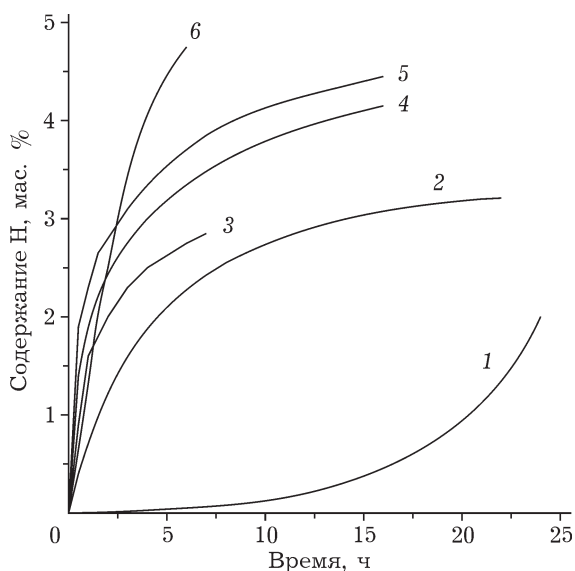


Рис. 2. Первое гидрирование механических сплавов магния с каталитическими добавками ( $T = 615 \text{ K}$ ,  $P_{\text{H}_2} = 1.5 \text{ МПа}$ ): 1 – исходный Mg, 2 – Mg-5% Ti, 3 – Mg-10%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 4 – Mg-5% Fe, 5 – Mg-5% Nb, 6 – Mg-5% Co.

сплава, которая представляет собой разупорядоченный “прозрачный для водорода” слой поверхностных оксидов, а под ним расположены кластеры металла-катализатора [13].

В качестве каталитических добавок к магнию использовались переходные металлы [4–6, 11–13], их оксиды [14–18] или интерметаллиды [19, 20]. Все эти добавки ускоряли реакции гидрирования и дегидрирования, однако микроструктура таких механических сплавов была еще достаточно грубой. Вследствие этого водородная емкость таких композитов варьировала на уровне 4–5 мас. % в зависимости от состава, времени механической обработки и других параметров.

Для уменьшения размеров частиц магния использовались поверхностно-активные добавки, предотвращающие агломерацию частиц магния в процессе механохимической обработки. Такими добавками могут служить некоторые органические соединения или углерод в различных модификациях [21–23].

Интересные результаты получены при использовании в качестве добавок неорганических солей [24–26]. С одной стороны, они способствовали измельчению магния в процессе механохимической обработки, а с другой, — модифицировали его поверхность, что влияло на процессы зародышеобразования гидрида магния. Положительное влияние на кинетику гидрирования и дегидрирования оказывают соли не только переходных металлов, каталитическая активность которых может проявляться в результате их частичного или полного восстановления, но и соли непереходных металлов, такие как NaF, NaCl, MgF<sub>2</sub>, для которых каталитическая активность в процессах, лимитированных диссоциативной хемадсорбцией водорода, не характерна. Водородная емкость механических сплавов магния с солями достигала почти 6 мас. %.

Следует отметить, что механические сплавы на основе магния, полученные в инертной атмосфере, как правило, довольно стабильны на воздухе. С ними можно работать на воздухе без особых предосторожностей, что очень удобно при практическом использовании.

#### **Механохимическая обработка в атмосфере водорода**

Для получения еще более тонких композитов на основе магния предложено проводить механохимическую обработку в атмосфере водорода (так называемое реакционное

механическое сплавление, или реакционный механический размол). В ходе такой механохимической обработки магний превращается в гидрид магния [18, 27] либо гидрид магния используется как исходный реагент [28–30].

Вследствие того что гидрид магния значительно более хрупкий по сравнению с металлическим магнием, механохимическая обработка приводит к его измельчению вплоть до нанокристаллического состояния с размерами блоков когерентного рассеяния порядка десятков нанометров. При совместной механохимической обработке гидрида магния с разными (в основном каталитическими) добавками можно получать нанокомпозиты самых различных составов [31, 32]. После предварительного дегидрирования такие композиты с большой скоростью поглощают водород уже при температурах 373–473 К [28], а при давлении ниже атмосферного они способны выделять водород при относительно невысоких температурах (около 473 К) [28–30]. Необходимо отметить, что свойства этих материалов сохраняются на протяжении более 200 циклов гидрирование–дегидрирование [33, 34].

Наибольшая скорость реакций гидрирования–дегидрирования и высокая водородная емкость получены в результате механического сплавления гидрида магния с соединениями переходных металлов (оксидами, гидридами или солями) [28, 31, 35, 36]. Это обусловлено эффективным измельчением таких добавок за счет их большей по сравнению с металлами хрупкостью, а также восстановлением оксидов или солей с образованием металлических кластеров, равномерно распределенных по частицам гидрида магния. Такая наноструктура обеспечивает высокие скорости последующих реакций гидрирования–дегидрирования и позволяет достигать высоких значений водородной емкости (рис. 3).

Однако полного превращения магния в гидрид в нанокомпозитах все же не происходит, особенно при невысоких температурах проведения экспериментов [28]. Это связано с еще одной особенностью магния, которая проявляется при гидрировании наноразмерных частиц. Ввиду очень низкой растворимости водорода в магнии [37] образование зародыша гидрида в изолированной наночастице магния может быть затруднено, и не

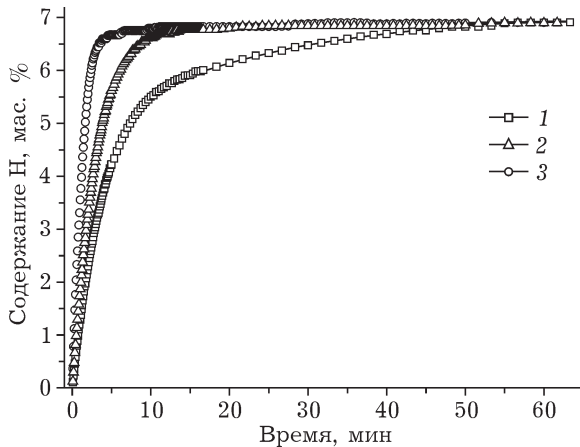


Рис. 3. Гидрирование нанокompозита  $MgH_2-2$  мас. %  $VH$ , полученного в результате реактивного механического сплавления ( $T = 623$  К).  $P_{H_2}$ , МПа: 0.85 (1), 1.05 (2), 1.70 (3).

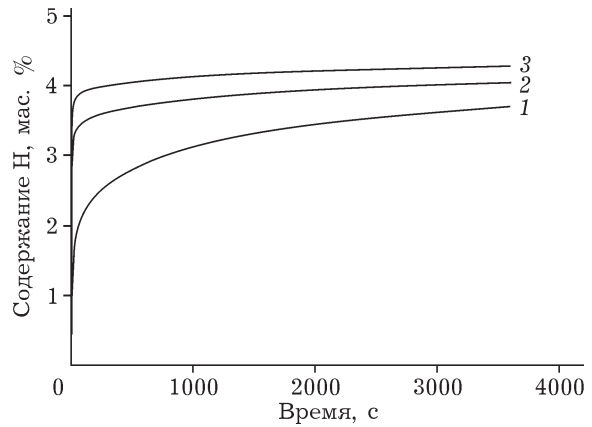


Рис. 4. Влияние давления на поглощение водорода нанокompозитом  $Mg-10\%$   $TiH_2$  при 373 К.  $P_{H_2}$ , МПа: 0.2 (1), 1.0 (2), 1.75 (3).

все частицы нанокompозита вступают в реакцию, в результате чего снижается общая водородная емкость [38]. При повышении концентрации растворенного водорода (например, за счет увеличения давления газообразного водорода в реакторе) растет вероятность образования зародыша в частицах определенного размера. Как следствие, увеличивается количество частиц, вступающих в реакцию, и тем самым повышается водородная емкость (рис. 4). Затрудненное зародышеобразование гидрида в наночастицах магния особенно хорошо проявляется в условиях экспериментов, близких к равновесным [39]. Скорость реакции гидрирования настолько снижается, что рядом авторов это ошибочно принималось за возникновение гистерезиса в области значений равновесного давления водорода при гидрировании и дегидрировании нанокристаллического магния, в то время как для магния с большим размером частиц гистерезис не наблюдается. В работе [38] показано, что контакт между наночастицами магния облегчает зародышеобразование гидрида магния, по-видимому, за счет диффузии водорода от одной частицы к другой, и при разложении гидрида магния также наблюдаются кооперативные эффекты. Из этого следует, что при разработке наноструктурных материалов для хранения водорода следует избегать композитов с изолированными наночастицами магния. Используемые добавки не должны препятствовать диффузии водорода между час-

тицами магния, или же они сами по себе должны быть источниками водорода. Этим условиям удовлетворяют, например, нестехиометричные гидриды переходных металлов, такие как  $TiH_x$ ,  $NbH_x$ ,  $VH_x$ . Экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что на сегодняшний день нанокompозиты магния именно с этими добавками обладают самыми хорошими сорбционными характеристиками [28, 40].

#### ВЛИЯНИЕ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТАЛЛ-ВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ

Как отмечалось выше, создание очень тонких микро- и наноструктур способно существенно облегчить кинетические проблемы гидрирования систем на основе магния. Однако изменить термодинамические свойства известных металл-водородных систем с целью достижения больших давлений водорода при более низких температурах – значительно более сложная задача.

Классическая механическая активация интерметаллидов или гидридов, если и влияет, то лишь на кинетические характеристики реакций, и, как правило, не приводит к значительному и стабильному изменению термодинамических параметров [41], поскольку дефекты, образующиеся в процессе механической активации, отжигаются в течение нескольких циклов гидрирования–дегидрирования.

В принципе, понизить энтальпию реакции разложения гидрида можно путем его сме-

шения с другим компонентом, образующим интерметаллическое соединение с выделяющимся при разложении гидрида металлом [31, 42]. Однако получающееся при дегидрировании интерметаллическое соединение зачастую стабильно и не поглощает водород, что делает процесс необратимым.

Равновесное давление водорода можно также изменять, частично замещая в интерметаллидах одни элементы другими (см., например, [43, 44]). Однако влияние такого замещения, как правило, оказывается незначительным.

#### *Поиск новых фаз, абсорбирующих водород*

Наиболее многообещающим представляется поиск новых фаз и соединений, обратимо поглощающих водород в больших количествах в мягких условиях.

Необычными сорбционными свойствами могут, например, обладать фазы с нетривиальной кристаллической структурой, как это было обнаружено при гидрировании икосаэдрической фазы, впервые полученной в системе Ti–Zr–Ni методом спиннингования [45]. Впоследствии методом механического сплавления были получены объемные образцы [46], позволившие провести полноценные кинетические и термодинамические исследования поглощения и выделения водорода. Было показано, что водород в икосаэдрической фазе состава  $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$  занимает две неравноценные позиции – внутри кластеров Бергмана и между ними. Соответственно, водород в этих двух позициях имеет различную энергию связи и выделяется из них при значительно различающихся температурах.

Примером успешного использования механического сплавления для синтеза новых перспективных гидридных фаз может служить работа канадских исследователей, проведенная на системе Li–Be–H [47]. Авторы ее в результате механического сплавления LiH с Be получили новую гидридную фазу с очень высокой водородной емкостью (более 8 мас. %), способную поглощать и выделять водород при температуре порядка 300 °C. Эта работа не получила дальнейшего развития, по-видимому, из-за токсичности лития и бериллия, что сдерживает их практическое использование, особенно в крупных масштабах.

Среди систем на основе магния известно небольшое число интерметаллических соединений, способных без разложения поглощать и выделять водород. Для практического использования всегда рассматривался только интерметаллид  $Mg_2Ni$ . В основном это связано с тем, что магний термодинамически не смешивается со значительным количеством элементов периодической системы, особенно со многими переходными металлами. Данное обстоятельство ограничивает, но не исключает поиск новых систем для хранения водорода на основе магния. Например, гидрид состава  $Mg_2FeH_6$  [12, 48] получен при гидрировании смеси магния с железом, которые не образуют между собой ни интерметаллиды, ни твердые растворы (взаимная растворимость Mg и Fe в твердом состоянии пренебрежимо мала [49]). Гидриды составов  $Mg_2CoH_5$  и  $Mg_6Co_2H_{11}$  обнаружены в системе Mg–Co–H<sub>2</sub> [50–52], несмотря на отсутствие на фазовой диаграмме Mg–Co интерметаллических соединений, способных поглощать водород. Эти гидриды оказались термически более стабильными, чем  $MgH_2$ , но обладают очень высокой объемной водородной плотностью (свыше  $7 \cdot 10^{22}$  атомов H/см<sup>3</sup>), что важно для практического применения [53].

Приведенные примеры свидетельствуют о принципиальной возможности найти новые гидридные фазы, а использование механохимических методов значительно облегчает поиск новых перспективных систем для хранения водорода. Как уже упоминалось, механическое сплавление позволяет получать композиты с высоким уровнем взаимного диспергирования и перемешивания компонентов, включая компоненты, которые обычными способами не сплавляются. Такие композиты могут использоваться в качестве прекурсоров для последующего взаимодействия с водородом и образовывать новые гидридные фазы.

Благодаря тонкой микроструктуре механических сплавов, удалось синтезировать гидриды в системах Mg–Fe–H<sub>2</sub> и Mg–Co–H<sub>2</sub> в мягких условиях и установить, что образование тройных гидридов возможно как при взаимодействии гидрида магния с железом (кобальтом), так и при непосредственном взаимодействии магния, железа (кобальта) и во-

дорода в условиях, когда гидрид магния не образуется [12, 51, 52, 54].

Комбинирование метода механического сплавления с экструзией при повышенной температуре и холодной прокаткой, которые по сути также являются вариантами механической обработки, позволило авторам работы [55] получить механокомпозиты из магния и железа с нанометровым размером кристаллитов. При их взаимодействии с водородом получен практически 100 %-й выход  $Mg_2FeH_6$ , чего ранее не удавалось достичь ни при гидрировании предварительно приготовленных механокомпозитов [54, 56], ни при непосредственном синтезе в механохимическом реакторе при повышенном давлении водорода [7, 31, 57].

В результате механического сплавления магния и титана (также не взаимодействующих между собой в обычных условиях металлов) получены гомогенные сплавы с объемно-центрированной кубической (ОЦК) структурой [58]. При их взаимодействии с водородом при 8 МПа и 423 К образуется гидрид состава  $Mg_{42}Ti_{58}H_{177}$  (4.7 мас. % H) [59], а при совместной механохимической обработке  $MgH_2$  и Ti получены гидриды составов  $Mg_{40}Ti_{60}H_{113}$  и  $Mg_{29}Ti_{71}H_{57}$  с содержанием водорода 2.9 и 1.4 мас. % соответственно [60].

#### Механохимический синтез в атмосфере водорода

Гидридные фазы можно получить также непосредственно в ходе механохимической обработки при повышенном давлении водорода. При таких условиях в механохимическом реакторе могут протекать очень специфические неравновесные процессы, в ходе которых образуются необычные метастабильные фазы. Например, при механическом сплавлении магния и кобальта в энергонапряженной планетарной мельнице АГО-2 при давлении водорода порядка 0.5 МПа развивается реакция, подобная самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу [52].

На начальных этапах происходит взаимное измельчение металлов и образование большой поверхности раздела фаз Mg/Co. Водород адсорбируется и распределяется по

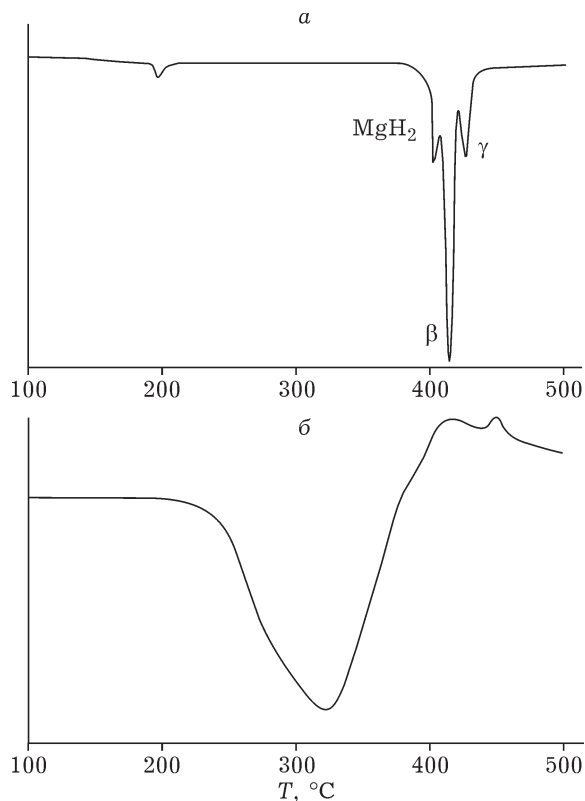


Рис. 5. Кривые ДСК, полученные при разложении: а – прогидрированного механического сплава  $2Mg + Co$ , предварительно полученного в инертной атмосфере; б – образца  $2Mg + Co$ , полученного реактивным механическим сплавлением в атмосфере водорода.  $\beta$  –  $Mg_2CoH_5$ ,  $\gamma$  –  $Mg_6Co_2H_{11}$ .

поверхности раздела фаз, а когда поверхность раздела Mg/Co и концентрация адсорбированного водорода достигнут определенных значений, начинается экзотермическая реакция образования гидридов. Выделяющееся тепло приводит к “зажиганию” реакции, очень быстро распространяющейся по всему объему образца в механохимическом барабане. В результате образуется метастабильная аморфная фаза, содержащая водород в различных позициях с различными энергиями связей. На кривых ДТА это проявляется в виде очень широкого пика, который начинает формироваться при значительно более низких температурах, чем температуры разложения гидрида магния или комплексных магниевых-кобальтовых гидридов (рис. 5).

Дальнейшее насыщение этой фазы водородом в ходе механического сплавления или отдельного гидрирования приводило к образованию комплексного гидрида  $Mg_2CoH_5$ . При его

разложении получено интерметаллическое соединение кубической структуры, способное поглощать водород при комнатной температуре с образованием твердых растворов и с образованием комплексных гидридов магния с кобальтом при повышенных температурах.

Полученные в результате “реактивного механического сплавления” гидридные фазы, как правило, метастабильны по своей природе и имеют тенденцию превращаться в термодинамически стабильные фазы. При этом не исключена вероятность образования новых термодинамически стабильных фаз, как это показано на примере системы Mg–Co. Кроме того, метастабильные фазы могут представлять интерес и сами по себе, особенно при использовании в мягких условиях.

## ВЫВОДЫ

1. Механохимические методы являются эффективными инструментами для улучшения сорбционных характеристик известных аккумуляторов водорода на основе гидридов, а также для поиска и разработки новых материалов для хранения водорода.

2. Возможность создания с помощью механохимических методов очень тонких композитов различных составов и микроструктур открывает перспективы для варьирования реакционной способности таких материалов в широких пределах и синтеза новых фаз. При этом не требуется высоких температур и длительного гомогенизирующего отжига, что особенно важно в случае несмешивающихся компонентов либо компонентов, сильно различающихся по удельной плотности.

3. Образующиеся в результате механического сплавления композиты обладают повышенной реакционной способностью по отношению к водороду за счет разрушения оксидной пленки на поверхности металлов и формирования центров адсорбции водорода, а также ввиду специфической структуры поверхности раздела фаз между составляющими композит компонентами и ее большой величины.

4. Механохимическая обработка в атмосфере водорода позволяет получать наноразмерные композиты с очень высокими скоростями гидрирования и дегидрирования. Однако при

разработке систем на основе магния необходимо учитывать особенности его взаимодействия с водородом в нанокристаллическом состоянии, в частности затрудненное зародышеобразование гидрида в наноразмерных частицах магния.

5. Использование механокомпозитов в качестве прекурсоров для синтеза гидридов и синтез метастабильных интерметаллических соединений или гидридов непосредственно в ходе механохимической обработки облегчает поиск новых фаз, перспективных для хранения водорода.

6. Металлические примеси, возникающие в результате механической обработки, как правило, не оказывают негативного влияния на процессы гидрирования и дегидрирования, благодаря чему механохимические методы очень удобны в целях получения материалов для хранения водорода, в отличие от многих других технологий, где загрязнение обрабатываемых субстанций материалом реакторов и мелющих тел представляет серьезную проблему.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Hydrogen as a Future Energy Carrier / Ed. by A. Züttel, A. Borgschulte, L. Schlapbach. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2008. 427 p.
- 2 Sandrock G. // *J. Alloys Comp.* 1999. Vol. 293–295. P. 877–888.
- 3 Bowman R. C., Jr., Fultz B. // *MRS Bulletin.* 2002. Vol. 27, No. 9. P. 688–693.
- 4 Ivanov E., Darriet B., Konstanchuk I., Stepanov A., Gerasimov K., Hagenmuller P. // *Mater. Sci. Monogr.* 1985. Vol. 28B. P. 787–790.
- 5 Иванов Е. Ю., Констанчук И. Г., Степанов А. А., Болдырев В. В. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286, № 2. С. 385–388.
- 6 Констанчук И. Г., Иванов Е. Ю., Болдырев В. В. // *Успехи химии.* 1998. Т. 67, № 1. С. 75–86.
- 7 Huot J., Ravnsbaek D. B., Zhang J., Cuevas F., Latroche M., Jensen T. R. // *Progr. Mater. Sci.* 2013. Vol. 58. P. 30–75.
- 8 Висволл Р. Хранение водорода в металлах // *Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда, И. Фелькля.* М.: Мир, 1981. С. 241–289.
- 9 Герасимов К. Б., Гольдберг Е. Л., Иванов Е. Ю. // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.* 1985. № 17 (5). С. 66–74.
- 10 Stander C. M. // *Z. Phys. Chem. N. F.* 1977. Vol. 104. P. 229–238.
- 11 Ivanov E., Konstanchuk I., Stepanov A., Boldyrev V. // *J. Less-Common Met.* 1987. Vol. 131. P. 25–29.
- 12 Konstanchuk I., Ivanov E., Darriet B., Pezat M., Boldyrev V., Hagenmüller P. // *J. Less-Common Met.* 1987. Vol. 131. P. 181–189.
- 13 Степанов А. А., Боронин А. И. // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.* 1986. № 5 (2). С. 44–47.
- 14 Khrussanova M., Terzieva M., Peshev P., Ivanov E. // *Mater. Res. Bull.* 1987. Vol. 22. P. 405–412.



- 15 Khrussanova M., Terzieva M., Peshev P., Kon-stanchuk I., Ivanov E. // *Mater. Res. Bull.* 1991. Vol. 26. P. 561–567.
- 16 Bobet J.-L., Desmoulins-Krawiec S., Grigorova E., Cansell F., Chevalier B. // *J. Alloys Compd.* 2003. Vol. 351. P. 217–221.
- 17 Barkhordarian G., Klassen T., Bormann R. // *J. Alloys Compd.* 2004. Vol. 364. P. 242–246.
- 18 Castro F. J., Bobet J.-L. // *J. Alloys Compd.* 2004. Vol. 366. P. 303–308.
- 19 Terzieva M., Khrussanova M., Peshev P. // *J. Alloys Compd.* 1998. Vol. 267. P. 235–239.
- 20 Liang G., Wang E., Fang S. // *J. Alloys Compd.* 1995. Vol. 223. P. 111–114.
- 21 Imamura H., Sakasai N., Fujinaga T. // *J. Alloys Compd.* 1997. Vol. 253–254. P. 34–37.
- 22 Bobet J.-L., Grigorova E., Khrussanova M., Khristov M., Stefanov P., Peshev P., Radev D. // *J. Alloys Compd.* 2004. Vol. 366. P. 298–302.
- 23 Reda M. R. // *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 480. P. 238–240.
- 24 Yu Z., Liu Z., Wang E. // *J. Alloys Compd.* 2002. Vol. 333. P. 207–214.
- 25 Ivanov E. Yu., Konstanchuk I. G., Bokhonov B. B., Boldyrev V. V. // *J. Alloys Compd.* 2003. Vol. 359. P. 320–325.
- 26 Констанчук И. Г., Иванов Е. Ю., Болдырев В. В. // *Химия уст. разв.* 2005. Т. 13, № 2. С. 243–247.
- 27 Bobet J.-L., Chevalier B., Song M.Y., Darriet B., Etourneau J. // *J. Alloys Compd.* 2002. Vol. 336. P. 292–296.
- 28 Liang G., Huot J., Boily S., Neste A. van, Schulz R. // *J. Alloys Compd.* 1999. Vol. 292. P. 247–252.
- 29 Gennari F. C., Castro F. J., Urretavizcaya G. // *J. Alloys Compd.* 2001. Vol. 321. P. 46–53.
- 30 Malka I. E., Czujko T., Bystrzycki J. // *J. Alloys Compd.* 2007. Vol. 432. P. L1–L4.
- 31 Varin R. A., Czujko T., Wronski Z. S. *Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage.* NY: Springer, 2009. 327 p.
- 32 Андриевский Р. А. // *Успехи химии.* 2011. Т. 80, № 9. С. 890–903.
- 33 Dehouche Z., Djaozandry R., Huot J., Boily S., Goyette J., Bose T. K., Schulz R. // *J. Alloys Compd.* 2000. Vol. 305. P. 264–271.
- 34 Oelerich W., Goyette J., Bose T. K., Schulz R. // *J. Alloys Compd.* 2002. Vol. 347. P. 319–323.
- 35 Friedrichs O., Klassen T., Sánchez-López J. C., Bormann R., Fernández A. // *Scripta Mater.* 2006. Vol. 54. P. 1293–1297.
- 36 Malka I. E., Czujko T., Bystrzycki J. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2010. Vol. 35. P. 1706–1712.
- 37 Zeng K., Klassen T., Oelerich W., Bormann R. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 1999. Vol. 24. P. 989–1004.
- 38 Konstanchuk I., Gerasimov K., Bobet J.-L. // *J. Alloys Compd.* 2011. Vol. 509S. P. S576–S579.
- 39 Gerasimov K. B., Konstanchuk I. G., Chizhik S. A., Bobet J.-L. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2009. Vol. 34. P. 1916–1921.
- 40 Констанчук И. Г., Герасимов К. Б. // *Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий* /отв. ред. Е. Г. Аввакумов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. С. 61–68.
- 41 Huot J., Liang G., Boily S., Van Neste A., Schulz R. // *J. Alloys Compd.* 1999. Vol. 295. P. 495–500.
- 42 Vajo J. J., Salguero T. T., Gross A. F., Skeith S. L., Olsen G. L. // *J. Alloys Compd.* 2007. Vol. 446–447. P. 409–414.
- 43 Tsushio Y., Enoki H., Akiba E. // *J. Alloys Compd.* 1999. Vol. 285. P. 298–301.
- 44 Couillaud S., Linsinger S., Duée C., Rougier A., Chevalier B., Pöttgen R., Bobet J.-L. // *Intermetallics.* 2010. Vol. 18, No 6. P. 1115–1121.
- 45 Viano A. M., Stroud R. M., Gibbons P. C., McDowell A. F., Conradi M. S., Kelton K. F. // *Phys Rev. B.* 1995. Vol. 51. P. 12026.
- 46 Констанчук И. Г., Иванов Е. Ю., Болдырев В. В., Бохонов Б. Б. // *Журн. физ. химии.* 2001. Т. 75, № 10. С. 1880–1885.
- 47 Zaluska A., Zaluski L., Strom-Olsen J. O. // *J. Alloys Compd.* 2000. Vol. 307. P. 157–166.
- 48 Didisheim J.-J., Zolliker P., Yvon K., Fisher P., Schefer J., Gubelman M., Williams A. F. // *Inorg. Chem.* 1984. Vol. 23. P. 1953–1957.
- 49 Самсонов Г. В., Перминов В. П. *Магниты.* Киев: Наук. думка, 1971. 138 с.
- 50 Zolliker P., Yvon K., Schefer J. // *Inorg. Chem.* 1985. Vol. 24. P. 4177–4180.
- 51 Констанчук И. Г., Иванов Е. Ю., Степанов А. А., Самсонова Т. И. // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.* 1989. № 3. С. 93–98.
- 52 Констанчук И. Г., Иванов Е. Ю., Болдырев В. В. // *Химия уст. разв.* 2007. Т. 15, № 1–2. С. 73–76.
- 53 Bogdanovic B., Reiser A., Schlichte K., Spliethoff B., Tesche B. // *J. Alloys Compd.* 2002. Vol. 345. P. 77–89.
- 54 Констанчук И. Г., Степанов А. А. // *Журн. физ. химии.* 1989. Т. 63. С. 3123–3127.
- 55 Lima G. F., Triques M. R. M., Kiminami C. S., Botta W. J., Jorge A. M., Jr. // *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 586. P. S409–S412.
- 56 Polanski M., Witek K., Nielsen T. K., Jaroszewicz L., Bystrzycki J. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2013. Vol. 38. P. 2785–2789.
- 57 Gennari F. C., Castro F. J., Andrade Gamboa J. J. // *J. Alloys Compd.* 2002. Vol. 339. P. 261–267.
- 58 Asano K., Enoki H., Akiba E. // *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 486. P. 115–123.
- 59 Asano K., Enoki H., Akiba E. // *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 478. P. 117–120.
- 60 Asano K., Enoki H., Akiba E. // *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 481. P. L8–L11.