

УДК 544.522:541.138:621

## ТЕРМІЧНА ТРИВКІСТЬ ТА КІНЕТИКА ДЕСОРБЦІЇ ВОДНЮ З ГІДРИДІВ МЕХАНІЧНОГО СПЛАВУ Mg–Al–Ni–Ti

В. Д. ДОБРОВОЛЬСЬКИЙ, О. Г. ЄРШОВА, Ю. М. СОЛОНІН

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ*

З метою зниження температури, поліпшення кінетики розкладу стехіометричного гідриду  $MgH_2$  досліджено можливості його комплексного легування 3 at.% Al + 3 at.% Ni + 7 at.% Ti зі застосуванням механохімічного синтезу. Встановлено, що після додавання до магнію Al, Ni, Ti погіршується термічна тривкість отриманої реактивним механічним сплавленням гідридної фази  $MgH_2$  механічного сплаву, а отже, температура початку десорбції водню падає з 320°C (для нелегованої фази  $MgH_2$ ) до 280°C. Не зафіксовано зниження рівноважної температури початку десорбції водню за його постійного тиску в реакторі 1 bar, яке свідчило б про зменшення термодинамічної стабільності  $MgH_2$  внаслідок механічного легування. Виявлено, що кінетику десорбції водню з гідридної фази  $MgH_2$  механічного сплаву поліпшують здебільш легувальні елементи Ni і Ti; роль Al тут незначна.

**Ключові слова:** *гідридна фаза, термічна тривкість, кінетика, термодесорбційна спектроскопія.*

Не дивлячись на увагу вчених до гідриду магнію, методів його отримання, дослідження властивостей, на практиці його застосування як матеріалу-акумулятора водню для автомобільної промисловості ускладнено через високу температуру (300°C при 1 bar  $H_2$ ) та повільну кінетику дисоціації. Головна проблема в тому, що одночасно зі зниженням температури розкладу треба збільшити його швидкість, зберігаючи високі водневу ємність та циклічну тривкість гідридної фази  $MgH_2$  механічних сплавів-композитів, тобто забезпечити комплекс характеристик. Сформувати у  $MgH_2$  відразу декілька (як мінімум чотири) характеристик найчастіше намагаються механічним диспергуванням комерційного гідриду у присутності різних каталітичних додатків (наприклад, перехідних 3d-, 4d-металів та їх оксидів, фторидів, інтерметалічних сполук, а також додатків неперехідних металів Al, Cu, Zn, In, Sn, графіту тощо) або помелом порошку металічного Mg з цими додатками у водні (тобто реактивним помелом) або в атмосфері інертного газу з подальшим його прямим гідруванням із газової фази [1–31].

Щоб зменшити термодинамічну стабільність  $MgH_2$ , використовують [32–39] механічні сплави, які є твердими розчинами в магнії одного або декількох металів, здатних знизити ентальпію утворення/розкладу  $Mg(Me)H_2$ . Згідно з теоретичним прогнозом [4], гідрид твердого розчину Al, Ti, Fe, Ni, Cu, Nb в магнії повинен мати нижчу ентальпію утворення і розкладатись за нижчої порівняно з чистим  $MgH_2$  температури. Встановлено, що термодинамічна стабільність такого гідриду твердого розчину залежить від способу і умов його отримання [32–36]. Розклад гідридної фази  $Mg(In)H_2$  механічного сплаву, одержаного високоенергетичним помелом порошку  $MgH_2$  з 10 at.% In за тиску водню 150 bar, починається при 262,3°C під тиском водню в реакторі 1 bar [35]. Водночас аналіз P–C–T кривих [35] гідриду твердого розчину алюмінію в магнії, сформованого помелом су-

міші 90 at.% MgH<sub>2</sub> + 10 at.% Al у водні за тиску 150 bar, цього ефекту дестабілізації гідридної фази Mg(Al)H<sub>2</sub> під час дегідування не виявив. Автори праць [19, 20] повідомляють про ефект зниження температури розкладу фази MgH<sub>2</sub> від 288 до 210°C внаслідок комплексного легування магнію Al, Ni, Ti(Mn) під час синтезу. Однак таке падіння температури її розкладу для механічних сплавів (МС), одержаних методом реактивного механічного сплавлення (РМС), автори визначали за термографічними (ТГ) та DSK-кривими після нагрівання МС в аргоні, а не у водні. Не зрозуміло, чи можна їх вважати температурами розкладу MgH<sub>2</sub>, що відповідають рівноважному тиску водню 1 bar, і чи падатиме температура розкладу фази MgH<sub>2</sub> з 288 до 210°C за тиску водню в реакторі 1 bar (за результатами [37] температура 288°C відповідає рівноважному тиску водню 1 bar).

Нижче отримали МС Mg<sub>87</sub>Al<sub>3</sub>Ni<sub>3</sub>Ti<sub>7</sub> методом РМС, дослідили за тиску водню в реакторі 1 bar його десорбцію з гідридної фази MgH<sub>2</sub> і намагалися встановити, чи знизяться ентальпія утворення цієї фази і рівноважна температура її розкладу за постійного тиску водню 1 bar за вибраних складу легувальних елементів і методу отримання.

Для дослідження вибрали Al, оскільки він, маючи менші, ніж Mg, атомний радіус ( $r_{Al} = 1,43\text{Å}$ ,  $r_{Mg} = 1,6\text{Å}$ ) і ентальпію утворення гідриду AlH<sub>3</sub> (36 kJ/mol) порівняно з ентальпією формування гідриду MgH<sub>2</sub> (74 kJ/mol), може сприяти її зменшенню (під час легування магнію і утворення твердого розчину алюмінію в магнії [4, 33]), а отже, зниженню температури розкладу гідридної фази MgH<sub>2</sub> механічних сплавів-композитів. Вибираючи Ti та Ni, керувалися тим, що ці перехідні метали володіють каталітичними властивостями і під час РМС, виконуючи роль диспергаторів, можуть суттєво поліпшити кінетику гідрування магнію, а також згідно з теоретичним прогнозом [4] суттєво вплинути і на термодинамічну стабільність утвореної під час синтезу фази MgH<sub>2</sub>.

**Методи досліджень.** Для виготовлення МС Mg<sub>87</sub>Al<sub>3</sub>Ni<sub>3</sub>Ti<sub>7</sub> використовували вихідні технічні порошки Mg, Al, Ti, Ni чистотою 99,98 % з розміром частинок 100; 100; 6,7; 8 μm відповідно. Механічне сплавлення реактивним помелом суміші порошків Mg + 3 at.% Al + 3 at.% Ni + 7 at.% Ti (далі МС) виконували в кульовому млині фірми "Retch" зі сталевими кулями в середовищі водню (тиск водню 1,2 МПа, швидкість обертання 450 rot/min, час помелу 12 h). Співвідношення мас металевих куль і оброблюваної суміші порошків 20:1. Для рентгенофазового аналізу зразка МС використовували дифрактометр ДРОН-3М. Дифрактограми отримували в CuK<sub>α</sub>-випромінюванні з графітовим монохроматором. Знімали профіль дифракційних ліній з кроком сканування 0,1° і витримкою в кожній точці спектра від 10 до 20 s. Методом термодесорбційної спектроскопії (ТДС) на автоматичній комп'ютеризованій установці вивчали вплив легувальних елементів на водень-сорбційні властивості, термічну тривкість, кінетику десорбції водню з гідридної фази MgH<sub>2</sub> одержаного МС. Установка давала можливість отримувати ізобари десорбції-ресорбції водню за різних постійних його тисків в реакторі від 0,1 до 1,0 МПа, виконувати гідрування-дегідрування зразків за тисків водню до 10 МПа і температур від кімнатної до 1200°C.

**Результати та їх обговорення.** З аналізу дифракційної картини (рис. 1) можна зробити висновок, що після РМС отримали композит з новими кристалічними фазами, яких не було у вихідній суміші порошків. Зареєстрували дифракційні рефлекси, які належать металічному Mg та його гідридній фазі MgH<sub>2</sub> з тетрагональною структурою, рефлекси металічного Ni та його сполуки з магнієм Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>. Крім того, зафіксували досить слабкі лінії гідридної фази TiH<sub>2</sub>, яка сформувалася під час помелу вихідної суміші в атмосфері водню. Дифракційні лінії всіх фаз механічного сплаву-композиту помітно розширені, що є наслідком суттєвого меха-

нічного диспергування під час синтезу та накопичення великої кількості дефектів і спотворень кристалічної ґратки. Визначені повнопрофільним методом Рітвельда з використанням програми Powder Cell 2.4 параметри кристалічної ґратки фази  $\text{MgH}_2$  композиту і об'єм  $V$  її елементарної комірки виявились близькими до таких чистого гідриду  $\text{MgH}_2$ :  $a = 4,5007 \text{ \AA}$ ;  $c = 3,0161 \text{ \AA}$ ;  $V = 61,095 \text{ \AA}^3$ . Відсутність помітної зміни об'єму елементарної комірки фази, отриманої реактивним помелом Mg з додатками Al, Ni, Ti, може свідчити про відсутність або досить малий вміст у її складі цих легувальних елементів.

Побудували (рис. 2) криву десорбції водню зі зразка МС масою 0,1 г під час першого його нагрівання після механічного синтезу. Виявили, що температура початку виділення водню з фази  $\text{MgH}_2$  за швидкості нагрівання МС 3 grad/min і тиску водню в реакторі 0,1 МПа становить 280°C, а інтенсивне його виділення починається при 350°C. Воднева ємність досягає 5,4 mass.%. Одержавши криву першої десорбції водню, зразок з реактора не виймали, при 450°C напускали в реактор водень до тиску 3 МПа і під час охолодження разом з піччю вперше гідрували його із газової фази (рис. 3а). Температура початку десорбції водню (за його тиску в реакторі 0,1 МПа) тут, як і після першої десорбції з гідридної фази  $\text{MgH}_2$  МС, становить 280°C, але інтенсивніше він виділяється вже при 300°C (цей зразок, на відміну від попереднього, до реєстрації кривої десорбції не контактував з повітрям, яке суттєво впливає на кінетику процесу). Визначена за кривою на рис. 3 воднева ємність становить 6,2 mass.%.

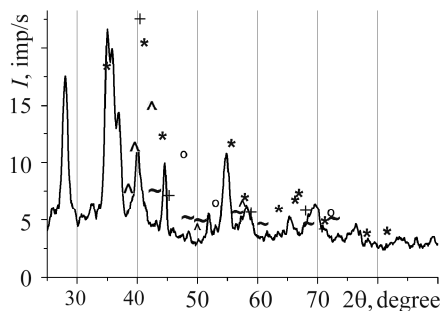


Рис. 1. Fig. 1.

Рис. 1. Дифракційна картина зразка МС (Mg + 3 at.% Al + 3 at.% Ni + 7 at.% Ti), отриманого методом РМС: ★ –  $\text{MgH}_2$ ; ▲ – Mg; ○ – Ni; + –  $\text{TiH}_2$ ; ~ –  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ .

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of the mechanical alloy (MA) specimen (Mg + 3 at.% Al + 3 at.% Ni + 7 at.% Ti) obtained by high-energy ball-milling (RMA) ( $P_{\text{H}_2} = 1.2 \text{ MPa}$ ) for 12 h: ★ –  $\text{MgH}_2$ ; ▲ – Mg; ○ – Ni; + –  $\text{TiH}_2$ ; ~ –  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ .

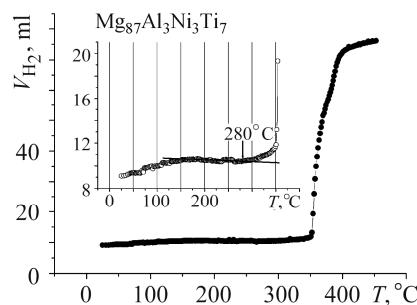


Рис. 2. Fig. 2.

Рис. 2. Крива десорбції водню із зразка МС під час першого нагрівання після механохімічного синтезу. РМС, 12 h.

Fig. 2. Curve of hydrogen desorption ( $P_{\text{H}_2} = 0.1 \text{ MPa}$ ) from hydride phase  $\text{MgH}_2$  of MA obtained during its first heating (after mechanochemistry synthesis). RMA, 12 h.

Для порівняння і визначення впливу комплексного легування Al, Ni, Ti на температуру розкладу і термічну тривкість фази  $\text{MgH}_2$  МС за тиску водню в реакторі 0,1 МПа отримали ізобару його десорбції з нелегованої фази  $\text{MgH}_2$ , яку після РМС дегідрували (під час першого нагрівання) і знову гідрували із газової фази в тих самих умовах, що і МС. Крива десорбції водню, отримана для зразка масою 0,15 г за швидкості його нагрівання 3 grad/min, подана на рис. 3b. Воднева ємність, визначена за цією кривою, виявилась 6,3 mass.%. Зіставляючи криві десорбції на рис. 3, можна зробити висновок, що після додавання до магнію Al, Ni,

Ті термічна тривкість сформованої РМС гідридної фази  $MgH_2$  знижується, а отже, і температура початку десорбції водню з 320 до 280°C. Водночас суттєвого падіння температури розкладу фази  $MgH_2$  МС до 205...210°C, яке зафіксували в праці [19] і яке свідчило б про зниження саме термодинамічної стабільності  $MgH_2$  внаслідок механічного легування, не спостерігали. Імовірно, це викликано тим, що в наших умовах формування фази  $MgH_2$  не утворився твердий розчин в магнії Al, Ni і Ti, гідрид якого  $Mg(Al, Ni, Ti)H_2$  за теоретичним прогнозом [4] повинен володіти суттєво нижчою ентальпією виникнення, ніж за  $MgH_2$ , а відтак, і нижчою термодинамічною стабільністю і температурою розкладу. Свідчити про те, що під час синтезу МС принаймні гідрид  $Mg(Ni, Ti)H_2$  практично не сформувався, можуть фази  $Mg_2NiH_4$ ,  $TiH_2$  та металічний Ni у складі сплаву МС, на виникнення яких витрачена значна кількість доданих до магнію нікелю та титану (див. рис. 1). Відсутність впливу алюмінію на термодинамічну стабільність фази  $MgH_2$  у разі можливого (за результатами рентгенофазового аналізу) входження МС у твердий розчин з магнієм можна пояснити тим, що, як показано раніше [35], зміни ентропії утворення гідриду магнію  $MgH_2$  за переходу до гідриду твердого розчину  $Mg(Al)H_2$  практично компенсують зміни його ентальпії.

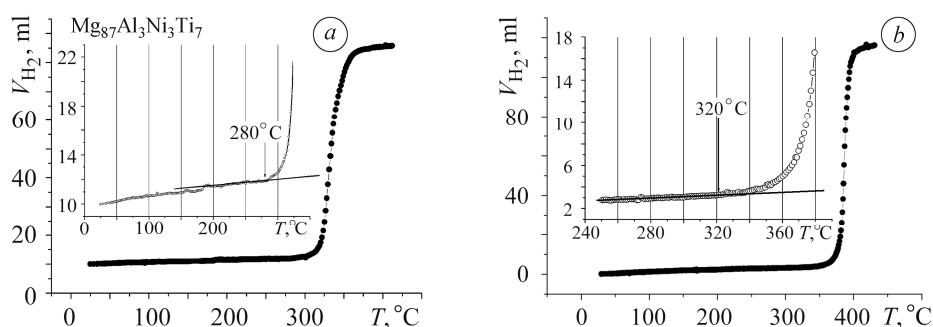


Рис. 3. Ізобари десорбції водню з гідридної фази  $MgH_2$  МС з легувальними елементами Al, Ni, Ti (a) і без них (b) після його першого гідрування із газової фази.

Fig. 3. Isotherms of hydrogen desorption from hydride phase  $MgH_2$  of the MA with alloying elements Al, Ni, Ti (a) and without them (b) after its first hydrogenation from gaseous phase (with specimen heating speed 3 grad/min and at hydrogen pressure of 0.1 MPa).

Кінетику десорбції водню з гідридної фази  $MgH_2$  МС (Mg + 3 at.% Al + 3 at.% Ni + 7 at.% Ti) після його гідрування із газової фази (450°C, тиск водню в реакторі 3 МПа, охолодження зразка з піччю) досліджували в умовах постійного тиску водню в реакторі 0,1 МПа при 300 та 360°C (рис. 4). Виявили, що майже повністю водень виділяється при 300°C за 40 min, а при 360°C – за 10 min. Порівнюючи кінетичні криві десорбції водню при 360°C і при цій же температурі з гідридної фази  $MgH_2$ , в якій відсутні легувальні елементи Al, Ni, Ti і яку отримали тим самим методом РМС і в тих умовах, що і гідридну фазу  $MgH_2$  МС (Mg + 3 at.% Al + 3 at.% Ni + 7 at.% Ti), помітили суттєву різницю в часі, який виявився необхідним для повного його виділення в обох випадках: 10 min – для гідридної фази  $MgH_2$  МС і 60 min – для нелегованої гідридної фази  $MgH_2$ . Це вказує на те, що додавання до магнію Al, Ni, Ti суттєво поліпшує кінетику десорбції водню з гідридної фази у складі механічного сплаву-композиту, проте можна констатувати відсутність сумарного впливу цих елементів на термодинамічну стабільність цієї фази, оскільки під час експериментів не фіксували зниження рівноважної температури розкладу гідридної фази  $MgH_2$  за тиску водню в реакторі 1 bar.

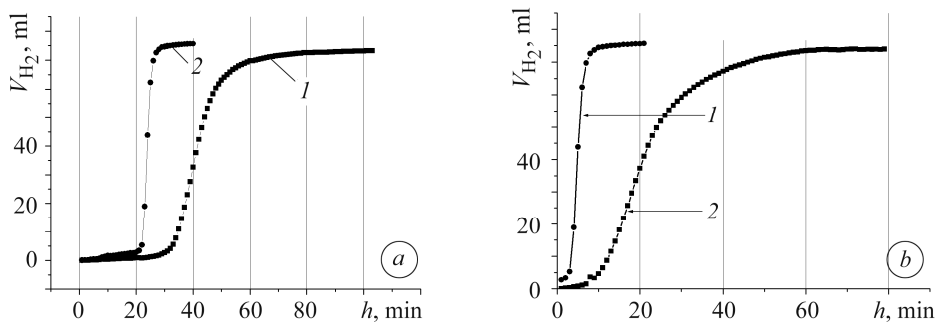


Рис. 4. Кінетичні криві десорбції водню з гідридної фази  $MgH_2$  МС (а: 1, 2 – при 300 і 360°C) та з легованої при 360°C (крива 1) і нелегованої (крива 2) цієї фази (b).

Fig. 4. Kinetic curves of isothermal hydrogen desorption from hydride phase  $MgH_2$  of MA (a: 1, 2 – at 300 and 360°C) and from alloyed at 360°C (curve 1) and non-alloyed (curve 2)  $MgH_2$  phase (b).

Для розрахунку енергії активації десорбції водню з гідридної фази  $MgH_2$  отримали криві МС термодесорбції за різних швидкостей нагрівання зразка (3 і 20 grad/min) (рис. 5, криві 1 і 2 відповідно). Використовуючи ці спектри, за формулою Кіссінджера розраховували її значення 100 kJ/mol  $H_2$ .

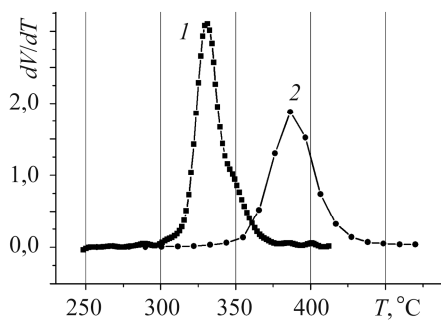


Рис. 5. Fig. 5.

Рис. 5. Спектри десорбції водню з гідриду МС, отримані за різних швидкостей нагрівання сплаву: 1 – 3; 2 – 20 grad/min.

Fig. 5. Spectra of hydrogen thermodesorption from MA hydride obtained in hydrogen atmosphere at a pressure of 0.1 MPa with different heating speed of the alloy: 1 – 3; 2 – 20 grad/min.

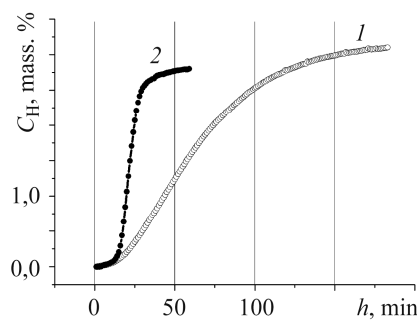


Рис. 6. Fig. 6.

Рис. 6. Кінетичні криві десорбції водню з гідриду МС композитів, отриманих помелом у водні сумішей Mg + 10 mass.% Al (крива 1) і Mg + 10 mass.% Ti (крива 2) при 300°C.  $P_{H_2} = 0,1$  МПа.

Fig. 6. Kinetic curves of isothermal hydrogen desorption from hydride of the MC composites prepared by RMA in hydrogen of mixtures Mg + 10 mass.% Al (curve 1) and Mg + 10 mass.% Ti (curve 2) at 300°C.  $P_{H_2} = 0.1$  MPa.

Експериментально спостережуване зниження термічної тривкості гідридної фази  $MgH_2$  МС під час нагрівання і дослідження десорбції з нього водню пов'язано, в першу чергу, з поліпшенням кінетики процесу легувальними елементами Ni і Ti, їх хорошими каталітичними властивостями та впливом на хімічний стан поверхні часток гідридної фази  $MgH_2$ . Це сприяло рекомбінації водню на поверхні часток, а отже, зниженню термічної тривкості. Роль алюмінію тут (рис. 6) незначна [31, 38, 39]. Такий висновок зроблено за результатами досліджень впливу

окремо кожного з елементів Al, Ti на кінетику десорбції водню з гідридної фази MgH<sub>2</sub> композитів, отриманих РМС: Mg + 10 mass.% Al, Mg + 10 mass.% Ti. Встановили, що з додаванням до магнію тільки алюмінію воденьсорбційні і кінетичні характеристики гідридної фази МС Mg + 10 mass.% Al проти фази MgH<sub>2</sub> композита, отриманого тим самим методом РМС і в тих самих умовах синтезу, але без додавання алюмінію, не поліпшуються.

### ВИСНОВКИ

З аналізу результатів досліджень термічної тривкості та кінетики розкладу гідридної фази MgH<sub>2</sub> МС (Mg + 3 at.% Al + 3 at.% Ni + 7 at.% Ti) встановлено, що з додаванням до магнію Al, Ni, Ti знижуються термічна тривкість отриманої РМС фази MgH<sub>2</sub> сплаву, температура початку десорбції водню з 320 до 280°C, а також рівноважна температура початку десорбції водню за його постійного тиску в реакторі 1 bar.

Експериментально спостережене поліпшення кінетики десорбції водню спричинене головно легувальними елементами Ni і Ti, їх хорошими каталітичними властивостями та впливом на хімічний стан поверхні часток гідридної фази MgH<sub>2</sub>; внесок Al тут незначний. Відсутність очікуваного впливу Ni і Ti на термодинамічну стабільність сформованої методом РМС гідридної фази MgH<sub>2</sub> обумовлена тим, що за таких умов не утворюється твердий розчин в магнії Ni і Ti, гідрид якого Mg(Ni, Ti)H<sub>2</sub> за теоретичним прогнозом повинен мати суттєво нижчу ентальпію утворення, ніж MgH<sub>2</sub>, а відтак, і нижчі термодинамічну стабільність і температуру розкладу.

*РЕЗЮМЕ.* С целью снижения температуры, улучшения кинетики разложения стехиометрического гидрида MgH<sub>2</sub> исследованы возможности его комплексного легирования 3 at.% Al + 3 at.% Ni + 7 at.% Ti с применением механохимического синтеза. Установлено, что после добавления к магнию Al, Ni, Ti ухудшается термическая прочность полученной реактивным механическим сплавлением гидридной фазы MgH<sub>2</sub> механического сплава, а следовательно, снижается температура начала десорбции водорода с 320°C (для нелегированной фазы MgH<sub>2</sub>) до 280°C. Не зафиксировано падение равновесной температуры начала десорбции водорода при постоянном давлении в реакторе 1 bar, которое свидетельствовало бы о снижении термодинамической стабильности MgH<sub>2</sub> вследствие механического легирования. Обнаружено, что кинетику десорбции водорода из гидридной фазы MgH<sub>2</sub> механического сплава улучшают в основном легирующие элементы Ni и Ti; вклад Al здесь незначителен.

*SUMMARY.* With the aim of decreasing the temperature, improving the kinetics of decomposition of stoichiometric MgH<sub>2</sub> hydride the possibility of comprehensive alloying of 3 at.% Al + 3 at.% Ni + 7 at.% Ti using mechanochemistry synthesis was investigated. It was established that adding Al, Ni, Ti to magnesium led to the lower thermal resistance of the hydride phase of MgH<sub>2</sub> mechanical alloy obtained by RMA and, consequently, to lower temperature of the beginning of hydrogen desorption from 320°C (for MgH<sub>2</sub> without Al, Ni, Ti) to 280°C. The decrease of equilibrium hydrogen desorption temperature during its early pressure in a reactor of 1bar, which would testify to the reduction of the thermodynamic stability of MgH<sub>2</sub> by mechanical alloying, was not noticed. It was established that the improved hydrogen desorption kinetics of MgH<sub>2</sub> phase of mechanical alloy occurred mainly due to alloying elements Ni and Ti; the contribution of Al in the improvement of kinetics in that case was negligible.

1. Oelerich W., Klassen T., and Borman R. Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials // J. Alloys Compd. 2001. – № 315. – P. 237–242.
2. Moisture effect on hydrogen storage properties of nanostructured MgH<sub>2</sub> –V–Ti composite / Z. Degouche, J. Goyette, T. K. Bose, and R. Schulz // Int. J. Hydrogen Energy. – 2003. – 28. – P. 983–988.
3. Investigation of dehydrogenation mechanism of MgH<sub>2</sub>–Nb nanocomposites / J. Huot, J. F. Pelletier, L. B. Lurio, M. Sutton, and R. Schulz // J. Alloys Compd. – 2003. – 348. – P. 319–324.

4. *Mechanical alloying and electronic simulations of (MgH<sub>2</sub> + M) systems (M = Al, Ti, Fe, Ni, Cu, Nb) for hydrogen storage / C. X. Shang, M. Bououdina, Y. Song, and Z. X. Guo // Int. J. Hydrogen Energy. – 2004. – 29. – P. 73–80.*
5. *Hydrogen desorption from ball milled MgH<sub>2</sub> catalysed with Fe / A. Bassetti, E. Bonetti, L. Pasquini, A. Montone, J. Grbovic, and V. Antisari // J. Eur. Phys. – 2005. – B 43. – P. 19–27.*
6. *Hanada N., Ichikawa T., and Fujii H. Catalytic effect of Ni nano-particle and Nb oxide on H-desorption properties in MgH<sub>2</sub> prepared by ball milling // J. Alloys Compd. – 2005. – 404–406. – P. 716–719.*
7. *David E. Nanocrystalline magnesium and its properties of hydrogen sorption // J. Achievements in Mat. and Manufact. Eng. – 2007. – 20. – P. 87–90.*
8. *The influence of TiB<sub>2</sub> upon thermal stability of a hydride phase of the Mg-based mechanical alloy / V. D. Dobrovolsky, O. G. Ershova, Y. M. Solonin, O. Y. Khyzhun, and V. Paul-Boncour // J. Alloys Compd. – 2008. – 465. – P. 177–182.*
9. *Polanski M. and Bystrzycki J. Comparative studies of the influence of different nano-sized metal oxides on the hydrogen sorption properties of magnesium hydride // J. Alloys Compd. – 2009. – 486. – P. 697–701.*
10. *Liu D. M., Fang C. H., and Zhang Q. A. Hydrogen storage properties of MgH<sub>2</sub>–(Sr,Ca)<sub>2</sub>AlH<sub>7</sub> composite // J. Alloys Compd.. – 2009. – 485. – P. 391–395.*
11. *Sabitu S. T., Gallo G., and Goudy A. J. Effect of TiH<sub>2</sub> and Mg<sub>2</sub>Ni additives on the hydrogen storage properties of magnesium hydride // J. Alloys Compd. – 2010. – 499. – P. 35–38.*
12. *Enhanced hydrogen sorption properties of Ni and Co-catalyzed MgH<sub>2</sub> / J. Mao, Z. Guo, X. Yu, H. Liu, and Z. Wu // Int. J. Hydrogen Energy. – 2010. – 35. – P. 4569–4575.*
13. *Tian Mi and Shang Congxiao. Nano-structured MgH<sub>2</sub> catalyzed by TiC nanoparticles for hydrogen storage // J. Chem. Technol. Biotechnol. – 2011. – 86. – P. 69–74.*
14. *Studies on de/rehydrogenation characteristics of nanocrystalline MgH<sub>2</sub> co-catalyzed with Ti, Fe and Ni / R. Shahi Rohit, P. Tiwari Anand, M. A. Shaz, and O. N. Srivastava // Int. J. Hydrogen Energy. – 2013. – 38. – P. 2778–2784.*
15. *Bobet J.-L., Akiba E., and Darriet B. Influence of 3d-metal addition on MgH<sub>2</sub> synthesis study of Mg–M (M = Co, Ni, Fe) mixture elaborated by reactive mechanical alloying hydrogen sorption properties // Int. J. Hydrogen Energy. – 2001. – 26. – P. 493–501.*
16. *Imamura H., Kusuhara M., and Minami S. Carbon nanocomposites synthesized by high-energy mechanical milling of graphite and magnesium for hydrogen storage // Acta Mater. – 2003. – 51. – P. 6407–6414.*
17. *Shang C. X. and Guo Z. X. Effect of carbon on hydrogen desorption and absorption of mechanically milled MgH<sub>2</sub> // J. Power Sources. – 2004. – 129. – P. 73–80.*
18. *Ball milling synthesis and properties of hydrogen sorbents in magnesium hydride-graphite system / S. N. Klyamkin, B. P. Tarasov, E. L. Straz, R. V. Lukashev, I. E. Gabis, E. A. Evard, and A. P. Voyt // Int. Sci. J. Alternative Energy and Ecology (ISJAEE). – 2005. – 1 (21). – C. 27–29.*
19. *Spassov T., Rangelova V., and Solsona P. Hydriding/dehydriding properties of nanocrystalline Mg<sub>87</sub>Ni<sub>3</sub>Al<sub>3</sub>M<sub>7</sub> (M = Ti, Mn, Ce, La) alloys prepared by ballmilling // J. Alloys Compd. – 2005. – 398. – P. 139–144.*
20. *Delchev P., Solsona P., and Drenchev B. Direct hydriding of Mg<sub>87</sub>Al<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub>Mn<sub>3</sub> by reactive mechanical milling in Hydrogen atmosphere and influence of particle size on the dehydriding reaction // J. Alloys Compd. – 2005. – 388. – P. 98–103.*
21. *Au Ming. Hydrogen storage properties of magnesium based nanostructured composite materials // Mater. Sci. Eng. – 2005. – B 117. – P. 37–44.*
22. *Montone A., Grbovič J., and Bassetti A. Microstructure, surface properties and hydrating behaviour of Mg–C composites prepared by ball milling with benzen // Int. J. Hydrogen Energy. – 2006. – 31. – P. 2088–2096.*
23. *Huang Z. G., Guo Z. P., and Calka A. Noticeable improvement in the desorption temperature from graphite in rehydrogenated MgH<sub>2</sub>/graphite composite // J. Alloys Compd. – 2007. – 427. – P. 94–100.*
24. *Lillo-Ródenas M. A., Guo Z. X., and Aguey-Zinsou K. F. Effects of different carbon materials on MgH<sub>2</sub> decomposition // Carbon. – 2008. – 46. – P. 126–137.*
25. *Influence of Ti, Mn, Fe, Ni addition upon thermal stability & decomposition temperature of the MgH<sub>2</sub> phase of alloys synthesized by reactive mechanical alloys / O. G. Ershova, V. D. Do-*

- brovolsky, Y. M. Solonin, O. Y. Khyzhun, and A. Y. Koval // *J. Alloys Compd.* – 2008. – **464**. – P. 212–218.
26. *Ershova O., Dobrovolsky V., and Solonin Yu.* About manner and mechanisms of reduction of thermal firmness of Mg, Ti, Y-based mechanical alloys // *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems* (fourth ed. NATO Science for Peace and Security Programme, Springer). – 2008. – P. 429–436.
  27. *Ershova O., Dobrovolsky V., and Solonin Yu.* Thermal stability and hydrogen sorption properties of the MgH<sub>2</sub> hydride derived by the reactive milling of the Mg +10 wt.% Ti mixture // *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems* (fourth ed. NATO Science for Peace and Security Programme, Springer). – 2008. – P. 467–472.
  28. *Enhancement of the hydrogen storage characteristics of Mg by reactive mechanical grinding with Ni, Fe and Ti / Sung Nam Kwon, Sung Hwan Baek, R. Daniel Mumm, Seong-Hyeon Hong, Myoung Youp Song // Int. J. Hydrogen Energy.* – 2008. – **33**. – P. 4586–4592.
  29. *In situ synchrotron X-ray diffraction studies of hydrogen desorption and absorption properties of Mg and Mg-Mm-Ni after reactive ball milling in hydrogen / R. V. Denys, A. B. Riabov, J. P. Maehlen, M. V. Lototsky, J. K. Solberg, and V. A. Yartys // Acta Mater.* – 2009. – **57**. – P. 3989–4000.
  30. *Hydrogen storage properties of MgH<sub>2</sub> – Sic composites / K. G. Bambhaniya, G. S. Grewal, V. Shrinet, N. L. Sindh, and T. P. Govindan // Int. J. Hydrogen Energy.* – 2012. – **37**. – P. 3671–3676.
  31. *Єршова О. Г., Добровольський В. Д., Солонін Ю. М.* Механічні сплави Mg–Me (Me = Al, Ti, Fe): дослідження воденьсорбційних властивостей, термічної стійкості та кінетики процесу десорбції водню // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2013. – **14**, № 1. – С. 101–107.
  32. *Bououdina M. and Guo Z. X.* Comparative study of mechanical alloying of (Mg1Al) and (Mg1Al1Ni) mixtures for hydrogen storage // *J Alloys Compd.* – 2002. – **336**. – P. 222–231.
  33. *Tanniru M., Slattery D. K., and Ebrahimi F.* A study of stability of MgH<sub>2</sub> in Mg–8 at.% Al alloy powder // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2010. – 35 (8). – P. 3555–3564.
  34. *Tanniru M., Slattery D. K., and Ebrahimi F.* A study of phase transformation during the development of pressure-composition-isotherms for electrodeposited Mg–Al alloys // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2011. – 36(1). – P. 639–647.
  35. *Thermodynamic destabilization of magnesium hydride using Mg-based solid solution / C. Zhou, Z. Z. Fang, J. Lu, X. Luo, C. Ren, P. Fan, Y. Ren, and X. Zhang // J. Phys. Chem. C.* – 2014. – **118**. – P. 11526–11535.
  36. *Hydriding behavior of Mg–Al and leached Mg–Al compounds prepared by high-energy ball-milling / S. Bouaricha, L. P. Dodelet, D. Guay, J. Huot, S. Boily, and R. Schulz // J. Alloys Compd.* – 2000. – **297**. – P. 282–293.
  37. *The Magnesium-Hydrogen System / J. F. Stampfer, C. E. Holley, and J. F. Suttle // J. Am. Chem. Soc.* – 1960. – **82**. – P. 3504–3508.
  38. *XPS і TDS дослідження механізму впливу поверхні і легуючої домішки титану на термічну стійкість і кінетику процесів десорбції водню з гідридної фази композитів, отриманих різними способами / О. Г. Єршова, В. Д. Добровольський, О. Ю. Хижун, Ю. М. Солонін // Фізика і хімія твердого тіла.* – 2011. – **12**, № 4. – С. 1044–1051.
  39. *Добровольський В. Д., Єршова О. Г., Солонін Ю. М.* Дослідження впливу домішок до магнію Al і Ni на температуру і кінетику розкладу гідридної фази MgH<sub>2</sub> механічних сплавів // *Наук. звітна сесія “Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях” (Київ, 10 грудня, 2013).* – С. 39.

Одержано 16.03.2015