

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр проблем химической
физики и медицинской химии Российской академии наук»

На правах рукописи



Тарасов Борис Петрович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ
ЭФФЕКТИВНЫХ ВОДОРОД-АККУМУЛИРУЮЩИХ
МАТЕРИАЛОВ**

**1.4.4. Физическая химия (химические науки)
1.4.15. Химия твердого тела (химические науки)**

**Диссертация в виде научного доклада
на соискание ученой степени
доктора химических наук**

Черноголовка – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук» (ФИЦ ПХФ И МХ РАН), Черноголовка

Научный консультант:

Булычев Борис Михайлович, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией химии высоких давлений, Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (МГУ), Москва

Официальные оппоненты:

Богдан Виктор Игнатьевич, доктор химических наук, заведующий Лабораторией гетерогенного катализа и процессов в сверхкритических средах, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН), Москва

Калошкин Сергей Дмитриевич, доктор физико-математических наук, профессор кафедры физической химии, директор Института новых материалов и НИЦ композиционных материалов, Национальный исследовательский технологический университет «Московский институт стали и сплавов» (НИТУ МИСИС), Москва

Ярославцев Андрей Борисович, доктор химических наук, академик, заведующий лабораторией ионики функциональных материалов, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН), Москва

Ведущая организация:

Государственный научный центр РФ АО «Государственный Орден Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» (ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС»), Москва

Защита диссертации состоится 18 декабря 2024 г. в 13 часов на заседании диссертационного совета ИОНХ РАН 01.4.004.93 по специальностям 1.4.4. Физическая химия и 1.4.15. Химия твердого тела (химические науки) по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться у Ученого секретаря ИОНХ РАН (119991, Москва, Ленинский проспект, 31) и на сайте ИОНХ РАН: <http://www.igic.ras.ru/>

Научный доклад разослан 18 октября 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 01.4.004.93
кандидат химических наук



М.А. Рюмин

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ	20
1. Водород-аккумулирующие и водород-генерирующие материалы.....	20
2. Водород-аккумулирующие интерметаллиды типа AB_5	22
2.1. Кристаллические структуры AB_5 и их гидридов	23
2.2. Модификация интерметаллидов AB_5 путем легирования.....	24
2.3. Регулирование давления гидридообразования в системах AB_5-H_2	25
2.4. Гистерезис в системах AB_5-H_2	29
2.5. Гидридное и аммиачное диспергирование	31
2.6. Деградация в системах AB_5-H_2	33
2.7. Влияние примесей на водородсорбционные свойства	35
3. Водород-аккумулирующие интерметаллиды типа AB_3	37
3.1. Структура интерметаллидов типа AB_3	37
3.2. Закономерности влияния состава на водородсорбционные свойства интерметаллидов AB_3	37
3.3. Модификация интерметаллидов AB_3 путем замещения части редкоземельного металла на магний	39
3.4. Влияние примесей на водородсорбционные свойства $CeCo_3$	42
4. Водород-аккумулирующие интерметаллиды на основе $TiFe$	43
4.1. Структура и способы приготовления интерметаллида $TiFe$	44
4.2. Водородсорбционные характеристики интерметаллида $TiFe$ и структуры гидридных фаз	45
4.3. Влияние стехиометрии и примесей на обратимое гидрирование интерметаллида $TiFe$	47
4.4. Пути повышения водород-аккумулирующих характеристик интерметаллида $TiFe$	48
5. Водород-аккумулирующие сплавы магния.....	50
5.1. Обратимое гидрирование наноструктурированных сплавов Mg с Ni и La/Mm	52
5.2. Обратимое гидрирование наноструктурированных сплавов и интерметаллидов магния.....	55
6. Углеродные наноматериалы для водородных технологий.....	59
6.1. Фуллерены и исследование процессов обратимого	

гидрирования фуллеритов и их композитов.....	59
6.2. Углеродные нанотрубки и исследование сорбции водорода	61
6.3. Углеродные нановолокна и катализаторы гидрирования на их основе.....	63
6.4. Графеноподобные наноструктуры и катализаторы гидрирования на их основе	66
7. Водород-аккумулирующие композитные материалы Mg с углеродными наноструктурами.....	70
8. Водород-генерирующие композитные материалы на основе AlH ₃ и MgH ₂	76
9. Металлогидридные устройства для различных применений..	81
9.1. Аккумуляторы водорода многократного действия	81
9.2. Высокотемпературные аккумуляторы водорода со сплавами магния.....	84
9.3. Химический генератор-компрессор водорода на основе MgH ₂	85
9.4. Металлогидридные термосорбционные компрессоры	86
9.5. Металлогидридный накопитель-компрессор водорода	88
9.6. Водородная система резервного электропитания с металлогидридной системой хранения водорода	90
9.7. Водородная система аккумулярования энергии.....	91
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	93
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	95
СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.....	97
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ за последние 10 лет	115

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Согласно подписанным Российской Федерацией в рамках Конвенции ООН об изменении климата Киотскому протоколу (1998 г.) и Парижскому соглашению (2015 г.) в интересах человечества необходимо произвести структурные изменения в энергетике, в промышленности и на транспорте; радикально изменить энергетическую политику сокращением потребления угля, нефти и газа; разработать и внедрить энергосберегающие технологии; перейти к «безуглеродной» энергетике без выбросов CO_2 в атмосферу; развивать энергетiku с использованием возобновляемых источников энергии (ВИЭ).

Основным вариантом изменения энергетической, транспортной и промышленной инфраструктур в настоящее время является применение водорода как энергоносителя (концепция водородной энергетики) и как восстановителя и реагента в промышленности (концепция водородных технологий)¹⁻⁵ [1, 2].

Выбор водорода как ключевого инструмента «безуглеродной» энергетики и технологий обусловлен тем, что водород:

- является универсальным, экологически чистым и эффективным энергоносителем (удельная энергоемкость водорода в 3 раза больше бензина и в 2.5 – природного газа),
- способствует решению проблемы изменения климата (получение энергии окислением водорода сопровождается выделением чистой воды, производство металлов и сплавов восстановлением оксидов происходит без выделения CO_2),
- используется во многих отраслях промышленности (химической, нефтеперерабатывающей, энергетической, транспортной, атомной,

¹ Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В. Водородные и металлгидридные энерготехнологии. Учебное пособие. Черноголовка: ФИЦ ПХФимХ РАН, 2024, 250 стр.

² Водородная энергетика: перспективы развития и материалы. / Филиппов С.П., Ярославцев А.Б. // Успехи химии. 2021. Т. 90, № 6. С. 627–643.

³ Hydrogen, Fuel Cells & Infrastructure Technologies Program.

<http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/>

⁴ Towards hydrogen definitions based on their emissions intensity. International Energy Agency, 2023. 89 p.

⁵ Концепция развития водородной энергетики в Российской Федерации. / Распоряжение Правительства РФ от 5 августа 2021 г. № 2162-п.

металлургической, пищевой, стекольной, электронной, космической, горнодобывающей и т.д.),

- может производиться с использованием «безуглеродных» источников энергии (ГЭС, АЭС, ВИЭ и т.д.),

- может являться высокоэффективным аккумулятором энергии для выправления разницы между выработкой и потреблением электроэнергии,

- может использоваться как накопитель энергии из возобновляемых источников (концепция солнечно-водородной, ветро-водородной, атомно-водородной энергетик).

Кроме того, развитые страны рассчитывают на экономическую прибыль от экспорта водородных технологий и водородного транспорта, а развивающиеся страны – на прибыль от экспорта водорода как товарного продукта. Для населения водородные энерготехнологии привлекательны тем, что при их использовании не наносится вред природе: водород получают электролизом воды (образующийся при этом кислород выпускается в атмосферу) с использованием возобновляемых источников энергии (солнце, ветер, вода и т.д.), а энергию производят окислением водорода кислородом (выделенным при электролизе) с образованием чистой пресной воды, которая в дальнейшем используется при производстве водорода.

В настоящее время во всех развитых и развивающихся странах мира и в Российской Федерации наблюдается бурный рост интенсивности работ по водородным технологиям, в первую очередь посвященных разработке, коммерциализации и широкомасштабному внедрению водородных энерготехнологий²⁻⁷ [3, 4].

Составными частями водородных энерготехнологий являются: 1 – производство, 2 – хранение и транспортировка, 3 – потребление водорода.

В настоящее время уже определился выбор основных способов производства водорода без выделения CO₂: электролиз воды с использованием ВЭИ, АЭС и ГЭС, термолиз природного газа. Наиболее эффективными преобразователями химической энергии в

⁶ Hydrogen production technologies: From fossil fuels toward renewable sources. A mini review. / Megía P.J., Vizcaíno A.J., Calles J.A., Carrero A. // Energy & Fuels. 2021. V. 35, No. 20. P. 16403–16415.

⁷ Hydrogen production in catalytic membrane reactors based on porous ceramic converters. / Fedotov A.S., Tsodikov M.V., Yaroslavtsev A.B. // Processes. 2022. V. 10, No. 10. Article 2060.

электрическую являются водород-воздушные топливные элементы. Однако проблемы безопасности при хранении и транспортировке водорода и создания водород-нейтральных конструкционных материалов (водородное материаловедение) остаются нерешенными из-за высокой химической активности и диффузионной способности водорода^{7,8} [5, 6].

Существует много способов хранения и транспортировки водорода, которые иногда разделяют по степени связи водорода с материалом: отсутствие связи – физические методы – молекулярный газообразный водород при высоких давлениях и молекулярный жидкий водород при низких температурах, слабая связь – физико-химические методы – адсорбированные молекулы водорода на сорбентах с развитой поверхностью, сильная связь – химические методы – атомы или ионы водорода в химически связанном состоянии.

Технология хранения и транспортировки водорода в газообразном и жидком состояниях освоена в промышленном масштабе, но необходимо проводить работы для удешевления и обеспечения ресурса работы^{9,10}. Для компактного хранения и эффективной транспортировки газообразного водорода требуются сверхвысокие давления, что предъявляет серьезные требования к конструкционным материалам (водород обладает высокой диффузионной способностью) и к обеспечению техники безопасности (водород – взрывоопасный газ). Технология адсорбционного хранения хорошо проработана^{11,12}, в том числе и нами на различных углеродных наноматериалах [7–15], но нужны дешевые сорбенты с высокоразвитой поверхностью и высокой селективностью по водороду. Рассматриваются как перспективные способы хранения и транспортировки водорода в ковалентно-связанном состоянии в

⁸ A state-of-the-art review on the latest trends in hydrogen production, storage, and transportation techniques. / Qureshi F., Yusuf M., Arham Khan M., Ibrahim H., Ekeoma B.C., et al. // *Fuel*. 2023. V. 340. Article 127574.

⁹ The role of storage systems in hydrogen economy: A review. / Amirthan T., Perera M.S.A. // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2022. V. 108. Article 104843.

¹⁰ Strategies to recover and minimize boil-off losses during liquid hydrogen storage. / Morales-Ospino R., Celzard A., Fierro V. // *Renewable Sustainable Energy Rev*. 2023. V. 182. Article 113360.

¹¹ Hydrogen storage in metal-organic frameworks. / Suh M.P., Park H.J., Prasad T.K., Lim D.W. // *Chemical Reviews*. 2012. V. 112. P. 782–835.

¹² Emergence of carbonaceous material for hydrogen storage: An overview. / Soni K., Panwar N.L., Lanjekar P.R. // *Clean Energy*. 2024. V. 8. P. 147–168.

обратимо взаимодействующих с водородом органических соединениях (бензол, толуол, дибензол, фуллерен, этилкарбазол и т.д.). При этом наиболее эффективны катализаторы гидрирования на основе Pt или Pd, а оптимальными температурами гидрирования являются 200–250°C, дегидрирования – 250–350°C. Опыт многочисленных исследователей^{13–15}, в том числе и наш [7, 10, 16], показывает, что этот метод перспективен, но есть проблемы стоимости и ресурса работы. Аммиачные, метанольные и метановые системы хранения и транспортировки ковалентно-связанного водорода привлекательны из-за развитой инфраструктуры, но дороги из-за высоких температур разложения соединений и высокой стоимости получаемого водорода^{13,16}. Гидриды легких металлов и комплексные гидриды, способные выделять водород при термическом разложении или при взаимодействии с водой (водород-генерирующие материалы), разрабатываются и используются, в том числе нами, для создания генераторов водорода термолитного и гидролитного типов [17, 18].

Металлогидридный способ хранения водорода привлекателен из-за высокой плотности водорода (в некоторых гидридах содержание атомов водорода в 1.5–2 раза выше, чем в жидком водороде), широкого интервала рабочих давлений и температур, высокой безопасности в работе^{17,18} [19–21]. Для поиска и выбора перспективных металлогидридных материалов необходимо изучить и определить: лимитирующие стадии обратимого гидрирования, диаграммы состояния в системе металлическая фаза – водород, кинетические и

¹³ Reversible ammonia-based and liquid organic hydrogen carriers for high-density hydrogen storage: Recent progress. / Makepeace J.W., He T., Weidenthaler C., Jensen T.R., Chang F., et al. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. P. 7746–7767.

¹⁴ Thermodynamics of reversible hydrogen storage: Are methoxy-substituted biphenyls better through oxygen functionality? / Verevkin S.P., Samarov A.A., Vostrikov S.V. // *Hydrogen*. 2023. V. 4, No. 4. P. 862–880.

¹⁵ Effect of surface hydrophilization on Pt/Sibunite catalytic activity in bicyclohexyl dehydrogenation in hydrogen storage application. / Kalenchuk A.N., Bogdan V.I., Dunaev S.F., Kustov L.M. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2018. V. 43. P. 6191–6196.

¹⁶ On-board H₂ generation by catalytic dehydrogenation of hydrocarbon mixtures or fuels. / Lucarelli C., Albonetti S., Vaccari A., Resini C., Taillades G., et al. // *Catal. Today*. 2011. V. 175, No. 1. P. 504–508.

¹⁷ Laves type intermetallic compounds as hydrogen storage materials: A review. / Yartys V.A., Lototsky M.V. // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 916. Article 165219.

¹⁸ Materials for hydrogen-based energy storage – past, recent progress and future outlook. / Hirscher M., Yartys V.A., Baricco M., Bellosto von Colbe J., Blanchard D., et al. // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 827. Article 153548.

термодинамические параметры сорбции и десорбции водорода, характер влияния примесей в металлических фазах и в водороде, эффекты гистерезиса и деградации, циклическую стабильность при многократных повторениях циклов «гидрирование–дегидрирование», возможность регулирования давления гидридообразования и скоростей потока водорода, способы активации процессов гидрирования, технико-эксплуатационные характеристики согласно требованиям прикладного использования^{19,20} [22–25].

Цели и задачи работы

Целями работы являются разработка физико-химических основ создания эффективных водород-аккумулирующих материалов и металлгидридной технологии хранения и компримирования водорода, установление связи реакционной способности металлических фаз с их строением и условиями реакции гидрирования, выявление закономерностей в процессах сорбции и десорбции водорода, научно-обоснованные решения для компактного и безопасного хранения, компримирования и генерации водорода, для водородного накопления и аккумулялирования электроэнергии.

Для достижения поставленных целей необходимо было решить следующие задачи:

1. Поиск и исследование физико-химических свойств новых водород-аккумулирующих интерметаллидов и сплавов, способных эффективно поглощать и выделять водород в широком интервале давлений и температур.
2. Установление закономерностей процессов гидрирования в системах металлическая фаза – водород, разработка способов улучшения водород-аккумулирующих характеристик интерметаллидов и сплавов.
3. Формирование наноструктурированных магниевых сплавов и определение закономерностей их обратимого гидрирования.
4. Установление оптимальных методов синтеза фуллеренов, углеродных нанотрубок, нановолокон и графеноподобных материалов, определение перспектив их использования в водородных технологиях.
5. Создание новых катализаторов гидрирования и формирование

¹⁹ The use of metal hydrides in fuel cell applications. / Lototsky M.V., Tolj I., Pickering L., Sita C., Barbir F., Yartys V. // Prog. Nat. Sci.: Mater. Int. 2017. V. 27. P. 3–20.

²⁰ A review on thermal coupling of metal hydride storage tanks with fuel cells and electrolyzers. / Cetinkaya S.A., Disli T., Soy Turk G., Kizilkan O., Colpan C.O. // Energies. 2023. V. 16, No. 1. Article 341.

композитных водород-аккумулирующих материалов с высокими скоростями поглощения и выделения водорода.

6. Выработка научных и технических решений для изготовления компактных и безопасных металлгидридных систем хранения, компримирования и генерации водорода с высокими технико-эксплуатационными характеристиками.

7. Разработка и создание водородных интегрированных энергосистем для автономного резервного энергопитания и для аккумулирования энергии солнечных электрогенераторов с использованием металлгидридных устройств.

8. На основании проведенных комплексных научных исследований установление связи реакционной способности интерметаллидов и сплавов с их строением и условиями протекания реакции гидрирования.

9. При создании прототипов устройств – разработка физико-химических основ процессов синтеза новых водород-аккумулирующих материалов и металлгидридных технологий хранения, генерирования, компримирования водорода и водородных энергосистем.

Научная новизна работы

1. Оригинальные научные подходы к разработке новых высокоэффективных водород-аккумулирующих материалов для компактного и безопасного хранения и транспортировки водорода.

2. Новые водород-аккумулирующие интерметаллические соединения, способные поглощать и выделять водород при температурах -50 – $+50^{\circ}\text{C}$ и давлениях 0.01 – 100 атм с обратимой емкостью водорода от 1.5 до 2 мас. %.

3. Запатентованные высокоэффективные катализаторы гидрирования магния, интерметаллических соединений и сплавов – металл-графеновые и металл-нанотрубка-графеновые композиты.

4. Оригинальные условия формирования композитных водород-аккумулирующих материалов – интерметаллидов и металл-графеновых добавок – с высокими скоростями обратимого гидрирования.

5. Запатентованные водород-аккумулирующие композитные материалы – магний и его сплавы с металл-графеновыми добавками – с емкостью водорода до 5 – 7 мас. % при температурах 50 – 350°C и давлениях 1 – 50 атм.

6. Новые конструкционные решения и компактные безопасные металлгидридные системы хранения водорода с улучшенным теплообменом и высокими технико-эксплуатационными

характеристиками.

7. Оригинальные металлгидридные аккумуляторы, поглощающие водород с более высокой скоростью, чем вырабатывает электролизный генератор, и выделяющие высокочистый водород с большей скоростью, чем требуется для работы топливного элемента.

8. Металлогидридные сорбционные компрессоры водорода, поглощающие водород из электролизного генератора при температуре 15–20°C и давлении 2–6 атм и выделяющие высокочистый водород при 150°C под давлением 150–160 атм.

9. Научно-обоснованные решения и создание автономной интегрированной системы накопителя энергии из ВИЭ (солнечного генератора), состоящей из солнечной панели, электролизного генератора водорода, металлгидридной системы хранения водорода, топливного элемента и автоматической системы управления.

Новизна подходов по разработке водород-аккумулирующих материалов:

- специальные режимы приготовления и отжига сплавов: усовершенствованные дуговой, индукционный и механохимический методы;
- структурная модификация сплавов при плавке и отжиге: легирование специальными лигандами;
- поверхностная модификация порошков: специальные покрытия, обработка активными газами, в т.ч. механохимическая обработка в водородной и водород-аммиачной среде;
- создание различных композитов, в т.ч. покрытием частиц порошков металл-графеновой оболочкой;
- моделирование систем металл-водород для регулирования кинетических и термодинамических параметров композитных материалов.

Новизна разработки металлгидридных аккумуляторов, генераторов и компрессоров водорода, водородных систем электропитания и аккумулялирования энергии:

- моделирование тепло- и массообменных процессов, в том числе с учетом расширения частиц порошков при гидрировании;
- моделирование конструкции реакторов;
- оптимизация процессов сорбции и десорбции водорода;
- автоматизация работы металлгидридных систем хранения и компримирования водорода;
- применяемость топливных элементов и электролизеров разных типов;

- масштабирование за счет соединения нескольких модулей в единую систему.

Новизна научных результатов подтверждается публикациями в высокорейтинговых научных журналах: список публикаций по теме диссертации содержит 165 работ, из них за последние 10 лет – 61 статья в журналах из списка ВАК (категории K1 – 49 и K2 – 12), 5 глав в монографиях и 1 учебное пособие.

Теоретическая (научная) значимость работы связана с более глубоким пониманием закономерностей в процессах взаимодействия в системах интерметаллид–водород, в фазовых переходах, в структурах металлической и гидридной фаз, в роли примесей в сплаве и в водороде, в явлениях дегградации водород-аккумулирующих характеристик при многократном повторении циклов «гидрирование–дегидрирование», в создании высокоэффективных катализаторов гидрирования, в формировании композитных материалов, в создании водород-генерирующих материалов на основе магния, в разработке научно-технических решений для создания металлгидридных аккумуляторов и компрессоров водорода многократного действия.

Практическая значимость работы заключается в разработке различных устройств для водородных и металлгидридных технологий: низкотемпературных и высокотемпературных металлгидридных систем хранения водорода многократного действия, термосорбционных и химических компрессоров водорода, интегрированной системы «высокотемпературный электролизный генератор водорода – металлгидридный накопитель-компрессор – поршневой компрессор» и водородной системы аккумулярования электроэнергии в составе «солнечный электрогенератор – электролизный генератор водорода – металлгидридный аккумулятор водорода – водород-воздушный топливный элемент». Ряд технических решений защищен 20 патентами на изобретение или полезную модель (за последние 10 лет – 11 патентами), награжден золотыми и серебряными медалями международных салонов.

Учебно-образовательная значимость работы заключается в использовании результатов работы при разработке и реализации рабочих программ подготовки студентов и аспирантов: «Водородные и металлгидридные энерготехнологии» для аспирантуры ФИЦ ПХФ И МХ по специальностям 1.3. Физические науки и 1.4. Химические науки; «Материалы для водородной энергетики» для магистратуры ФФФХИ МГУ им. М.В. Ломоносова и МФТИ по направлению «Новые

энергетические технологии и материаловедение»; «Способы хранения и получения водорода. Водородное материаловедение» для магистрантов Факультета физики ВШЭ; «Водородные и металлгидридные энерготехнологии» для Вятского государственного университета. Опыт преподавания таких дисциплин отражен в опубликованном Учебном пособии: Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В. «Водородные и металлгидридные энерготехнологии». Черноголовка: ФИЦ ПХФиМХ РАН, 2024, 250 стр.

Методология и методы исследования

Методология исследования заключается в комплексном изучении всех стадий взаимодействия в системах металлическая фаза – водород: активация первой стадии (дегазация, термообработка, механообработка, химическая обработка), адсорбция молекул водорода и примесей на поверхности (состав и удельная площадь поверхности), диссоциация (в том числе каталитическая) молекул водорода на атомы, образование и состав твердой фазы, состав и структура гидридной фазы, изучение явлений гистерезиса и деградации. Оригинальной является методология формирования композитов гидридообразующих порошков с металл–графеновыми и металл–наноуглерод–графеновыми добавками: при этом частицы металла катализируют процесс диссоциации молекул водорода, покрытие углеродной оболочкой препятствует спеканию высокодисперсных порошков и обеспечивает теплоперенос между частицами. Методология создания металлгидридных устройств основана на многолетнем опыте работы и направлена на достижение высоких скоростей поглощения и выделения водорода за счет хорошего тепло- и массообмена в устройствах (засыпка рабочего порошка в слои между теплопроводящими металлическими пластинами, в пустоты пеномеди и пеноалюминия, формирование композитов с углеродными наноматериалами), а также обеспечения внешнего или внутреннего нагрева и охлаждения устройств. Разработанная и используемая в Комплексе лабораторий водородного материаловедения Стратегия перехода от разработки металлгидридных материалов к устройствам приведена на рисунке 1.

Основными методами исследования водород-аккумулирующих материалов являются волюметрические измерения на уникальных автоматизированных установках гидрирования (рабочие интервалы температур от -78 до 400°C , давлений от 0.01 до 150 атм) и определения данных для построения изотерм «давление

водорода – состав гидридной фазы», где используются высокоточные датчики температуры и давления, измерители скорости и количества сорбирующегося и десорбирующегося водорода, клапаны и вентили тонкой регулировки.



Рисунок 1 – Стратегия перехода от разработки металлгидридных материалов к устройствам.

В последние годы используются приобретенные за счет средств Мегагранта «Металлогидридные технологии: от материалов к водородным системам хранения и преобразования энергии» (Соглашение № 075-15-2022-1126 от 01.07.2022 г.): вакуумная дуговая печь для выплавки модифицированных интерметаллических соединений, высокоточный сорбционный анализатор HСorb2600 для построения изотерм «давление водорода – состав гидридной фазы» и для определения скорости гидрирования, шлифовальный станок Alpha-100В для металлографических исследований влияния водорода на конструкционные материалы, потенциостат-гальваностат Р-20Х8 для электрохимических исследований металлгидридов, перчаточные боксы VILITEK VBOX PRO для работы с высокоактивными порошками.

Для формирования водород-аккумулирующих материалов используются уникальные установки механохимической обработки материалов в водородной среде. Для аттестации исходных материалов и продуктов гидрирования используются современные методы физико-химического анализа: химический состав – элементный анализатор, фазовый состав – различные дифрактометры, дисперсный анализ и топология поверхности – электронные микроскопы, удельная поверхность – сорбционные анализаторы, термический анализ –

дифференциальные термоанализаторы и т.д.

Положения, выносимые на защиту

1. Разработанные научные подходы к созданию новых водород-аккумулирующих и водород-генерирующих материалов: легирование сплавов и интерметаллидов, модификация поверхности порошков, механохимическая обработка в водородной среде, формирование композитов с каталитическими и теплопроводящими добавками.

2. Установленные физико-химические характеристики процессов, протекающих в системах металлическая фаза – водород: лимитирующие стадии, диаграммы состояния, кинетические и термодинамические параметры, структура гидридов, гистерезис и деградация, циклическая стабильность.

3. Выявленные связи состава и структуры сплавов и интерметаллидов с условиями обратимого гидрирования: предложенные способы регулирования давления фазообразования, увеличения водородоемкости, уменьшения гистерезиса, улучшения кинетики гидрирования, увеличения циклической стабильности.

4. Определенные физико-химические основы формирования наноструктурированных магниевых сплавов и закономерности их обратимого гидрирования, перспективные материалы для высокотемпературного хранения водорода.

5. Разработанные физико-химические основы синтеза фуллеренов, углеродных нанотрубок, нановолокон и графеноподобных материалов: оптимальные методики, механизмы формирования, перспективы использования в водородных технологиях.

6. Созданные оригинальные катализаторы гидрирования металлических фаз, композитные водород-аккумулирующие металлгидридные материалы с добавками катализаторов и теплопроводящих углеродных наноструктур.

7. Разработанные физико-химические подходы к технологии металлгидридного хранения, компримирования и генерирования водорода и к технологии водородного аккумулирования энергии.

8. Установленные физико-химические основы технологии изготовления устройств на основе разработанных материалов: аккумуляторы водорода многократного действия, химические генераторы-компрессоры водорода, термосорбционные компрессоры водорода, накопители-компрессоры водорода низкого давления, водородная система резервного электропитания, водородная система аккумулирования электроэнергии.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность научных результатов работы определяется использованием комплекса современных методов аттестации и исследования водород-аккумулирующих материалов и подтверждается большим количеством статей в высокорейтинговых журналах с высокой цитируемостью (в базе данных РИНЦ на 15.08.2024 г. приведены: 400 публикации, 5190 цитирований и индекс Хирша 34, в базе Scopus – 190/2900/29). Оригинальные прикладные работы защищены 20 патентами РФ. За последние 10 лет опубликованы 61 статья в журналах ВАК категории К1 (49) и К2 (12), 5 глав в коллективных монографиях, 1 учебное пособие, получены 11 патентов.

Результаты работы за последние 10 лет апробировались в виде пленарных и приглашенных докладов на всероссийских и международных конференциях: «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» (г. Санкт-Петербург, 2014–2022), «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (г. Черногоровка, 2014–2024), «Органические и гибридные наноматериалы» (г. Иваново, 2014–2023), «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (г. Черногоровка, 2014–2023), «Водород. Технологии. Будущее» (г. Томск, 2021), «Химия твердого тела и функциональные материалы» и «Термодинамика и материаловедение» (г. Екатеринбург, 2022), «Актуальные проблемы адсорбции и катализа» (г. Плес, 2016–2017), «Роль электрохимии в развитии энергетики и страны. Водородные технологии – 2018» (г. Севастополь, 2018), «Возобновляемая энергетика – XXI век: энергетическая и экономическая эффективность» (Москва, Сколково, 2018), «Возобновляемая энергетика. Пути повышения энергетической и экономической эффективности» (Москва, 2014), «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (г. Кострома, 2018), Российско-Германская конференция по водородной энергетике (2021), «Физическая химия в России и за рубежом: от квантовой химии до эксперимента» (г. Черногоровка, 2019), «Графен: молекула и 2D-кристалл» (г. Новосибирск, 2017, 2019), «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах» (г. Минск, 2016–2022); «Наука будущего – наука молодых» (г. Орел, 2023); в виде устных докладов в соавторстве с коллегами на симпозиумах: «Metal-Hydrogen Systems» (United Kingdom, 2014; China, 2018), «Materials for Energy Storage and Conversion» (Turkey, 2019, 2023), «HYdrogen POWer Theoretical & Engineering Solutions» (South Africa, 2020; Oman, 2023),

«Водородные и металлгидридные энерготехнологии» (Черноголовка, 2024).

Участие в организации конференций, симпозиумов и школ как член оргкомитетов: «Органические и гибридные наноматериалы» (г. Иваново), «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах» (г. Минск), «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» (г. Санкт-Петербург), «Физическая химия в России и за рубежом: от квантовой химии до эксперимента» (г. Черноголовка); «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (г. Черноголовка), «Водородные и металлгидридные энерготехнологии» (г. Иваново, г. Санкт-Петербург, г. Черноголовка).

Научное руководство осуществлено 6 защищенными диссертациями на соискание ученой степени кандидата наук: Бочарников М.С. «Разработка и исследование металлгидридных компрессоров высокого давления для систем аккумулирования энергии» (кандидат технических наук, ОИВТ РАН, 2019); Герасимова Е.В. «Электрокатализаторы на основе платины и углеродных наноструктур» (кандидат химических наук, ИПХФ РАН, 2011); Лукашев Р.В. «Водород-аккумулирующие и водород-генерирующие материалы на основе MgH_2 , содержащие углерод» (кандидат химических наук, МГУ им. М.В. Ломоносова, 2008); Володин А.А. «Углеродные нановолокна и нанотрубки: каталитический синтез, строение и свойства» (кандидат химических наук, ИПХФ РАН, 2006); Мурадян В.Е. «Электродуговой синтез и исследование физико-химических свойств углеродных нанотрубок» (кандидат химических наук, ИПХФ РАН, 2004); Фурсиков П.В. «Исследование фуллеренсодержащих продуктов электродугового испарения графита» (кандидат химических наук, ИПХФ РАН, 2002).

Работа выполнена в рамках Государственных заданий (госрегистрации № 124013000692-4, № 0089-2019-0007 и № 0089-2014-0030), а также при финансовой поддержке Мегагранта под руководством ведущего ученого Министерства науки и образования РФ (Соглашение № 075-15-2022-1126), Федеральных целевых программ (госконтракты № 14.613.21.0087, № 05.574.21.0209, № 14.604.21.0124, № 14.740.11.1103, № 075-15-2024-654), Российского фонда фундаментальных исследований (№ 19-03-01069а, № 18-03-01156а, № 16-29-06197-офи_м, № 14-43-03660р_центр_а, № 13-08-00642-а, № 12-03-91676-ЭРА) и Российского научного фонда (№ 23-13-00418).

Публикации по теме диссертации

По теме диссертации опубликовано более 300 статей, 20 патентов РФ и 10 глав в коллективных монографиях (165 – в Списке цитированных работ), из них за последние 10 лет – 61 статья в журналах, рекомендуемых ВАК Минобрнауки РФ для защиты диссертаций на соискание ученой степени доктора химических наук по научному докладу, 5 глав в монографиях, 11 патентов РФ, 1 учебное пособие. Сделано более 50 приглашенных и пленарных докладов на отечественных и зарубежных конференциях.

Личный вклад автора заключается в проведении экспериментов и в руководстве научно-исследовательскими работами Лаборатории водород-аккумулирующих материалов и Комплекса лабораторий водородного материаловедения, в выборе направлений исследований и научного поиска новых материалов, в анализе состояния работ в мире, в постановке целей и задач научных исследований, в планировании и проведении экспериментальных исследований и разработок, в обработке и обобщении полученных результатов, в установлении физико-химических закономерностей и выявлении особенностей процессов, протекающих в системах металл-водород, в формулировке подходов к созданию новых материалов и устройств, в подготовке заявок на патенты и рукописей публикаций.

Основной вклад автора в совместных публикациях: обоснование актуальности, аналитический обзор литературы, постановка целей и задач, организация экспериментов и участие в их проведении, обсуждение результатов и формулирование выводов, подача заявок на патенты и научных статей. Часть экспериментальных работ и расчетов проводилась соавторами публикаций: в ФИЦ ПХФ И МХ – сотрудниками Комплекса лабораторий водородного материаловедения (рук. Тарасов Б.П.), в ЮАР – моделирование диаграмм состояния металл-водород и анализ кинетики сорбции и десорбции с помощью разработанных руководителем Мегагранта кхн Лотоцким М.В. оригинальных программ, в Норвегии и Франции – синхротронные исследования процесса обратимого гидрирования сплавов и нейтронографический анализ структуры дейтеридов под руководством проф. Яртыся В.А., в МЭИ – расчеты теплообменных процессов в металлгидридных аккумуляторах и компрессорах ктн Минко К.В. с помощью специальных программ.

Соответствие паспорту научной специальности

В работе представлены закономерности в процессах взаимодействия в системах интерметаллид–водород и сопутствующих явлениях (фазовые переходы, роль примесей в сплаве и в водороде, деградации водород-аккумулирующих характеристик при многократном повторении циклов «гидрирование–дегидрирование»), созданы высокоэффективные катализаторы гидрирования, сформированы композитные материалы, разработаны водород-генерирующие материалы на основе магния, подготовлены и разработаны научно-технические решения и созданы металлгидридные устройства для хранения, компримирования и генерирования водорода и для водородного аккумулирования энергии.

Материалы диссертации вносят научный вклад в область современной физической химии водород-аккумулирующих материалов, гидридов металлов и интерметаллических соединений, углеродных наноматериалов, металлгидрид–углеродных композиционных материалов, устанавливая связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции. Диссертация также вносит практический вклад в область производства металлгидридных материалов и технологий хранения, компримирования и генерации водорода и водородных систем резервного электропитания и аккумулирования электроэнергии, что относится к физико-химическим основам процессов химической технологии и синтеза новых материалов.

Диссертационная работа соответствует Паспорту специальности 1.4.4. «Физическая химия (химические науки)» по направлениям исследований: п.9. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции, п.12. Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов и Паспорту специальности 1.4.15. «Химия твердого тела (химические науки)» по направлениям исследований: п.1. Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов, п.7. Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов, п.8. Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ

1. Водород-аккумулирующие и водород-генерирующие материалы

Металлогидридный способ аккумуляирования водорода основан на обратимой реакции металлов, сплавов или интерметаллических соединений с газообразным водородом [1, 3, 5, 6, 20, 26–28]. Взаимодействие – многостадийный процесс, скорость которого может лимитироваться как минимум одной из четырех стадий: адсорбция H_2 , диссоциация $H_2 = 2H$, диффузия водорода в металл (образование твердого раствора) и образование гидроида (абсорбция). Как правило, тепловой эффект реакции является «суммарной» величиной этих стадий.

Наиболее перспективные металлогидридные водород-аккумулирующие материалы приведены в таблице 1 [20].

Таблица 1 – Перспективные водород-аккумулирующие материалы

Материал	Состав	Рабочий интервал		H, масс. %
		T, °C	P, атм	
Металлы	Mg	300 - 400	1 - 10	7.6
	V	0 - 200	1 - 200	3.5
	Ti	500 - 600	1 - 10	4.0
Интерметаллические соединения	AB ₂ (A - La, Mm, Ca; B - Ni, Al, Co, Sn)	0 - 200	0.1 - 150	1.2-1.5
	AB ₂ (A - Ti, Zr; B - Cr, Mn, Fe)	-70 - 150	0.1 - 250	1.5-2.5
	AB (A - Ti, Zr; B - Fe, Ni)	0 - 150	1 - 100	1.7-2.0
	A ₂ B (A - Mg; B - Ni, Cu)	200 - 300	1 - 100	2.5-3.7
Сплавы	На основе Mg: Mg-Ni, Mg-Ni-RE	250 - 400	1 - 10	4-7
	На основе V: V-Cr-Mn	0 - 200	1 - 150	1.8-3.7
	На основе Ti: Ti-Al-Ni	200 - 600	1 - 10	3-5

Особенности водородсорбционных свойств определяют перспективные области применения металлогидридов (рисунок 2).



Рисунок 2 – Особенности свойств и приложения металлогидридов [19].

Объектами исследований Комплекса лабораторий водородного материаловедения являлись приведенные в таблице 1 составы металлгидридов и области их применения (рисунок 2) [19, 20, 29]. В последние 10 лет особое внимание было уделено интерметаллическим соединениям типа AB_5 , AB_3 , AB , магнию и его сплавам [3, 12, 25, 30], поскольку на их основе можно создавать компактные и безопасные аккумуляторы водорода многократного действия, термосорбционные компрессоры водорода, водородные системы аккумулирования энергии, системы извлечения и очистки водорода^{21,22} [21].

Металлогидридные материалы активно используются и в электрохимической энергетике: никель-металлогидридные перезаряжаемые источники тока коммерчески производятся в мире²³, а в последние годы основной упор исследователей, в том числе и наш [4, 25, 31–34], направлен на улучшение их технико-эксплуатационных характеристик.

Водород-генерирующие материалы принято разделять на два типа: термолизные и гидролизные. В первом типе водород выделяется при термическом разложении, во втором – при взаимодействии материалов с водой или водными растворами кислот или щелочей. Наиболее перспективные водород-генерирующие материалы представлены в таблице 2 [6, 22, 23].

В последние 10 лет основной упор сделан на исследование и разработку водород-генерирующих материалов на основе Mg , Al и их гидридов, поскольку они и продукты разложения не являются экологически вредными. Генераторы водорода на их основе являются безопасными для окружающей среды [35–38].

²¹ Room temperature metal hydrides for stationary and heat storage applications: A review. / Modi P., Aguey-Zinsou K.F. // *Front. Energy Res.* 2021. V. 9. Article 616115.

²² The power of multifunctional metal hydrides: A key enabler beyond hydrogen storage. / Salman M.S., Lai Q., Luo X., Prattehana C., Rambhujun N., et al. // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 920. Article 165936.

²³ Metal hydrides as negative electrode materials for Ni–MH batteries. / Yartys V., Noreus D., Latroche M. // *Applied Physics A.* 2016. V. 122. Article 43.

Таблица 2 – Характеристики перспективных водород-генерирующих материалов

Гидрид	Содержание H, масс. %	Плотность, г/см ³	Условия выделения водорода			Объем H ₂ , м ³ /кг гидрида
			Способ	Температура, °C	Дополнительные условия	
Mg			гидролиз	20-30		
Al			гидролиз	20-30		1,23
Si+2LiH			гидролиз	20-30		2,40
LiH			гидролиз	20-30		2,80
BeH ₂	18,2	0,76	Термолиз	160-200		2,03
			Гидролиз	20-30	PH > 8	4,06*
MgH ₂	7,7	1,45	Термолиз	250-280		0,94
			Гидролиз	20-30	PH >8	1,88*
AlH ₃	10,00	1,47	Термолиз	140-160		1,12
			Гидролиз	20-30	PH > 8	2,24*
CaH ₂	4,8	1,90	Гидролиз	20-30	PH >8	1,06*
BH ₃ •NH ₃	19,35	0,74	Термолиз	250-300		2,16
NaBH ₄	8,3	1,074	Гидролиз	20-30	PH < 6, катал.	2,48*
LiAlH ₄	10,5	0,92	Термолиз	50-100	Катал. Ti, Fe	0,88
NaAlH ₄	7,4	1,28	Термолиз	120-140	Катал. Ti, Fe	0,62
KAlH ₄	5,7	1,33	Термолиз	250-280		0,48
Ca(AlH ₄) ₂	7,8	-	Термолиз	150-180	Катал.	0,65
LaNi ₅ H _{6,6}	1,4	6,0	Термолиз	20-40		0,17

* Удельное выделение водорода без учета массы воды, используемой для проведения гидролиза (~ 5-10 кратный избыток)

2. Водород-аккумулирующие интерметаллиды типа AB₅

Наиболее изученным водород-аккумулирующим интерметаллическим соединением является LaNi₅, этот сплав и его модификации коммерчески производятся и активно применяются для компактных систем хранения водорода²⁴ [5, 39, 40].

При взаимодействии с водородом интерметаллиды типа AB₅ образуют гидридную фазу состава AB₅H_{6+2x} по обратимой реакции (1):



Интерметаллид LaNi₅ часто используется, в том числе нами [39–44], как эталонный материал для тестирования установок и обучения студентов определению водород-аккумулирующих характеристик. На рисунке 3 приведены типичные изотермы в системе LaNi₅–H₂.

²⁴ LaNi₅ related AB₅ compounds: Structure, properties and applications. / Joubert J.-M., Paul-Boncour V., Cuevas F., Zhang J., Latroche M. // J. Alloys Compd. 2021. V. 862. Article 158163.

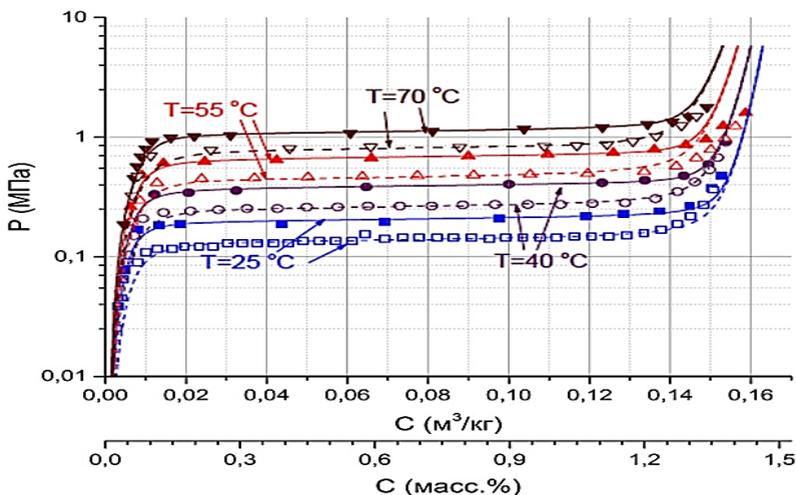


Рисунок 3 – Изотермы «давление H_2 – состав гидридной фазы» в системе $LaNi_5-H_2$: сплошные линии – абсорбция, пунктирные – десорбция [40].

2.1. Кристаллические структуры AB_5 и их гидридов

Структуры интерметаллидов типа AB_5 и их гидридов хорошо изучены и описаны²⁴. Они относятся к структурному типу $CaCu_5$: гексагональная решетка пространственной группы $P6/mmm$. При образовании гидридной фазы – внедрение атомов водорода в октаэдрические и тетраэдрические пустоты – кристаллическая структура металлической решетки не изменяется, но параметры и объем элементарной ячейки увеличиваются на 20–25% (рисунок 4).

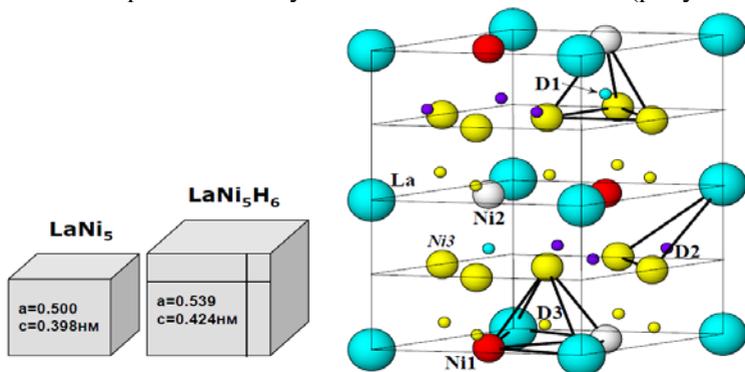


Рисунок 4 – Схематическое изображение и параметры элементарных ячеек $LaNi_5$ и $LaNi_5H_6$ (слева) и расположение атомов D в структуре $LaNi_5D_6$ (справа) [5, 20].

2.2. Модификация интерметаллидов AB_5 путем легирования

В последние годы основное усилие исследователей, в том числе и наше, направлено на определение закономерностей влияния замещения компонентов А и В интерметаллидов типа AB_5 на водород-аккумулирующие характеристики с целью разработки материалов с требуемыми технико-эксплуатационными характеристиками как для металлгидридных систем хранения и компримирования водорода, так и для никель-металлогидридных перезаряжаемых источников тока. Для сохранения обратимой емкости по водороду при легировании важно сохранить структурный тип кристаллической решетки. При изоморфной замене компонентов близкими по размерам атомами металлов изменяются основные водород-аккумулирующие характеристики: содержание водорода в гидридах, равновесные давления в системах интерметаллическое соединение (ИМС) – H_2 , разности между равновесными давлениями гидрирования и дегидрирования (гистерезис), стабильность характеристик при многократном проведении циклов «гидрирование–дегидрирование» (уменьшение количества основной фазы из-за деградации и окисления), чувствительность к примесям и т.д.

При легировании интерметаллидов происходит изменение размеров пустот в структуре из-за различия кристаллохимического радиуса атомов металлов, и для выявления закономерностей изменения водород-аккумулирующих характеристик удобно использовать объемы элементарной ячейки.

В качестве базовых интерметаллидов типа AB_5 выбраны наиболее перспективные соединения редкоземельных металлов (РЗМ) – La, Ce и Mm (мишметалл – смесь РЗМ без разделения) – с никелем, которые легировались переходными металлами и алюминием. Схема исследований приведена на рисунке 5.

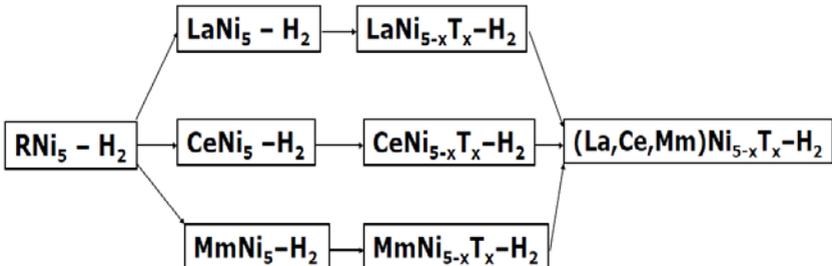


Рисунок 5 – Схема исследования водород-аккумулирующих интерметаллидов типа AB_5 .

В Комплексе лабораторий водородного материаловедения проведено систематическое исследование водород-аккумулирующих свойств многокомпонентных интерметаллидов, приготовленных изоморфным замещением компонентов на другие металлы.

Установлено, что в изученных системах AB_5-H_2 :

- при 100 атм и 20°C образуется одна гидридная фаза состава AB_5H_{6+x} ,
- количество обратимого водорода в системе около 1.50 мас. %,
- при образовании фазы RNi_5H_{6+x} объем элементарной ячейки увеличивается на 20-25% из-за роста параметров «а» и «с»,
- в системах RNi_5-H_2 давление образования гидридов увеличивается в ряду: $R = La \rightarrow Mm \rightarrow Ce$,
- в системах $RNi_{5-x}T_x-H_2$ давление фазового перехода уменьшается в ряду: $T = Ni \rightarrow Cu \rightarrow Co \rightarrow Fe \rightarrow Mn \rightarrow Cr \rightarrow Sn \rightarrow Al$,
- с практической точки зрения наиболее интересны интерметаллиды $LaNi_5$, $(La,Ce)Ni_5$, $(La,Mm)Ni_5$ (Mm – смесь P3M) и $LaNi_{5-x}Al_x$.

2.3. Регулирование давления гидридообразования в системах AB_5-H_2

Особое внимание уделено разработкам «низкотемпературных» аккумуляторов водорода, для чего выбраны и подробно исследованы сплавы $La_{1-x}Mm_xNi_5$, $La_{1-x}Ce_xNi_5$ и $LaNi_{5-x}Al_x$: на основе первых двух сплавов можно создать аккумуляторы водорода, при комнатной температуре выделяющие водород под давлением выше 1 атм, а на основе последнего – ниже 1 атм.

Типичные дифрактограммы приготовленных многокомпонентных интерметаллидов приведены на рисунке б, а параметры элементарных ячеек – в таблице 3 [39]. Все приготовленные интерметаллиды состояли из одной фазы структурного типа $CaCu_5$.

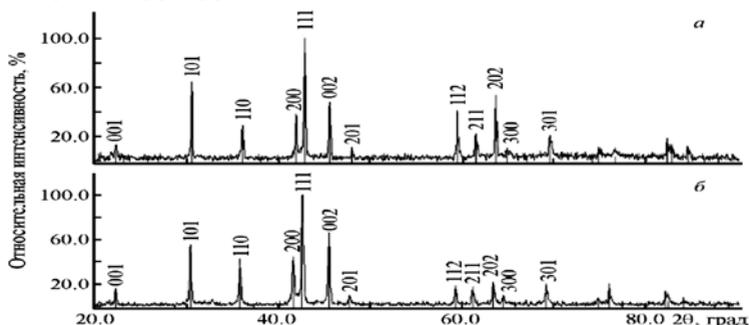


Рисунок б – Типичные дифрактограммы интерметаллидов: приведены для составов $La_{0.8}Ce_{0.2}Ni_5$ (а) и $La_{0.9}Ce_{0.1}Ni_5$ (б) [39].

Таблица 3 – Составы и параметры решеток некоторых из исследованных сплавов [39]

Образец	Параметры ячейки, Å	
	<i>a</i>	<i>c</i>
LaNi ₅	5.0284 ± 0.0017	3.9954 ± 0.0011
La _{0.9} Ce _{0.1} Ni ₅	5.0091 ± 0.0006	3.9861 ± 0.0004
La _{0.8} Ce _{0.2} Ni ₅	4.9788 ± 0.0016	3.9830 ± 0.0012
La _{0.75} Ce _{0.25} Ni ₅	4.9684 ± 0.0011	3.9921 ± 0.0009
La _{0.5} Ce _{0.5} Ni ₅	4.9468 ± 0.0027	3.9987 ± 0.0022

Типичные примеры изотерм в системах «сплав–водород» при разных температурах приведены на рисунках 7–8. Видно, что образуется лишь одна гидридная фаза. Типичные дифрактограммы гидридов приведены на рисунке 9 [39].

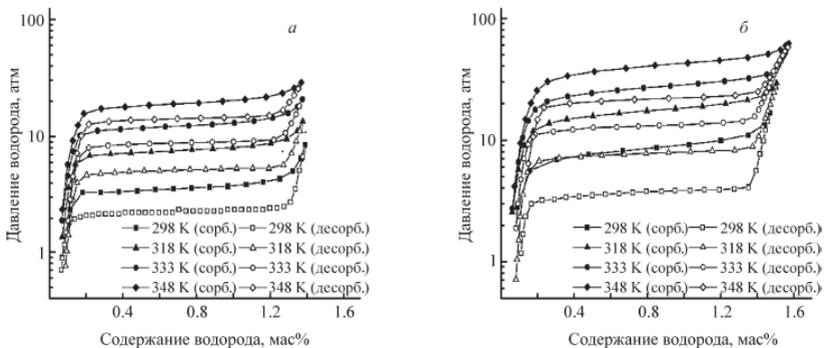


Рисунок 7 – Типичные изотермы сорбции и десорбции на примере систем La_{0.9}Ce_{0.1}Ni₅ – H₂ (а) и La_{0.8}Ce_{0.2}Ni₅ – H₂ (б) [39].

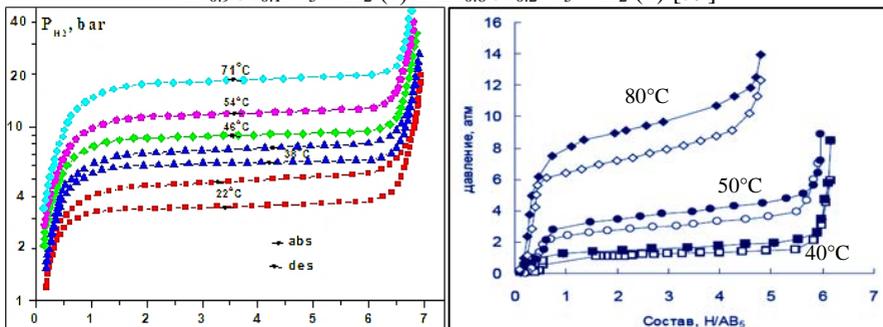


Рисунок 8 – Типичные изотермы сорбции и десорбции на примере систем La_{0.67}Mm_{0.33}Ni₅ – H₂ (слева) и LaNi_{4.9}Al_{0.1} – H₂ (справа) [39].

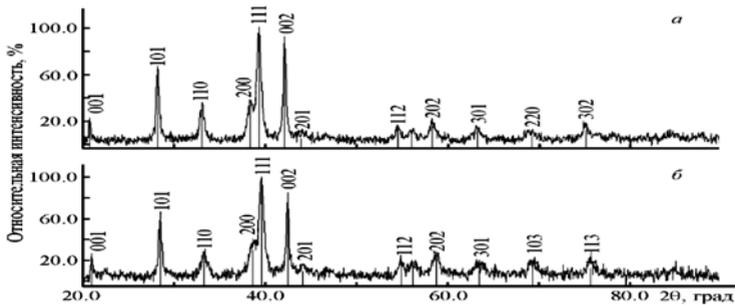


Рисунок 9 – Типичные дифрактограммы гидридов:
 приведены для составов $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_5\text{H}_{6.4}$ (а) и $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_5\text{H}_{6.0}$ (б) [39].

В результате анализа изотерм «давление водорода – состав гидрида» установлено, что путем замены части лантана в LaNi_5 мишметаллом можно увеличить равновесное давление гидридообразования при 20°C от 1.2 до 35–40 атм, а при замене на церий – до 50–60 атм (таблица 4) [20].

Таблица 4 – Составы интерметаллидов и равновесные давления дегидрирования в системах $\text{AB}_5\text{-H}_2$ при 20°C

Интерметаллическое соединение	Давление дегидрирования при 20°C , атм	Интерметаллическое соединение	Давление дегидрирования при 20°C , атм
LaNi_5	1.2	LaNi_5	1.2
$\text{La}_{0.75}\text{Mm}_{0.25}\text{Ni}_5$	3.5	$\text{La}_{0.75}\text{Ce}_{0.25}\text{Ni}_5$	4-5
$\text{La}_{0.67}\text{Mm}_{0.33}\text{Ni}_5$	4-4.5	$\text{La}_{0.67}\text{Ce}_{0.33}\text{Ni}_5$	8-10
$\text{La}_{0.5}\text{Mm}_{0.5}\text{Ni}_5$	8-9	$\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Ni}_5$	12-15
$\text{La}_{0.33}\text{Mm}_{0.67}\text{Ni}_5$	13-15	$\text{La}_{0.33}\text{Ce}_{0.67}\text{Ni}_5$	20-23
$\text{La}_{0.25}\text{Mm}_{0.75}\text{Ni}_5$	20-23	$\text{La}_{0.25}\text{Ce}_{0.75}\text{Ni}_5$	30-35
MmNi_5	35-40	CeNi_5	50-60

Зависимости логарифма давления плато от содержания церия и от объема элементарной ячейки исходного интерметаллида имеют линейный характер: с ростом содержания церия объем ячейки уменьшается, а $\ln P$ увеличивается (рисунок 10). Аналогичная закономерность проявляется и при замене La в LaNi_5 на Mm и Ni – на Al. Таким образом, давление гидридообразования можно увеличить путем замещения La на Ce или Mm и уменьшить замещением Ni на Al. Этот способ регулирования давления важен при разработке новых водород-аккумулирующих материалов с заданными свойствами и при

создании металлгидридных аккумуляторов и компрессоров водорода с требуемыми технико-эксплуатационными характеристиками.

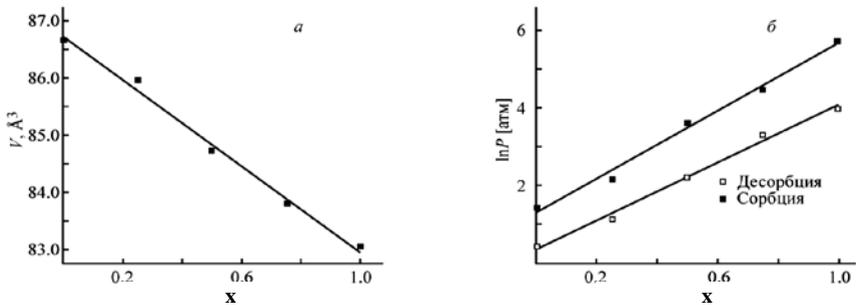


Рисунок 10 – Зависимости объема элементарной ячейки (а) и давлений сорбции и десорбции водорода (б) от содержания Се в $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_5$ [39, 40].

Путем построения зависимостей логарифма давления гидрообразования от обратной температуры (кривые Вант-Гоффа) вычислены термодинамические параметры (изменения энтальпии и энтропии), которые представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Характеристики некоторых изученных систем $\text{RNi}_5\text{-H}_2$

Соединение	T, °C	№ цикла	$P_{\text{абс.}}$, МПа	$P_{\text{дес.}}$, МПа	$\Delta H_{\text{дес.}}$, кДж/моль H_2
LaNi_5	35	I	1,1	0,2	34,0±0,4
		II	0,4	0,2	
CeNi_5	20	I	70	5	25±1
		III	25	5	
$\text{La}_{0,25}\text{Ce}_{0,75}\text{Ni}_5$	20	I	12	2–2,5	27±1
	20	II	8	2–2,5	
	20	III	5	2–2,5	
$\text{La}_{0,33}\text{Ce}_{0,67}\text{Ni}_5$	20	I	12	1,3–1,7	28±1
	20	II	8	1,3–1,7	
	20	III	5	1,3–1,7	
$\text{La}_{0,75}\text{Mm}_{0,25}\text{Ni}_5$	20	III	2,0	0,3	30±1
$\text{La}_{0,67}\text{Mm}_{0,33}\text{Ni}_5$	20	III	2,5	0,4	31±1
$\text{La}_{0,50}\text{Mm}_{0,50}\text{Ni}_5$	20	III	3,0	0,8	~30
$\text{La}_{0,33}\text{Mm}_{0,67}\text{Ni}_5$	20	III	4,0	1,5	~30
$\text{La}_{0,25}\text{Mm}_{0,75}\text{Ni}_5$	20	III	5,0	2,0	~30

Следует отметить, значения изменения энтальпии реакций приведены для активированных несколькими циклами абсорбции и десорбции водорода интерметаллидов, для которых размеры частиц не меняются в последующих циклах «гидрирования-дегидрирования». В случае абсорбции к свободной энергии гидрообразования (равной свободной энергии разложения гидроида) добавляются затраты энергии на рост частиц фазы гидроида в матрице интерметаллида. Поэтому

принято считать, что изменение энтальпии при десорбции (разложение гидроксида) более правильно соответствует тепловому эффекту реакции.

В результате проведенных экспериментов сделаны следующие выводы:

- изоморфная замена части компонентов интерметаллида AB_5 на другие металлы не меняет структурный тип решетки, но влияет на параметры решетки и размеры пустот: чем меньше объем пустоты, тем больше давление гидридообразования,
- установленные линейные зависимости объема элементарной ячейки и логарифма давления фазового перехода от содержания легирующего металла позволяют установить взаимосвязь между составом интерметаллида и водород-аккумулирующими характеристиками,
- легирование интерметаллидов является удобным способом подбора состава с требуемыми водород-аккумулирующими характеристиками.

2.4. Гистерезис в системах AB_5-H_2

Для изотермических превращений в системах металл–водород характерен гистерезис – давление гидридообразования выше давления дегидрирования. Особенно сильно это проявляется в системах AB_5-H_2 (рисунок 11 и таблица 6) [45, 46].

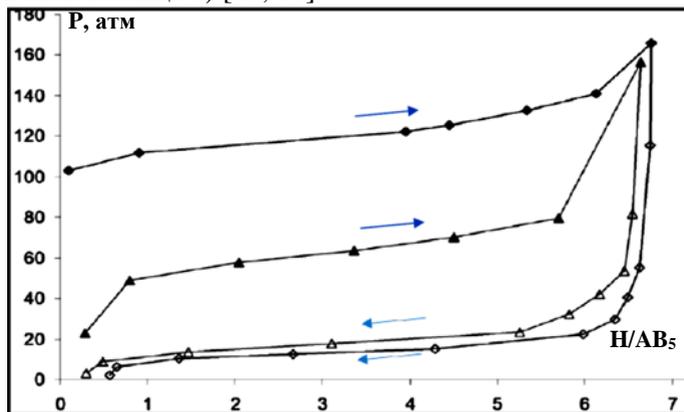


Рисунок 11 – Пример гистерезиса в системе $Ce_{0.67}La_{0.33}Ni_5-H_2$: изотермы первого цикла «гидрирования–дегидрирования» обозначены ромбиками, второго цикла – треугольниками.

Основными причинами гистерезиса являются затраты энергии на диспергирование частиц, на расширение элементарной ячейки, на образование дефектов.

Таблица 6 – Гистерезис в системах интерметаллид–водород

Соединение	T, °C	№ цикла	P _{абс.} , атм	P _{дес.} , атм	ΔH _{дес.} , кДж/моль H ₂
CeNi ₅	20	I	500-600	45-50	25
		II	300-400		
		III	150-250		
		X	70-90		
La _{0,25} Ce _{0,75} Ni ₅	20	I	100-120	20-25	27
		II	60-80		
		III	40-50		
		X	30-35		
La _{0,33} Ce _{0,67} Ni ₅	20	I	80-100	14-16	28
		II	50-60		
		III	30-40		
		X	20-25		
LaNi ₅	20	I	7-9	1.2-1.3	33
		II	5-6		
		III	4-5		
		X	2.5-3.0		

Наиболее сильное различие в давлениях гидрирования и дегидрирования наблюдается при первых циклах, что связано с диспергированием крупных частиц до микронных размеров (рисунок 12) [40].

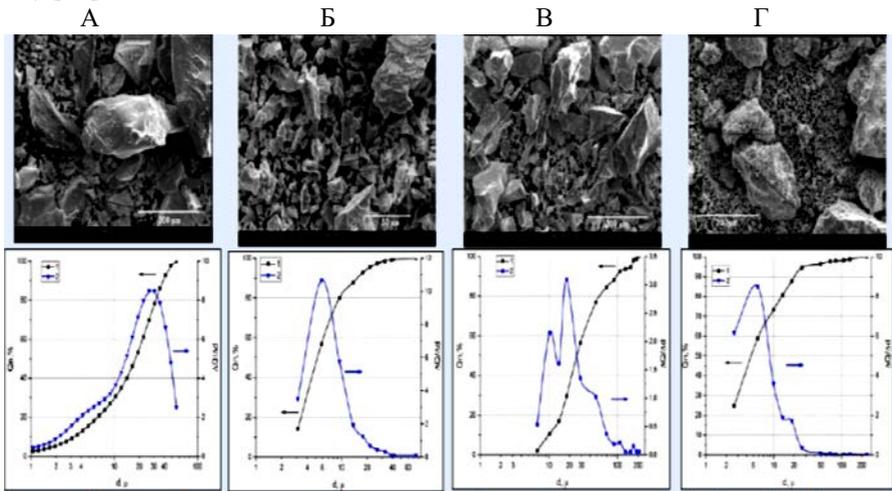


Рисунок 12 – Микрофотографии СЭМ и распределение частиц LaNi₅ после 10 (А) и 18180 циклов (Б) и частиц La_{0.5}Ce_{0.5}Ni₅ после 10 (В) и 18180 циклов (Г).

Исследование закономерностей в проявлении гистерезиса показало:

- давление гидрирования зависит от числа циклов «гидрирование–дегидрирование», а давление дегидрирования практически не меняется; причина – затрата энергии на диспергирование частиц;
- гистерезис увеличивается с ростом содержания церия в системах $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_5$; причина – уменьшение объема элементарной ячейки (радиус 0.092 нм у Ce^{4+} меньше, чем радиус 0.103 нм у La^{3+});
- гистерезис проявляется даже после 10 циклов «гидрирования–дегидрирования», хотя дисперсность практически не меняется; причина – затрата энергии на расширение элементарной ячейки при гидрировании;
- для уменьшения величин гистерезиса и активации процесса первого гидрирования необходимо предварительно измельчать интерметаллид, а термодинамические параметры фазообразования правильнее рассчитывать из изотерм десорбции.

2.5. Гидридное и аммиачное диспергирование

Проблема получения субмикронных и наноразмерных порошков металлов является актуальной²⁵. Выявленный нами эффект диспергирования металлических частиц при повторении циклов «гидрирование–дегидрирование» эффективно применяется для получения порошков с микронными размерами частиц (рисунки 13 и 14) [47]. Полученные таким образом частицы отличаются высокой чистотой и химической активностью. Путем обработки водородом или аммиаком можно получить частицы микронного размера как металлов (Ti, Zr, V и др. [48, 49]) и сплавов (Ti–Fe [50], Sm–Co [51], Mg–Al [52] и др.), так и интерметаллических соединений разных типов (AB_5 , AB_3 , AB_2 , AB , A_2B [49, 53–55]). Для получения частиц субмикронного размера требуется обработка хрупких гидридов в планетарных шаровых мельницах.

²⁵ Нанодисперсные порошки: методы получения и способы практического применения. / Стороженко П.А., Гусейнов Ш.Л., Малашин С.И. // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4, № 1–2. С. 27–39.

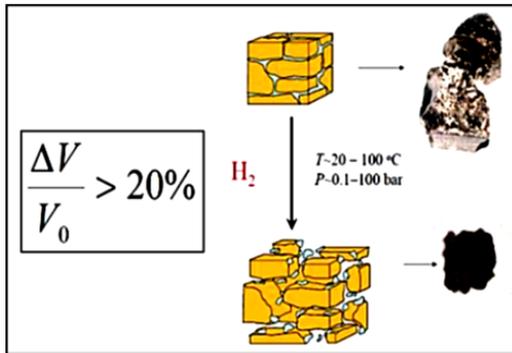


Рисунок 13 – Получение порошков металлических фаз при обратимом взаимодействии с водородом [6].

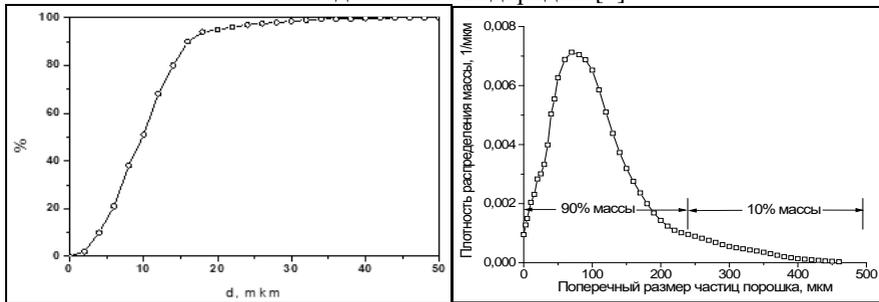


Рисунок 14 – Распределение частиц порошков интерметаллида $\text{La}_{0.67}\text{Mm}_{0.33}\text{Ni}_5$ (слева – интегральное) и сплава Mg-Mm-Ni (справа – дифференциальное) по размерам после 5 циклов гидрирования [56].

При таком химическом диспергировании выявлены следующие закономерности:

- воздействие водорода или водород-аммиачной смеси приводит к образованию высокочистых порошков микронного размера, обладающих каталитической активностью в реакции гидрирования;
- механохимическая обработка хрупких гидридов в шаровых мельницах в водородной среде приводит к образованию порошков субмикронного размера, которые обладают каталитической активностью;
- аммиак является более активным диспергатором из-за образования активного водорода при разложении NH_3 ;
- добавка небольших количеств NH_4Cl позволяет диспергировать даже металлические фазы, покрытые оксидной пленкой, что связано с взаимодействием оксидов с HCl , выделяющимся при разложении

NH_4Cl ; этот метод позволяет активировать гидридообразующие сплавы и интерметаллиды без высокотемпературной термообработки.

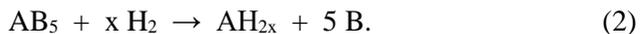
Разработанный метод гидридного и аммиачного гидрирования активно используется нами не только для активации и получения порошков водород-аккумулирующих материалов, но и приготовления порошков магнитных материалов Sm-Co и $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ и их модификаций [51, 57]. Обработкой аммиаком можно также получить высокодисперсные порошки нитридов и смесей нитридов с металлами [48, 49].

В результате подробного изучения эффекта диспергирования установлено:

- гидридное диспергирование позволяет приготовить частицы микронного размера металлов (Ti, Zr, V, Mg и др.), сплавов (Ti-Fe, Sm-Co, Nd-Fe-V и др.) и интерметаллидов;
- полученные водородным диспергированием частицы отличаются высокой чистотой и химической активностью;
- при обработке аммиаком получаются более мелкие частицы, чем при воздействии водорода;
- для получения частиц субмикронного размера требуется обработка хрупких гидридов в шаровых мельницах в водородной среде;
- установленные закономерности водородного и аммиачного диспергирования позволяют готовить порошки водород-аккумулирующих, магнитных и каталитически активных частиц заданных размеров.

2.6. Деградация в системах $\text{AB}_5\text{-H}_2$

Возможность деградации (распада, гидрогенолиза или диспропорционирования) интерметаллических соединений AB_x при взаимодействии с водородом, особенно при высоких давлениях и температурах, известна давно^{26,27} [21]. Это связано с энергетически более выгодной реакцией образования гидрида металла AH_{2x} и металла В (реакция 2), а гидриды интерметаллидов являются метастабильными соединениями:



²⁶ Синтез и фазовые превращения соединений водорода с металлами. / Семененко К.Н., Бурнашева В.В. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 1977. Т. 18. С. 618–632.

²⁷ Physicochemistry and crystallochemistry of intermetallic hydrides containing rare earths and transition metals. / Semenenko K.N., Burnasheva V.V. // J. Less-Common Metals. 1985. V. 105. P. 3–11.

Этот процесс характерен для интерметаллических соединений редкоземельных и 3d-переходных металлов типа AB , AB_2 и AB_3 [21]. Нами впервые доказана деградация $LaNi_5$ при 18180-кратном повторении циклов «гидрирование при $10\text{--}20^\circ\text{C} \Leftrightarrow$ дегидрирование при 150°C » [40]. На рисунке 15 приведены изотермы процессов гидрирования и дегидрирования при температуре 30°C в системах $LaNi_5\text{--}H_2$ (слева) и $La_{0.5}Ce_{0.5}Ni_5\text{--}H_2$ (справа) после 10 и 18180 циклов. Видно, что многократное циклирование $LaNi_5$ приводит к уменьшению водородоемкости на 23%, а в случае $La_{0.5}Ce_{0.5}Ni_5$ нет заметных изменений водородоемкости.

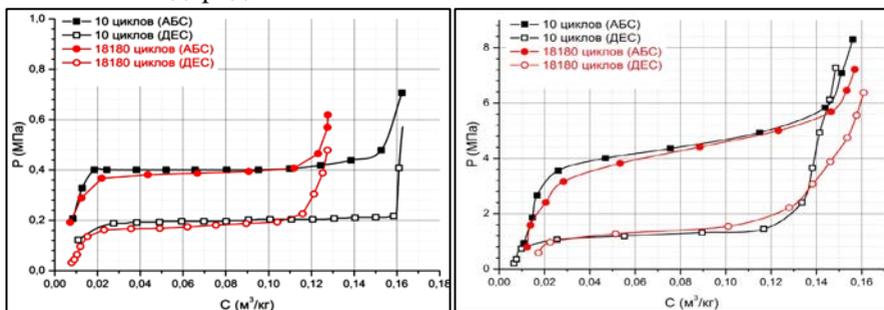


Рисунок 15 – Изотермы абсорбции и десорбции при температуре 30°C в системах $LaNi_5\text{--}H_2$ (слева) и $La_{0.5}Ce_{0.5}Ni_5\text{--}H_2$ (справа) [40].

На дифрактограммах порошков после повторения 18180 циклов «гидрирование при $10\text{--}20^\circ\text{C}$ – дегидрирование при 150°C » пики сильно уширены, увеличен уровень фона и уменьшено отношение сигнал/шум по сравнению с дифрактограммами исходных сплавов (рисунок 16).

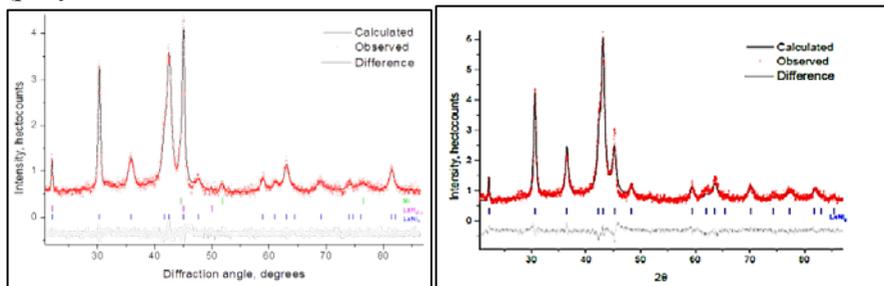


Рисунок 16 – Дифрактограммы $LaNi_5$ (слева) и $La_{0.5}Ce_{0.5}Ni_5$ (справа) после проведения 18180 циклов «гидрирование–дегидрирование» [40].

Это свидетельствует об уменьшении области когерентного рассеяния (ОКР), о проявлении микронапряжений, о возросшей доли некогерентного рассеяния из-за распада кристаллической структуры и частичной аморфизации.

Детальный анализ дифрактограмм показал, что при многократном циклировании часть LaNi_5 подвергается диспропорционированию с образованием LaH_{2-3} и Ni (реакция $\text{LaNi}_5 + (1+x/2)\text{H}_2 = \text{LaH}_{2+x} + 5\text{Ni}$), в то время как $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Ni}_5$ не распадается. Бóльшая устойчивость интерметаллида $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Ni}_5$ к деградации по сравнению с LaNi_5 может быть связана с большей стабильностью церийсодержащего интерметаллида. Расчет энергии Гиббса реакции диспропорционирования интерметаллидов LaNi_5 и CeNi_5 при взаимодействии с водородом при 160°C показал, что она положительна для CeNi_5 и отрицательна для LaNi_5 , что соответствует меньшей склонности церий-замещенных интерметаллидов к диспропорционированию. Наибольший вклад в расчеты вносят значения стандартных энтальпий образования интерметаллидов из элементов $\Delta H^\circ(\text{LaNi}_5) = -136$, $\Delta H^\circ(\text{CeNi}_5) = -166$ кДж/моль²⁸.

2.7. Влияние примесей на водородсорбционные свойства

Особый интерес к интерметаллидам типа LaNi_5 вызывает возможность их использования для очистки и выделения водорода²⁹ [5, 27]. Исследование сорбции водорода в присутствии различных примесей [27, 43, 58] показало, что каталитические яды (CO , SO_2) хемосорбируются на поверхности порошков и препятствуют адсорбции H_2 . Такая способность «отравления» поверхности используется для «пассивации» химически активных металлических порошков и гидридов при аттестации методами физико-химического анализа. O_2 и пары H_2O окисляют порошки с образованием оксидов и гидроксидов РЗМ (тепловой эффект хемосорбции кислорода соответствует теплоте образования оксида La_2O_3 [58]), тем самым уменьшая водород-аккумулирующие характеристики (таблица 7). Примеси непредельных углеводородов хемосорбируются на

²⁸ Heat content and heat of formation measurements of RNi_{5+x} alloys (R = La, Ce, Pr or Nd) and heat balance in a reduction-diffusion process. / Yamaguchi K., Kim D.-Y., Ohtsuka M., Itagaki K. // J. Alloys Compd. 1995. V. 221, No. 1–2. P. 161–168.

²⁹ Извлечение водорода и дейтерия из смеси с инертными газами абсорбцией многокомпонентными металлическими сплавами. / Фокин В.Н., Балувев А.В., Алексеев В.И., Фокина Э.Э., Троицкая С.Л. и др. // Журнал общей химии. 1990. Т. 60, № 8. С. 1697–1700.

поверхности порошков, но гидрируются водородом, освобождая активные центры диссоциации H_2 . CO_2 и NH_3 хемосорбируются на поверхности порошков, но удаляются при повышении температуры. Инертные по отношению к поверхности порошков газы замедляют процесс сорбции водорода из-за диффузионных ограничений, что устраняется при увеличении потока газа.

Таблица 7 – Хемосорбция O_2 , CO и SO_2 на $LaNi_5$ (650 Па, 1 ч, 25 и 150°C)

Газ	Удельная поверхность, $m^2/g LaNi_5$	Температура, К	Кол-во адсорбированного газа, $mmol/g LaNi_5$	Тепловой эффект хемосорбции, kJ/mol газа	Кол-во адсорбированного водорода, $H/LaNi_5$
O_2	0.40	300	9.5	1150	6.5
		423	13.3	1200	6.5
CO	0.40	300	1.3	220	3.7
		423	2.9	180	6.0
SO_2	0.40	300	2.6	390	0
		423	3.9	330	0

Примесные газы по характеру влияния на водородсорбционные свойства удобно разделить на 5 групп (таблица 8). При содержании примесей в водороде в количестве 0.1 об. % водородсорбционная емкость $LaNi_5$ падает в 2 раза: в случае инертных примесей (I группа) через 5000 циклов, в присутствии примесей II и III групп – через 1000 циклов, при наличии кислорода и влаги (IV группа) – через 100 циклов, а примеси «каталитических ядов» (V группа) приводят к падению емкости в 2 раза уже на втором цикле.

Таблица 8 – Влияние примесных газов на водородсорбционные характеристики $LaNi_5$ (20–100°C, 0.01–50 атм) [27]

№ группы	Сопутствующие водороду газы	Отношение примеси к поверхности сплава	Число циклов, после которых емкость падает в 2 раза (примеси – 0.1 %)
I	Ar, He, N_2 , CH_4 , C_2H_6 , ...	Инертное	> 5000
II	CO_2 , NH_3 , ...	Хемосорбция без отравления	> 1000
III	C_2H_4 , C_2H_2 , C_3H_6 , ...	Каталитическое превращение	> 1000
IV	O_2 , H_2O , ...	Образование оксидов и гидроксидов	> 100
V	CO , SO_2 , H_2S , CH_3SH , ...	«Отравление» поверхности	1-2

При использовании водород-аккумулирующих материалов для очистки и выделения водорода необходимо анализировать состав водородсодержащего газа; эти материалы эффективны при наличии в водороде инертных газов и углеводородов.

3. Водород-аккумулирующие интерметаллиды типа АВ₃

Ранее синтезированы и детально изучены физико-химические свойства гидридов интерметаллических соединений редкоземельных металлов и иттрия с 3d-металлами структурных типов PuNi₃ и CeNi₃ (далее – АВ₃) [59–65].

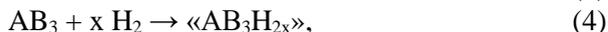
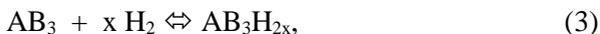
3.1. Структура интерметаллидов типа АВ₃

Интерметаллические соединения РЗМ с 3d-металлами кристаллизуются в структурном типе PuNi₃ (пространственная группа *R-3m*), за исключением интерметаллида CeNi₃, имеющего собственный структурный тип (пространственная группа *P6₃/mmc*). Эти структурные типы имеют близкие по величине периоды «*a*», но периоды «*c*» сильно отличаются: например, для LaNi₃ $a = 5.081$ и $c = 25.10 \text{ \AA}$ (соотношение $c/a = 4.940$), для CeNi₃ $a = 4.958$ и $c = 16.50 \text{ \AA}$ (соотношение $c/a = 3.328$). Элементарная ячейка структурного типа PuNi₃ содержит 9 формульных единиц, а CeNi₃ – 6³⁰.

3.2. Закономерности влияния состава на водородсорбционные свойства интерметаллидов АВ₃

Проведено систематическое исследование влияния природы редкоземельного металла (А), 3d-металла (В) и изоморфного замещения компонентов интерметаллида на водородсорбционные свойства согласно схеме, представленной на рисунке 17.

Оказалось, что в зависимости от условий взаимодействия и химической природы компонентов А и В могут образоваться кристаллические гидриды АВ₃Н₄₋₅ по реакции (3), «аморфные» фазы по реакции (4) и продукты диспропорционирования АВ₅Н_х и АН_{3-х} по реакции (5):



³⁰ Структурная химия гидридов интерметаллических соединений. / Яртысь В.А., Бурнашева В.В., Семененко К.Н. // Успехи химии. 1983. Т. 52. С. 529–562.

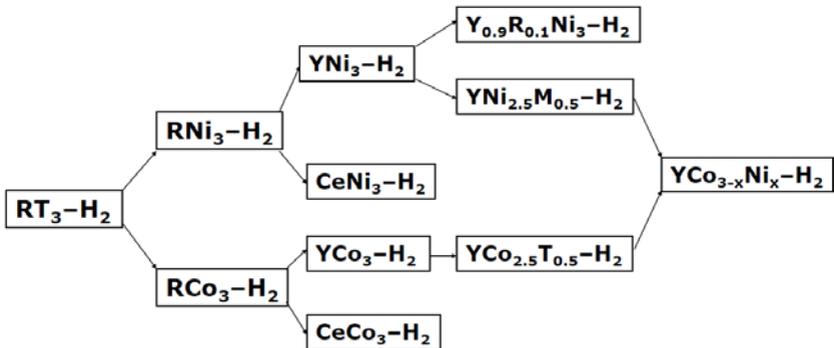


Рисунок 17 – Схема систематического исследования водородсорбционных свойств интерметаллидов типа АВ₃.

В образующихся гидридных фазах содержание водорода при 50 атм и 20°C достигает 1.65 мас. %, стабильность гидридных фаз уменьшается с ростом порядкового номера РЗМ (кроме Се и Y), гидриды интерметаллидов на основе кобальта стабильнее, чем на основе никеля.

При образовании кристаллических гидридов структурный тип не меняется, но объем элементарной ячейки увеличивается до 30%: для РЗМ цериевой группы – только параметр «а», для иттриевой группы – до дигирида увеличивается параметр «с», до тетрагидрида – «а»³¹ (рисунок 18).

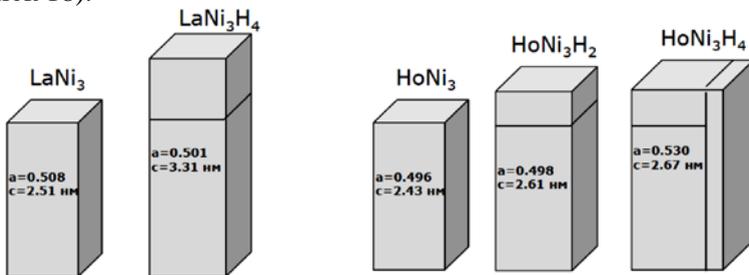


Рисунок 18 – Схематические изображения изменения элементарной ячейки АВ₃ при образовании гидридных фаз [20].

В результате проведенного исследования влияния природы РЗМ, 3d-металла (В) и изоморфного замещения компонентов интерметаллида на водородсорбционные свойства выявлены следующие закономерности:

³¹ New aspects on the structural chemistry of hydrides of intermetallic compounds. / Yartys' V.A. // Zeitschrift für Physikalische Chemie. 1993. Bd. 179. S. 171–180.

- стабильность гидридных фаз уменьшается с ростом порядкового номера РЗМ (кроме Се и Y);
- гидриды ACo_3H_x термически стабильнее соответствующих гидридов ANi_3H_x ;
- давление диссоциации уменьшается в ряду: $ANi_3H_x \rightarrow ACo_3H_x \rightarrow AFe_3H_x$ и увеличивается с ростом номера РЗМ;
- в системах $Y_{0.9}R_{0.1}Ni_3-H_2$ сорбционная емкость уменьшается в ряду: $R = Y \rightarrow Er \rightarrow Ca \rightarrow Sc \rightarrow Ti$, а термическая стабильность в ряду: $R = Ca \rightarrow Ti \rightarrow Y \rightarrow Er \rightarrow Sc$;
- в системах $YNi_{2.5}T_{0.5}-H_2$ сорбционная емкость уменьшается в ряду: $T = Ni=Co \rightarrow Mn \rightarrow Cr=Fe \rightarrow Cu$, а стабильность в ряду: $T = Mn \rightarrow Fe \rightarrow Cr=Co \rightarrow Cu \rightarrow Ni$;
- в системах $YNi_{3-y}Co_y-H_2$ сорбционная емкость не зависит от состава, а стабильность увеличивается с ростом содержания Co.

3.3. Модификация интерметаллидов AB_3 путем замещения части редкоземельного металла на магний

В последние годы интерес к интерметаллидам AB_3 связан с возможностью замены части РЗМ на магний, что повышает перспективы использования [65, 66] из-за уменьшения себестоимости материалов (Mg в 5-7 раз дешевле РЗМ) и большего массового содержания водорода (Mg в 6 раз легче РЗМ). В фазах Лавеса типа AB_2 можно заменить РЗМ на Mg, в интерметаллиде типа AB_5 – нет. Поскольку структура AB_3 состоит из фрагментов $[AB_2]$ и $[AB_5]$, то можно приготовить интерметаллиды $A_{1-x}Mg_xB_3$ до состава $A_{0.33}Mg_{0.67}B_3$ (формулу иногда указывают как AMg_2B_9) (рисунок 19).

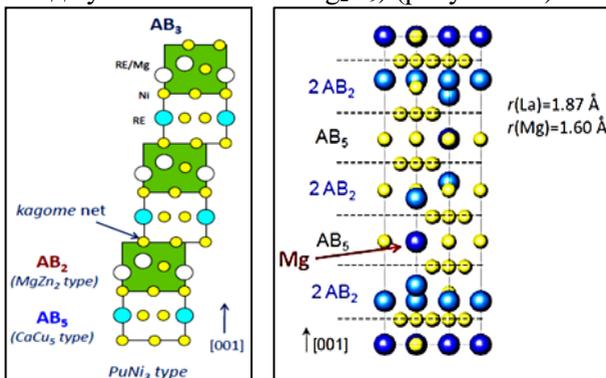


Рисунок 19 – Структура магнийсодержащих интерметаллидов AB_3 [65, 66].

Замена La на Mg в структуре LaNi_3 увеличивает равновесное давление гидридообразования по реакции (6):



Замена части La на Y позволяет увеличивать равновесное давление обратимого гидрирования в системах $\text{La}_{3-x}\text{Y}_x\text{MgNi}_9\text{H}_2$ [66]. Однако оказалось проблемой приготовление однофазных сплавов: в магнийсодержащих интерметаллидах $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Co}_3$ и $\text{Y}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_3$ присутствовали примеси более стабильных фаз (рисунок 20) [67].

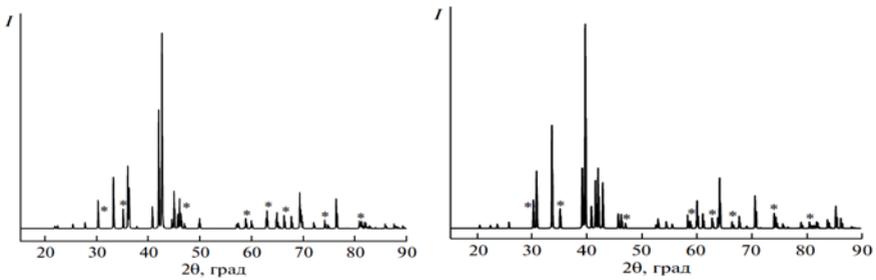


Рисунок 20 – Дифрактограммы сплава $\text{La}_{1.8}\text{Mg}_{1.2}\text{Co}_9$ и гидрида $\text{La}_{1.8}\text{Mg}_{1.2}\text{Co}_9\text{H}_{5.3}$ (звездочкой обозначены примесные фазы).

Основные водород-аккумулирующие характеристики исследованных магнийсодержащих интерметаллидов типа AB_3 представлены на рисунках 21–24 [67–71].

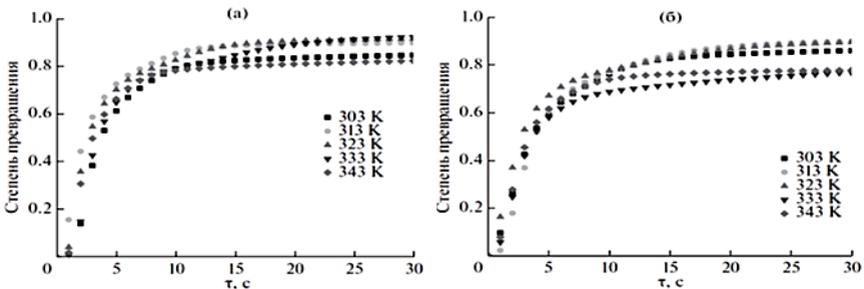


Рисунок 21 – Кривые поглощения водорода сплавами $\text{La}_{1.8}\text{Mg}_{1.2}\text{Co}_9$ (а) и LaMg_2Co_9 (б) [63].

³² Structural investigation and hydrogen storage capacity of LaMg_2Ni_9 and $(\text{La}_{0.69}\text{Ca}_{0.35})(\text{Mg}_{1.32}\text{Ca}_{0.68})\text{Ni}_9$ of the AB_2C_9 type structure. / Kadir K., Sakai T., Uehara I. // J. Alloys Compd. 2000. V. 302, No. 1–2. P. 112–117.

³³ Effect of yttrium content in the $\text{La}_{2-x}\text{Y}_x\text{MgNi}_9$ battery anode alloys on the structural, hydrogen storage and electrochemical properties. / Wan ChuBin, Denys R.V., Yartys V.A. // Dalton Trans. 2022. V. 51. P. 12986–12995.

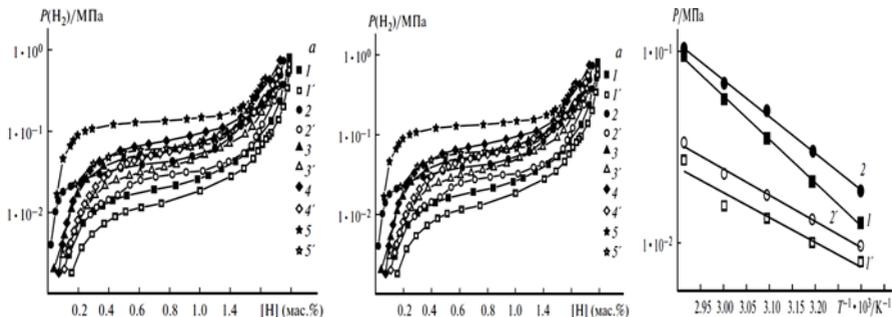


Рисунок 22 – Изотермы абсорбции (1–5) и десорбции (1'–5') в системах $\text{La}_2\text{MgNi}_9\text{-H}_2$ (слева) и $\text{La}_{1.9}\text{Mg}_{1.1}\text{Ni}_9\text{-H}_2$ (в центре) при 30 (1), 40 (2), 50 (3), 60 (4) и 70°C (5) и $\ln P$ от $1/T$ для $\text{La}_2\text{MgNi}_9\text{-H}_2$ и $\text{La}_{1.9}\text{Mg}_{1.1}\text{Ni}_9\text{-H}_2$ (справа) [68].

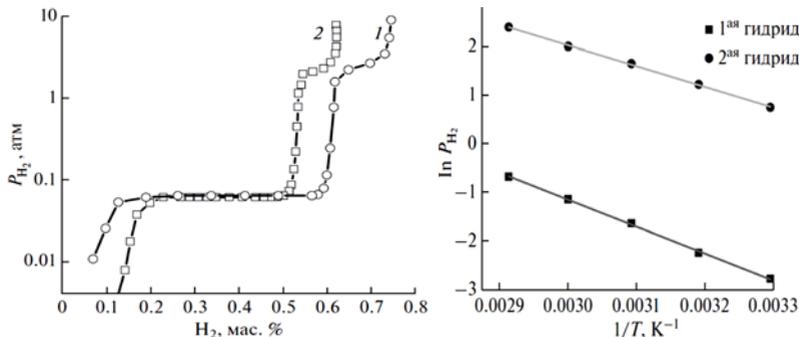


Рисунок 23 – Изотермы десорбции при 30°C в системах $\text{LaMg}_2\text{Co}_9\text{-H}_2$ (1) и $\text{La}_{1.8}\text{Mg}_{1.2}\text{Co}_9\text{-H}_2$ (2) и зависимости $\ln P$ от $1/T$ для $\text{La}_{1.8}\text{Mg}_{1.2}\text{Co}_9\text{-H}_2$ [67].

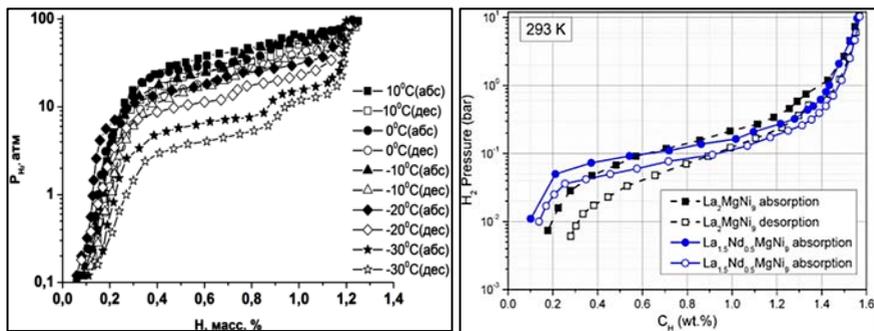


Рисунок 24 – Изотермы сорбции–десорбции в системах: $\text{Y}_2\text{MgNi}_9\text{-H}_2$ [69] (слева), $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{MgNi}_9\text{-H}_2$ и $\text{La}_2\text{MgNi}_9\text{-H}_2$ (справа) [70].

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы:

- замена La и Y на Mg в структуре $(La, Y)Ni_3$ увеличивает равновесное давление гидридообразования;
- замена части La на Mg в интерметаллиде $LaNi_3$ увеличивает водородсорбционную емкость, но ухудшает циклическую стабильность и повышает склонность к диспропорционированию;
- замена части La на Mg в $LaCo_3$ увеличивает водородсорбционную емкость, но появляется вторая гидридная фаза, что снижает перспективы этих соединений для аккумулирования водорода;
- многокомпонентные сплавы $La_{1.5}Nd_{0.5}MgNi_9$ склонны к деградации, что снижает их циклическую стабильность;
- магнийсодержащие интерметаллиды не удобны для аккумулирования водорода, но перспективны для никель-металлогидридных источников тока [72–75].

3.4. Влияние примесей на водородсорбционные свойства $CeCo_3$

Для выделения водорода из газовых смесей наибольший интерес из интерметаллидов типа AB_3 представляет интерметаллид $CeCo_3$, имеющий низкое давление гидридообразования – менее 0.1 атм. Примеси в водороде влияют на водород-аккумулирующие характеристики $CeCo_3$ примерно так же, как у $LaNi_5$):

- каталитические яды (CO , SO_2) хемосорбируются на поверхности порошков и препятствуют адсорбции H_2 ;
- O_2 и H_2O окисляют порошки с образованием оксидов и гидроксидов церия (теплота хемосорбции равна теплоте образования оксида CeO_2^{31});
- непредельные углеводороды хемособируются на поверхности порошков и гидрируются водородом;
- CO_2 и NH_3 хемосорбируются на поверхности порошков и удаляются при повышении температуры;
- инертные по отношению к поверхности порошков газы замедляют процесс сорбции водорода из-за диффузионных ограничений, что устраняется путем увеличения газового потока.

В качестве примера в таблице 9 приведены данные по хемосорбции O_2 , CO и SO_2 на порошках $CeCo_3$ (650 Па, 1 ч). Тепловой эффект хемосорбции кислорода совпадает с теплотой образования оксида CeO_2 [59, 60].

Таблица 9 – Хемосорбция O₂, CO и SO₂ на CeCo₃ (650 Па, 1 ч, 25 и 150°C)

Газ	Удельная поверхность, м ² /г CeCo ₃	Температура, К	Кол-во адсорбированного газа, мкмоль/г CeCo ₃	Тепловой эффект хемосорбции, кДж/моль газа	Кол-во адсорбированного водорода, H/CeCo ₃
O ₂	0.35	300	13.4	1300	4.0
		423	25.4	1400	4.0
CO	0.35	300	2.8	230	3.9
		423	4.2	160	3.9
SO ₂	0.35	300	6.5	440	2.1
		423	13.3	240	3.3

В результате исследования влияния примесных газов на водородсорбционные свойства интерметаллидов типа CeCo₃ установлено, что такие материалы эффективны для выделения водорода из смесей с инертными газами и углеводородами [61].

4. Водород-аккумулирующие интерметаллиды на основе TiFe

Основным недостатком интерметаллидов РЗМ с 3d-металлами является их высокая стоимость. Расходы на металлгидридное хранение водорода снизились бы в 3–5 раз при использовании сплавов на основе интерметаллида TiFe (тип AB). Кроме низкой стоимости сплавов Ti с Fe по сравнению со сплавами РЗМ, Zr или V, важны доступность и распространенность металлов. Основными поставщиками сплавов на основе РЗМ типа AB₅ являются китайские компании (например, Jiangsu JITRI³⁴), сплавы типа AB₂, кроме китайских, производятся германской компанией GfE Gesellschaft für Elektrometallurgie mbH (торговая марка Hydralloy C³⁵). Сплавы на основе TiFe имеют близкие к LaNi₅ водород-аккумулирующие характеристики, но сырье для их приготовления доступнее и дешевле и может производиться отечественными компаниями. Исследования интерметаллида TiFe и его производных проводятся более 50 лет, но в

³⁴ Modified AB₅ type hydrogen storage alloy. Jiangsu JITRI Advanced Energy Materials Research Institute Co., Ltd. 2021. <http://www.aemcn.com/en/product/327.html>

³⁵ GfE Alloys: Product Overview.

<https://www.gfe.com/en/products-and-solutions/alloys/product-overview>

последние годы поиск путей улучшения их водородсорбционных характеристик приобрел особую актуальность^{36,37,38} [25, 76–81].

4.1. Структура и способы приготовления интерметаллида TiFe

В соответствии с диаграммой состояния системы Fe–Ti [25, 76], интерметаллид TiFe с кубической структурой типа CsCl образуется по перитектической реакции и имеет узкую область гомогенности – от 49.8 до 52.8 ат. % Ti.

Основными методами приготовления сплавов на основе интерметаллида TiFe являются:

- сплавление компонентов (Ti, Fe, легирующие добавки),
- термическое спекание порошков металлов в атмосфере инертного газа или водорода,
- механохимический помол в шаровой мельнице порошков Ti+Fe или TiH₂+Fe и последующее спекание,
- металлотермическое восстановление FeTiO₃ или смеси TiO₂+Fe₂O₃,
- восстановление FeTiO₃ или смеси TiO₂+Fe₂O₃ высокотемпературным электролизом в расплавах солей.

Несмотря на многочисленность методов приготовления сплавов, проблемой является плохая воспроизводимость водородоемкости получаемых интерметаллидов TiFe: от 0.67 до 1.86 мас. % H. Причина этого – сильное влияние примесей как в сплаве, так и в водороде^{39,40}. Так, при содержании в сплаве 2.5 мас. % кислорода интерметаллид перестает поглощать водород⁴⁰, а при наличии 0.1% кислорода и/или водяных паров в водороде происходит пассивация поверхности сплава

³⁶ Hydrogen storage properties of TiFe-based ternary mechanical alloys with cobalt and niobium. A thermochemical approach. / Berdonosova E.A., Geodakian K.V., Klyamkin S.N., Zadorozhnyy V.Y., Zadorozhnyy M.Y., et al. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44, No. 55. P. 29159–29165.

³⁷ Mechanochemical synthesis and hydrogenation behavior of (TiFe)_{100-x}Ni_x alloys. / Zadorozhnyy V., Zadorozhnyy M., Bazlov A., Zheleznyi M., Kaloshkin S., et al. // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 796. P. 42–46.

³⁸ Effect of mechanical activation on compactibility of metal hydride materials. / Zadorozhnyy V.Y., Zadorozhnyy M.Y., Strugova D.V., Milovzorov G.S., Kaloshkin S.D., et al. // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 707. P. 214–219.

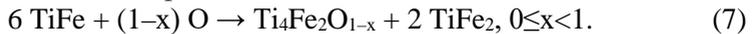
³⁹ Effect of oxygen on the hydrogen storage properties of TiFe alloys. / Liu H., Zhang J., Sun P., Zhou C., Liu Y., et al. // *J. Energy Storage*. 2022. V. 55. Article 105543.

⁴⁰ Influence of oxygen introduced in TiFe-based hydride forming alloy on its morphology, structural and hydrogen sorption properties. / Davids M.W., Lototsky M. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. V. 37, No. 23. P. 18155–18162.

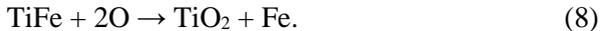
и ухудшение кинетики абсорбции водорода⁴¹. Такое же влияние оказывает наличие углерода в сплаве, что связано с образованием фаз внедрения и карбидов [82]. Кислород и углерод могут быть введены в сплав при его приготовлении: в составе шихты, из тиглей и из газовой среды.

Высокая реакционная способность титана при высоких температурах приводит к образованию не поглощающих водород оксидов, карбидов или титансодержащих фаз внедрения [82], а также негидрирующегося интерметаллида TiFe_2 . Кроме этого, примеси внедрения значительно деформируют кристаллическую решетку интерметаллида TiFe , приводя к уменьшению размера доступных для внедрения водорода пустот, из-за чего уменьшается водородоемкость.

При загрязнении сплава TiFe кислородом имеет место диспропорционирование интерметаллида с образованием интерметаллида TiFe_2 и фазы $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}_{1-x}$:



При этом также может протекать реакция окисления титана с образованием TiO_2 и Fe:



Указанные реакции приводят к сокращению обратной водородоемкости сплавов⁴⁰.

4.2. Водородсорбционные характеристики интерметаллида TiFe и структуры гидридных фаз

На изотерме системы $\text{TiFe}-\text{H}_2$ имеются два плато давления в интервале температур $0-70^\circ\text{C}$ и давлений водорода $0.1-70$ атм: «моногидрид» $\beta\text{-TiFeH}$ и «дигидрид» $\gamma\text{-TiFeH}_2$. Максимальное содержание водорода в γ -гидриде, соответствующее гидриду TiFeH_2 , составляет 1.91 мас. %⁴². Помимо $\beta\text{-TiFeH}_{1.1}$ и $\gamma\text{-TiFeH}_{1.9}$, в системе также обнаружены гидридные фазы: δ - ромбическая деформация кубической решетки TiFe с увеличением объема элементарной ячейки

⁴¹ Cyclic life of metal hydrides with impure hydrogen: Overview and engineering considerations. / Sandrock G.D., Goodell P.D. // J. Less-Common Met. 1984. V. 104, No. 1. P. 159–173.

⁴² Formation and properties of iron titanium hydride. / Reilly J.J., Wiswall R.H. // Inorg. Chem. 1974. V. 13, No. 1. P. 218–222.

на 11–12%, а в γ -«дигидриде» – $\text{TiFeH}_{-1.3}$ и $\varepsilon\text{-TiFeH}_{>1.9}$ ^{43,44}. В β -«моногидриде» происходит дальнейшее расширение решетки на 17–18% с моноклинной деформацией.

У сплавов Ti с Fe имеется проблема активации перед первым гидрированием, что связано, в первую очередь, с окислением поверхности сплава и образованием слоя TiO_2 . Для устранения этой проблемы используют следующие методы: измельчение в инертной или водородной среде, высокотемпературная дегазация в вакууме, обработка водородом при повышенных температурах и давлениях, добавка катализаторов диссоциации водорода [76]. Для этих целей нами впервые предложено использовать обработку аммиаком в присутствии NH_4Cl [83, 84] или добавление легко гидрируемых интерметаллидов [25, 76]. При термообработке NH_4Cl распадается с образованием HCl , который взаимодействует с TiO_2 и разрушает оксидное покрытие.

Изучена роль добавки твердого раствора водорода TiFeH_x для гидрирования интерметаллида TiFe , приготовленного в дуговой печи из шихты титана и железа без специального отжига (сплав TiFe^*) [85]. Сплав TiFe^* содержит 85–90 мас. % фазы TiFe и до 5 мас. % $\alpha\text{-Fe}$, интерметаллида TiFe_2 и фазы $\eta\text{-Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}_{1-x}$ (рисунок 25). Смеси TiFe^* с $\text{TiFeH}_{-0.1}$ гидрируются с образованием гидрида состава $\text{TiFeH}_{1.9}$ (1.76 мас. % H). Причиной улучшения водородсорбционных свойств композита является появление «активного» водорода (атомов или возбужденных молекул) и локального разогрева участков реакционной смеси за счет выделяющегося тепла при гидрировании твердого раствора⁴⁵. Такой синергетический эффект способствует быстрому началу гидрирования интерметаллида, которое заканчивается образованием дигидрида TiFeH_2 .

⁴³ Аккумуляция водорода интерметаллидом титан-железо. / Кивало Л.И., Антонова М.М., Скороход В.В. Киев: ИПМ АН УССР, 1983.

⁴⁴ In-situ neutron diffraction during reversible deuterium loading in Ti-rich and Mn-substituted $\text{Ti}(\text{Fe},\text{Mn})_{0.90}$ alloys. / Dematteis E.M., Barale J., Capurso G., Deledda S., Sorby M.H., et. al. // J. Alloys Compd. 2023. V. 935. Article 168150.

⁴⁵ Механизм гидрирования переходных металлов в смеси с интерметаллическими соединениями. / Бабак В.Н., Фокина Э.Э., Бабак Т.Б., Фокин В.Н. // Журнал прикладной химии. 1993. Т. 66, № 4. С. 721–731

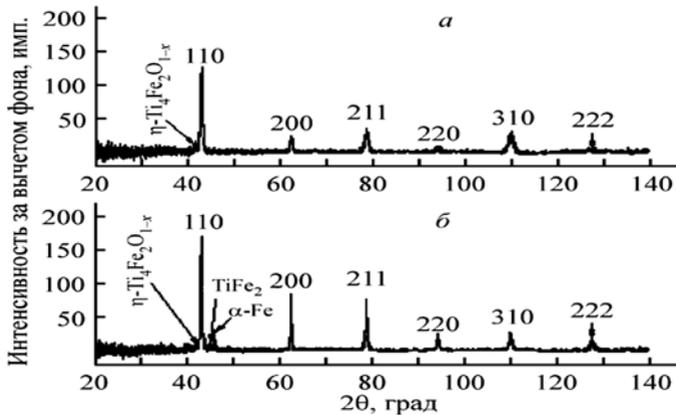


Рисунок 25 – Диффрактограммы прогидрированной при 300°C и 30 атм H₂ смеси сплава TiFe* с 30 мас. % TiFeH_{-0.1} (а) и исходного сплава TiFe* (б).

4.3. Влияние стехиометрии и примесей на обратимое гидрирование интерметаллида TiFe

Водородсорбционные свойства интерметаллида TiFe сильно зависят от стехиометрии исходного сплава – соотношения Ti/Fe: при <1 – падение водородоемкости, при >1 – содержание водорода увеличивается от 1.86 мас. % для TiFeH_{1.95} до 1.9–2.0 мас. % для гидридов Ti_{1+x}Fe, но уменьшается обратимая водородоемкость; оптимальные характеристики – при отношении Ti/Fe = 1.05–1.1⁴⁶. Замещение железа в TiFe различными металлами влияет на кинетику гидрирования и чувствительность к примесям в водороде [25, 76]. Наибольший положительный эффект наблюдался при легировании TiFe марганцем, ванадием и хромом, что связано с образованием фаз, катализирующих гидрирование TiFe. Улучшения достигнуты и путем одновременного замещения титана (Zr, Hf) и железа (Mn, Ni, Cr, Co, V). Обратимая водородоемкость TiFe и TiFe_{0.85}Mn_{0.15} при содержании в водороде 300 ppm O₂ или паров H₂O падает на 30% за 30 циклов (сорбция при 13.8 атм и 25°C, десорбция при 1.38 атм и 25°C), а при содержании этих примесей 1000 ppm – в 2 раза за 10 циклов⁴⁷.

Основным путем преодоления нежелательных эффектов,

⁴⁶ Substitutional effects in TiFe for hydrogen storage: A comprehensive review. / Dematteis E.M., Berti N., Cuevas F., Latroche M., Baricco M. // Mater. Adv. 2021. V. 2, No. 8. P. 2524–2560.

⁴⁷ Surface poisoning of LaNi₅, FeTi and (Fe,Mn)Ti by O₂, CO and H₂O. / Sandrock G.D., Goodell P.D. // J. Less-Common Met. 1980. V. 73. P. 161–168.

связанных с пассивацией поверхности гидридообразующих сплавов, является нанесение на нее наночастиц металлов, являющихся катализаторами диссоциации H_2 , включая Pd, Pt, Ni [76].

Нами предложено использовать в качестве катализатора наночастицы Ni и Fe на графеновом носителе, поскольку они показали высокую эффективность при гидрировании Mg [86–88] и интерметаллидов [89].

4.4. Пути повышения водород-аккумулирующих характеристик интерметаллида TiFe

Предложены следующие подходы для улучшения водородсорбционных свойств сплавов на основе TiFe [25, 76–86]:

- легирование металлами и введение раскислителей (РЗМ);
- модификация поверхности сплавов TiFe наночастицами металлов – катализаторами диссоциации H_2 ;
- создание композитов из порошков TiFe, покрытых углеродными слоями с нанесенными металлами-катализаторами.

При добавке 0.5–1.0 мас. % Мм резко уменьшается содержание кислорода в сплаве, что приводит к уменьшению количества негидрирующей примесной фазы $TiFe_2$ (рисунок 26).

Приготовлены дуговым и индукционным методами легированные сплавы TiFe (таблица 10). Количество и состав примесей сильно зависят от способа плавления: метода плавки, типа тигля, состава сырья, загрузки шихты (рисунок 27).

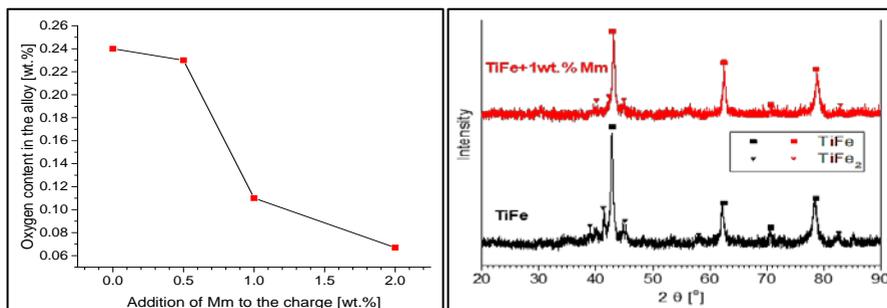


Рисунок 26 – Влияние добавок мишметалла (Мм) на количество кислорода (слева) и примесной фазы в полученном дуговой плавкой TiFe (справа).

Таблица 10 – Расчетный и фактический химический состав выплавленных материалов (ВДП – дуговая, ВИП – индукционная плавка)

№	Способ изготовления	-	мас. %									Добавление мишметала	
			Ti	Fe	La	Ce	V	Mn	O	C	S		
1	ВДП	расчет.	46.2	53.8			-	-					-
		фактич.	50.6	49.4			-	-	0.24	0.012	0.0047		-
2	ВДП	расчет.	46.2	53.8			-	-					+0.5 мас. %
		фактич.	44.1	55.4	0.11	0.42	-	-	0.23	0.010	0.0050		
3	ВДП	расчет.	46.2	53.8			-	-					+1.0 мас. %
		фактич.	43.8	55.2	0.24	0.8	-	-	0.11	0.011	0.0049		
4	ВДП	расчет.	46.2	53.8			-	-					+2.0 мас. %
		фактич.	50.3	49.1	0.086	0.49	-	-	0.067	0.017	0.0048		
5	ВДП	расчет.	48.5	51.5			-	-					+1.0 мас. %
		фактич.	47.3	52.6	0.02	0.11	-	-	0.063	0.011	0.0038		
6	ВДП	расчет.	48.6	41.2	-	-	-	10.1					-
		фактич.	48.9	40.9			-	9.9	0.14	0.010	0.0060		-
7	ВДП	расчет.	48.6	41.2	-	-	-	10.1					+1.0 мас. %
		фактич.	47.9	40.8	0.01	0.24		9.9	0.074	0.012	0.0047		
8	ВДП	расчет.	49.0	41.5			9.5	-					-
		фактич.	48.4	44.0			7.8	-	0.17	0.018	0.0049		-
9	ВДП	расчет.	49.0	41.5			9.5						+1.0 мас. %
		фактич.	44.8	43.5	0.074	0.23	10.7		0.21	0.015	0.0049		
10	ВИП	расчет.	46.2	53.8			-	-					-
		фактич.	45.6	54.4	0.04	0.035	-	-	0.13	0.010	0.0041		-
11	ВИП	расчет.	46.2	53.8			-	-					+2.0 мас. %
		фактич.	48.2	50.6	0.21	1	-	-	0.037	0.010	0.0042		

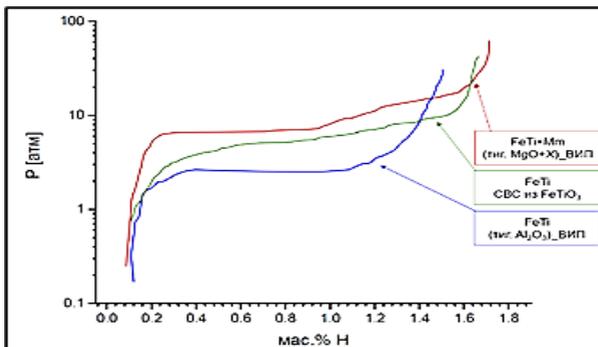


Рисунок 27 – Влияние на изотермы в системе TiFe–H₂ условий приготовления сплава.

Предложенные подходы позволяют производить сплавы Ti с Fe с приемлемыми для практического применения водород-

аккумулирующими характеристиками. Некоторые промышленные компании в мире, например GKN Hydrogen/Германия (<https://www.gknhydrogen.com>), производят металлгидридные системы хранения водорода емкостью от 10 до 250 кг H_2 с использованием сплавов TiFe собственного производства без раскрытия условий приготовления. Интенсивные исследования и разработки водород-аккумулирующих сплавов Ti-Fe 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).

Наши исследования показывают, что производство водород-аккумулирующих сплавов титана с железом можно организовать и в Российской Федерации, например в ПАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА».

5. Водород-аккумулирующие сплавы магния

Интерес к магниевым сплавам как перспективным водород-аккумулирующим материалам не уменьшается много лет – число публикаций стабильно большое, что связано с высоким содержанием обратимого водорода в их гидридах⁴⁸ [90–99].

Перспективными материалами для обратимого хранения водорода являются эвтектические сплавы Mg с Ni, обладающие водородсорбционной емкостью до 5.5 мас. %. Эвтектический сплав Mg-Ni имеет состав 89 мас. % Mg + 11 мас. % Ni и состоит из фаз интерметаллида Mg_2Ni (37%) и Mg (63%). При гидрировании эвтектического сплава образуются гидридные фазы MgH_2 и Mg_2NiH_4 (содержание водорода 7.6 и 3.7 мас. % соответственно) [100]. Кривые гидрирования сплавов магния после 5 циклов «сорбция–десорбция» при 300°C приведены на рисунке 28.

⁴⁸ Magnesium based materials for hydrogen based energy storage: Past, present and future. / Yartys V.A., Lototsky M.V., Akiba E. Albert R., Antonov V.E., Ares J.R., et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. P. 7809–7859.

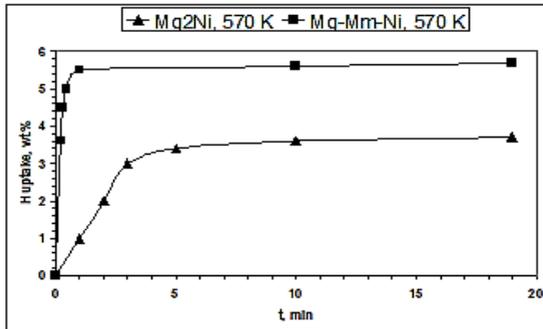


Рисунок 28 – Кривые гидрирования сплавов магния после 5 циклов «сорбция–десорбция» при 300°C.

Сплавы Mg–La(Mm)–Ni тоже активно исследовались как потенциально приемлемые водород-аккумулирующие материалы [19, 101–104]. Наиболее перспективны эвтектические сплавы элементного состава 72% Mg + 8% La + 20% Ni и 72% Mg + 8% Mm + 20% Ni и фазового состава Mg, Mg₂Ni, La(Mm)₂Mg₁₇ (рисунок 29). Гидрирование этих тройных сплавов Mg–La–Ni при температуре 300°C протекает быстрее, чем двойных сплавов Mg–Ni (рисунки 28 и 30). Это связано с образованием на первой стадии гидроксида лантана по реакции $\text{La}_2\text{Mg}_{17} + 20\text{H}_2 = 2\text{LaH}_3 + 17\text{MgH}_2$, который является каналом доставки водорода к фазе Mg₂Ni. Добавкой интерметаллида (La,Mm)Ni₅ можно улучшить скорость гидрирования (рисунок 30).

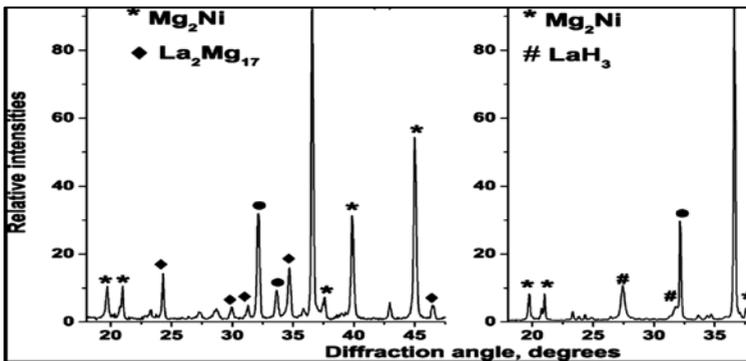


Рисунок 29 – Дифрактограммы сплава 72 мас. % Mg – 20 мас. % Ni – 8 мас. % La (слева) и продукта его гидрирования (справа) [103].

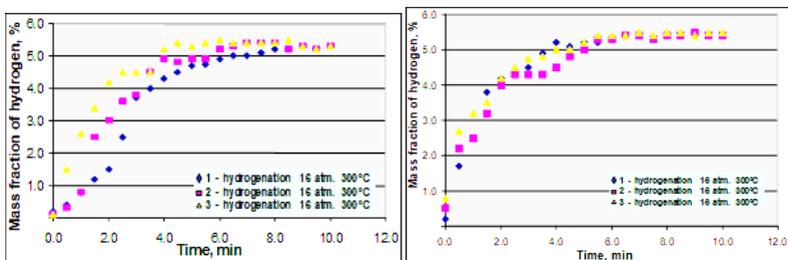


Рисунок 30 – Кинетика гидрирования эвтектического сплава Mg–La–Ni (слева) и с добавкой 20 мас. % Mm(La)Ni₅ (справа) [101].

На изотермах сплав–водород в интервале температур 300–350°C проявляются 2 плато давления, соответствующие реакциям: $Mg_2Ni + 2H_2 \leftrightarrow Mg_2NiH_4$ и $Mg + H_2 \leftrightarrow MgH_2$ (рисунок 31).

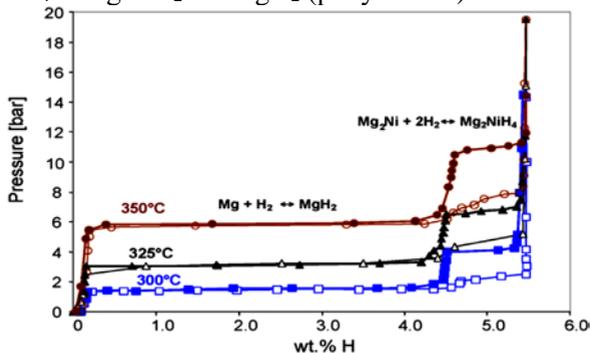


Рисунок 31 – Изотермы сорбции и десорбции в системе (Mg–La–Ni)–H₂ [90].

Как и в случае сплавов Mg–Ni, использованию сплавов Mg–La–Ni для хранения водорода препятствует высокая температура гидрирования. В дальнейшем работы проводились с наноструктурированными сплавами.

5.1. Обратимое гидрирование наноструктурированных сплавов Mg с Ni и La/Mm

Для достижения наноструктурированного состояния сплавов магния нами использован метод равноканального углового прессования (РКУП) [6, 101]. Такой метод оказался перспективным для улучшения кинетики взаимодействия водорода со сплавами⁴⁹ [100, 102].

⁴⁹ Фурсиков П.В. Наноразмерные гидридообразующие магниевые сплавы и композиты (глава 3, с. 60–78). // Органические и гибридные наноматериалы: получение и

С использованием металлографических методов и метода водородного травления изучена микроструктура сплавов двойной (Mg-Ni) и тройной эвтектик (Mg-La-Ni и Mg-Mm-Ni, Mm – мишметалл) до и после обработки методом РКУП (рисунок 32) [90].

Установлено, что сплав магния двойной эвтектики Mg-Ni, модифицированный методом РКУП, гидрируется быстрее, чем исходный сплав (рисунок 33).

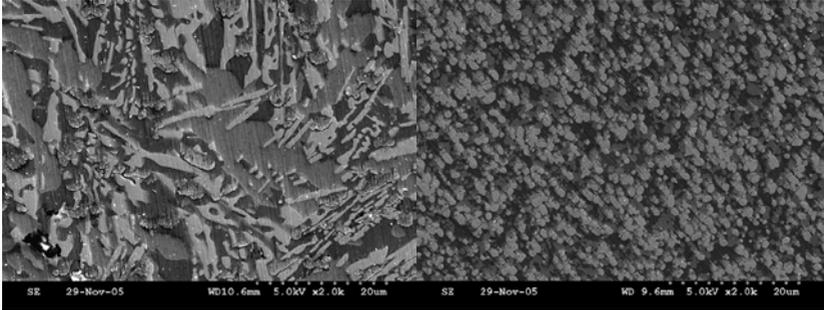


Рисунок 32 – Микрофотографии исходного сплава (слева) и после 8-кратного РКУП при 400°C (справа) [90].

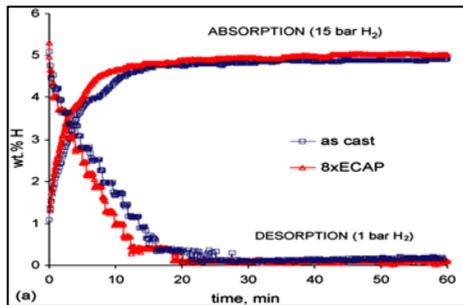


Рисунок 33 – Кривые гидрирования литого сплава и после 8-кратного повторения метода РКУП при 400°C [90].

При 300°C скорость взаимодействия с водородом для сплава с Mm в 2 раза выше, чем для сплава с La. Замена La на Mm улучшает скорость выделения водорода из прогидрированных сплавов, что видно по изменению интенсивностей пиков дифракции фазы MgH_2 (рисунок 34): при 320°C для Mm-сплава количество фазы MgH_2 уменьшается до нуля за 30 мин, а для La-сплава и через 4 часа остается 20 мас. % фазы

MgH₂. Из данных рентгеновской дифракции *in situ* с программируемой разверткой по времени следует, что одинаковые времена разложения MgH₂ в прогидрированном сплаве Mg–Mm–Ni достигаются при температуре на 20°С ниже, чем в прогидрированном сплаве Mg–La–Ni (рисунок 34). Полученные результаты свидетельствуют о большем каталитическом влиянии Се в мишметалле в реакциях диссоциации молекул водорода на поверхности частиц сплава Mg–Mm–Ni из-за склонности образования не только Ce³⁺ как La³⁺, но и Ce⁴⁺.

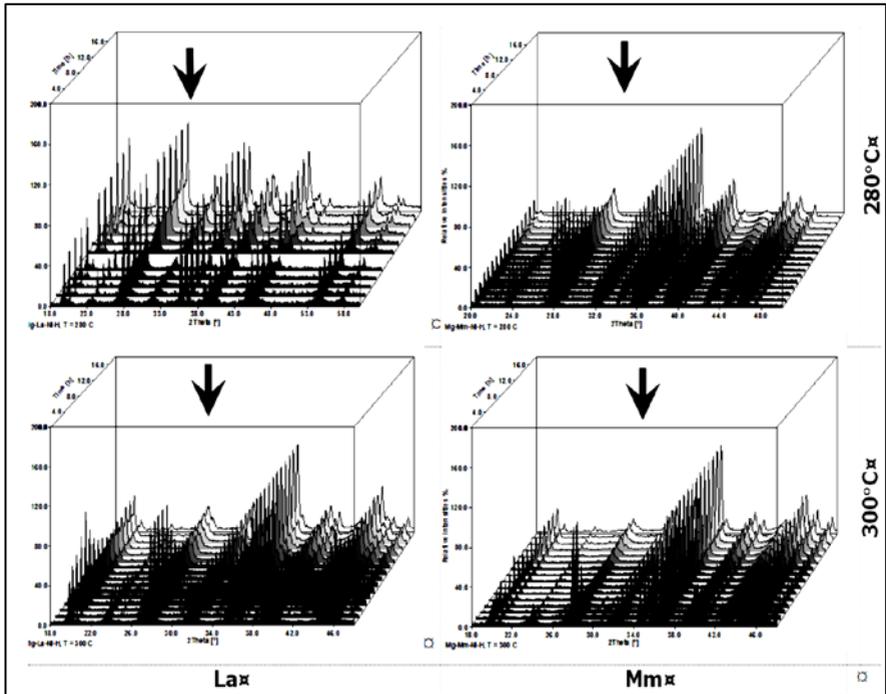


Рисунок 34 – Изменение во времени интенсивности пика фазы MgH₂ в прогидрированных сплавах Mg–La–Ni и Mg–Mm–Ni при нагреве [102].

Исследованы водородсорбционные свойства наноструктурированного сплава Mg–Mm–Ni, полученного методом сверхбыстрого охлаждения расплава. Установлено, что сплав состоит из 35.8 мас. % Mg₂Ni, 48.9 мас. % Mg и 15.2 мас. % MmMg₁₂, а продукт гидрирования – из 31.4 мас. % низкотемпературной фазы Mg₂NiH₄ и 5.8 мас. % высокотемпературной фазы Mg₂NiH₄, 54.0 мас. % MgH₂ и 8.8 мас. % MmH₃ (рисунок 35) [90].

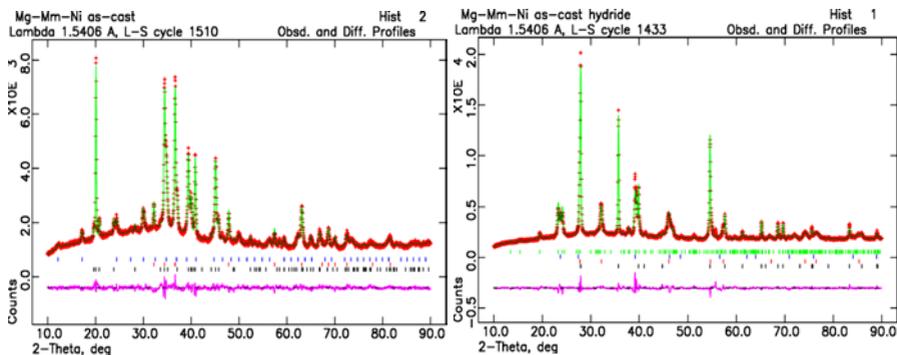


Рисунок 35 – Дифрактограммы сплава Mg–Mm–Ni (слева) и продуктов его гидрирования (справа) [90].

Механохимической обработкой в водородной среде сформированы водородсорбирующие композитные материалы из модифицированных методом РКУП магниевых сплавов и интерметаллида $\text{La}_{0.67}\text{Mm}_{0.33}\text{Ni}_5$. Установлено, что такие композиты демонстрируют более высокую скорость взаимодействия с водородом по сравнению с литыми эвтектическими сплавами Mg–Ni и Mg–La–Ni.

5.2. Обратимое гидрирование наноструктурированных сплавов и интерметаллидов LaMg_{12} и $\text{LaMg}_{11}\text{Ni}$

При обработке в шаровой мельнице смеси из 8 ат. % La и 92 ат. % Mg под давлением водорода 30 атм происходит образование гидридов. При этом в присутствии лантана магний гидрируется в 5 раз быстрее (рисунок 36, слева). Продукт механохимического синтеза состоит из 59% $\alpha\text{-MgH}_2$, 10% $\gamma\text{-MgH}_2$, 8% кристаллического LaH_3 и 23% аморфного LaH_3 , величина кристаллитов около 10 нм (рисунок 36, в центре), частицы имеют размер ~ 1 мкм (рисунок 36) [105]. Общее количество водорода составляет 5 мас. % (рисунок 37).

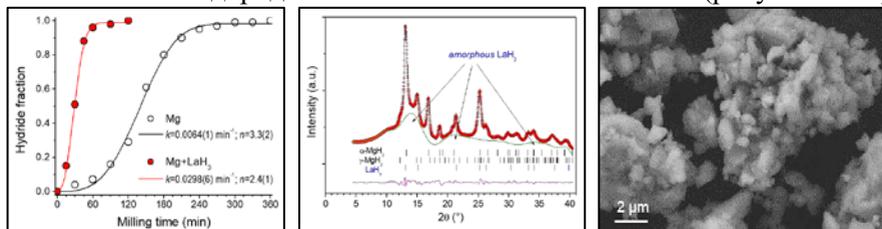


Рисунок 36 – Гидрирование магния при механохимическом воздействии (слева), дифрактограмма (в центре) и микрофотография продукта [105].

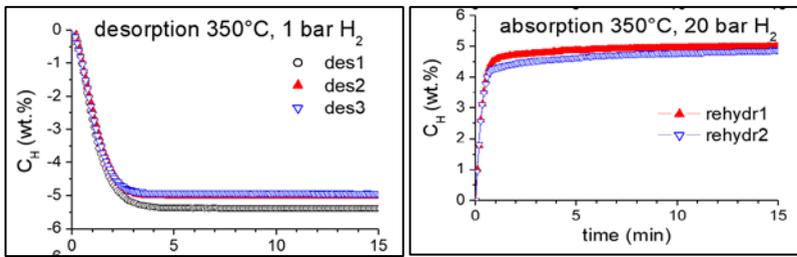


Рисунок 37 – Десорбция продуктов механохимического синтеза (слева) и повторное гидрирование (справа) [105].

В процессе дегидрирования протекают следующие реакции: $\text{MgH}_2 = \text{Mg} + \text{H}_2$ (200–350°C), $\text{LaH}_3 = \text{LaH}_2 + 1/2 \text{H}_2$ (280–450°C), $\text{LaH}_2 + 12\text{Mg} = \text{LaMg}_{12} + \text{H}_2$ (430–500°C) (рисунок 38) [105–108].

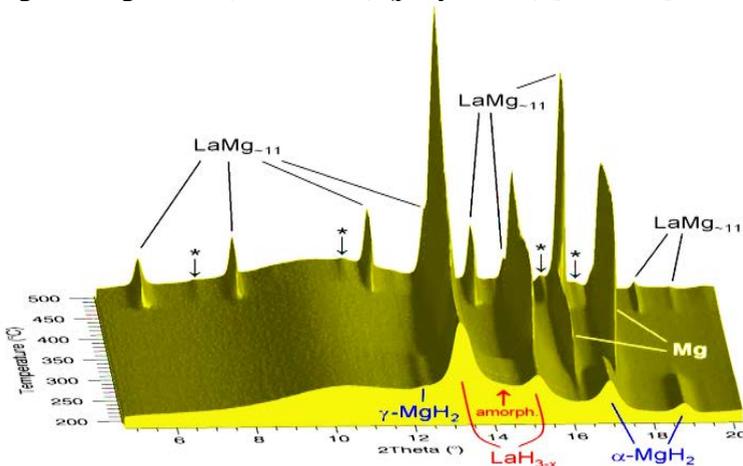


Рисунок 38 – Результаты исследования термодесорбции композита $\text{LaH}_3+12\text{MgH}_2$ [105].

Исследованы особенности гидрирования наноструктурированных сплавов магния с лантаном, полученных методом сверхбыстрого охлаждения. Изучено влияние скорости охлаждения на микроструктуру и фазово-структурный состав сплавов LaMg_{12} [105].

При сверхбыстром охлаждении образуется наноструктурный сплав состава LaMg_{12} , состоящий из фаз Mg и LaMg_{11} (рисунок 39, слева). При гидрировании полученного сплава при 350°C и 20 атм протекают следующие реакции: $\text{LaMg}_{11} + 3/2\text{H}_2 = \text{LaH}_3 + 11\text{Mg}$ и $\text{Mg} + \text{H}_2 = \text{MgH}_2$ (рисунок 39, справа).

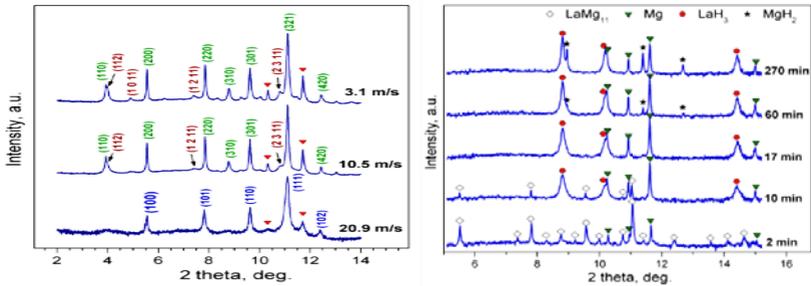


Рисунок 39 – Дифрактограммы наноструктурированного сплава при разных скоростях охлаждения (слева) и продукта гидрирования (справа) [106].

Исходный сплав медленно гидрируется при 350°C и давлении водорода 20 атм, а продукт многочасового гидрирования разлагается при 350°C и давлении 2 атм. Последующие повторное гидрирование и дегидрирование протекают намного быстрее, что связано с образованием субмикронных частиц (рисунок 40) [105].

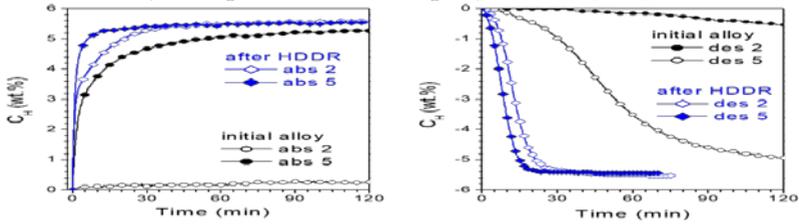


Рисунок 40 – Влияние числа циклов «гидрирование–дегидрирование» на кинетику обратимого гидрирования (слева – сорбция, справа – десорбция).

Исследовано влияние Ni на микроструктуру, фазовый состав и водородсорбционные свойства сплава LaMg₁₁Ni, полученного сверхбыстрым охлаждением. Добавка Ni способствует активации процессов гидрирования при 350°C и 20 атм H₂ и дегидрирования при 350°C и 1 атм H₂ (рисунок 41) [107].

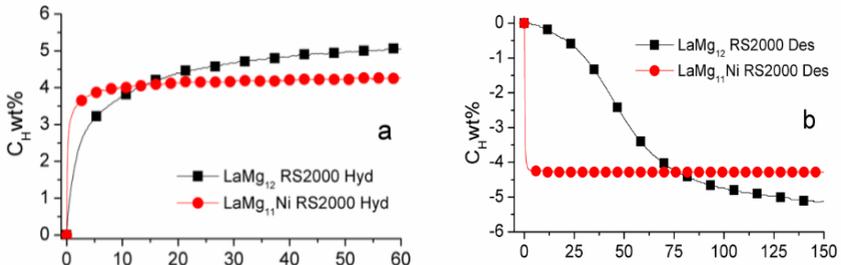


Рисунок 41 – Влияние никеля на гидрирование при 350°C и 20 атм H₂ (слева) и дегидрирование при 350°C и 1 атм H₂ (справа) [107].

Интересные результаты были получены при исследовании водород-аккулирующих характеристик с использованием синхротронного излучения. Установлено, что при нагревании прогидрированного сплава протекают следующие реакции: $\text{MgH}_2 = \text{Mg} + \text{H}_2$ (220–270°C), $\text{Mg}_2\text{NiH}_4 = \text{Mg}_2\text{NiH}_{0.3} + \text{H}_2$ (215–245°C), $\text{LaH}_3 = \text{LaH}_2 + \text{H}_2$ (225–450°C), $\text{LaH}_{2+x} + \text{Mg} = \text{LaMg}_{-11} + \text{H}_2$ (370–440°C), $\text{LaMg}_{-11} + \text{LaH}_2 = \text{La}_2\text{Mg}_{17} + \text{H}_2$ (440°C) (рисунок 42).

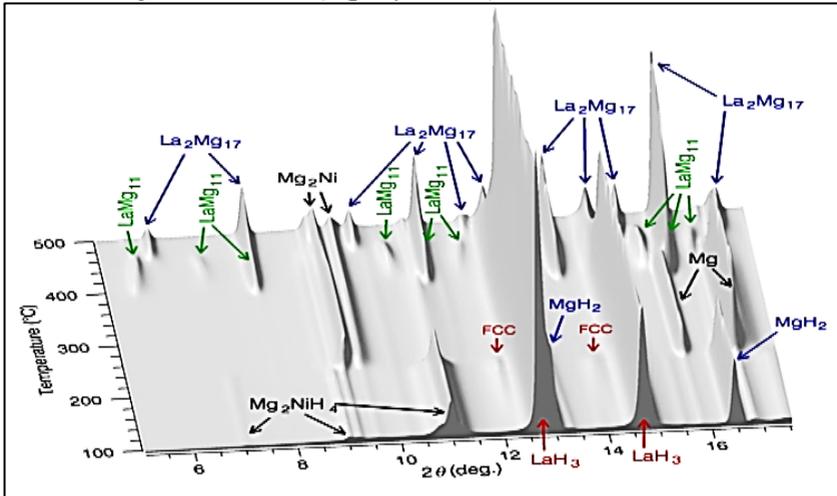


Рисунок 42 – Результаты исследования термодесорбции прогидрированного наноструктурированного сплава $\text{LaMg}_{11}\text{Ni}$ [108].

В результате проведенных исследований установлено:

- сплавы Mg-Ni и Mg-Ni-La перспективны для аккумулирования водорода из-за высокой водородоемкости, обратимости процессов гидрирования, стабильности характеристик при циклировании, а также из-за доступности и дешевизны;
- проблема активации сплавов магния решается путем наноструктурирования методами равноканального углового прессования и сверхбыстрого охлаждения расплавов, а также путем формирования «псевдосплавов» механосинтезом,
- использование катализаторов ускоряет процессы гидрирования,
- формирование метастабильных фаз уменьшает температуру дегидрирования,
- замена La на Mm улучшает динамику дегидрирования, что связано с наличием активного Ce в Mm .

6. Углеродные наноматериалы для водородных технологий

Различные типы углеродных наноматериалов имеют перспективы использования в водородных и электрохимических технологиях^{50–52} [6, 7, 24]:

- углеродные структуры с модифицированными поверхностями и функциональными группами – для очистки водорода путем адсорбции примесных газов;

- углеродные структуры с высокой удельной поверхностью – для криосорбционного хранения водорода при температуре жидкого азота;

- графеноподобные и углерод-графеновые структуры – как носители катализаторов гидрирования металлов и ароматических соединений;

- фуллериты – как материалы для хранения водорода в ковалентно-связанном виде;

- композиты углеродных наноструктур с гидридами металлов – для хранения водорода в связанном виде;

- металл-углеродные наноструктуры – для повышения эффективности водород-воздушных топливных элементов;

- графеноподобные структуры – как электропроводящие добавки в металлгидридных аккумуляторах и никель-металлогидридных перезаряжаемых батареях.

Нами изучены методы получения различных типов углеродных наноматериалов и подробно исследованы их водородсорбционные свойства, поскольку в научной литературе было много публикаций о перспективах их использования в водородной энергетике.

6.1. Фуллерены и исследование процессов обратимого гидрирования фуллеритов и их композитов

Разработаны и освоены методы получения фуллеренов электродуговым испарением графитовых стержней в атмосфере гелия (рисунок 43) [109, 110]. Установлены оптимальные режимы синтеза,

⁵⁰ Electronic structure of carbon nanotubes network. / Ulyanov A.N., Suslova E.V., Savilov S.V. // *Mendelevov Communications*. 2023. Том 33, № 1. С. 127–129.

⁵¹ Features of electrochemical behavior of graphene films on metal foams. / Krivenko A.G., Komarova N.S., Kostanovskiy I.A., Stolyarov D., Shul'ga Y.M., et al. // *Materials Technology*. 2023. V. 38, No. 1. Article 2211374.

⁵² Graphene nanoflake- and carbon nanotube-supported iron–potassium 3D-catalysts for hydrocarbon synthesis from syngas. / Chernyak S.A., Stolbov D.N., Maslakov K.I., Kazantsev R.V., Eliseev O.L., et al. // *Nanomaterials*. 2022. V. 12, No. 24. Article 4491.

выделения и очистки фуллеренов C_{60} и C_{70} ⁵³. Получение фуллеритов (кристаллов фуллеренов) состоит из 4 основных стадий: 1 – электродуговое испарение графита в атмосфере гелия (100 мм рт. ст.), 2 – экстракция фуллеренсодержащей сажи (толуол, *o*-ксилол), 3 – колоночная хроматография (C_{60} и C_{70}), 4 – высокоэффективная жидкостная хроматография (C_{76} , C_{78} , C_{84} и др.) (рисунок 43).

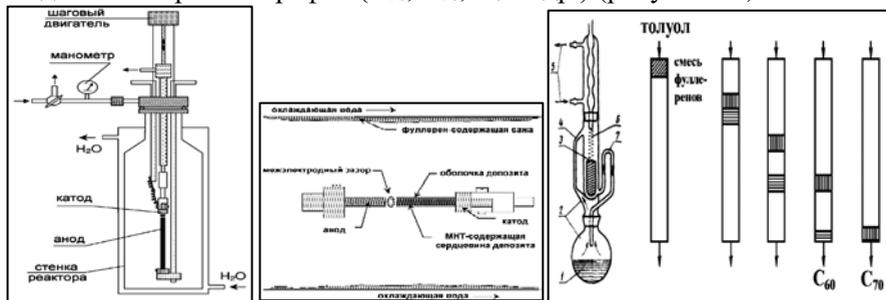


Рисунок 43 – Схема электродугового синтеза (слева – установка, в центре – образование фуллеренсодержащей сажи) и схема выделения фуллеритов (справа) [8, 111, 112].

Особое внимание уделено возможности использования фуллеритов C_{60} для обратимого хранения водорода, поскольку теоретически они могут поглощать до 7.7 мас. % водорода (состав $C_{60}H_{60}$). Установлено, что каталитическим гидрированием в присутствии частиц Ni, Pt или Mn можно синтезировать гидрид состава $C_{60}H_{48}$ (6.3 мас. % H).

Исследован процесс гидрирования металлсодержащих фуллеритов и композитов фуллерита C_{60} с гидридообразующими металлами и сплавами [113–116], обобщенные результаты представлены на рисунке 44. Определены оптимальные условия гидрирования и дегидрирования, предложены механизмы реакций, установлена линейная зависимость периода кристаллической решетки от содержания водорода. При повторении циклов «гидрирование–дегидрирование» более 50 раз в газовой фазе обнаружены примеси этилена и этана, а в твердой фазе – продукты полимеризации фуллерита.

В результате детальных исследований сделан вывод о том, что

⁵³ Фурсиков П.В. Исследование фуллеренсодержащих продуктов электродугового испарения графита (рук. Тарасов Б.П.): дис. ... канд. хим. наук. – ИПХФ РАН, г. Черноголовка – 2002. 165 с.

высокая стоимость фуллеритов, малопривлекательные условия обратимого гидрирования и деградация при многократном повторении циклов «гидрирование–дегидрирование» не позволяют их использовать для обратимого хранения (аккумулирования) водорода.

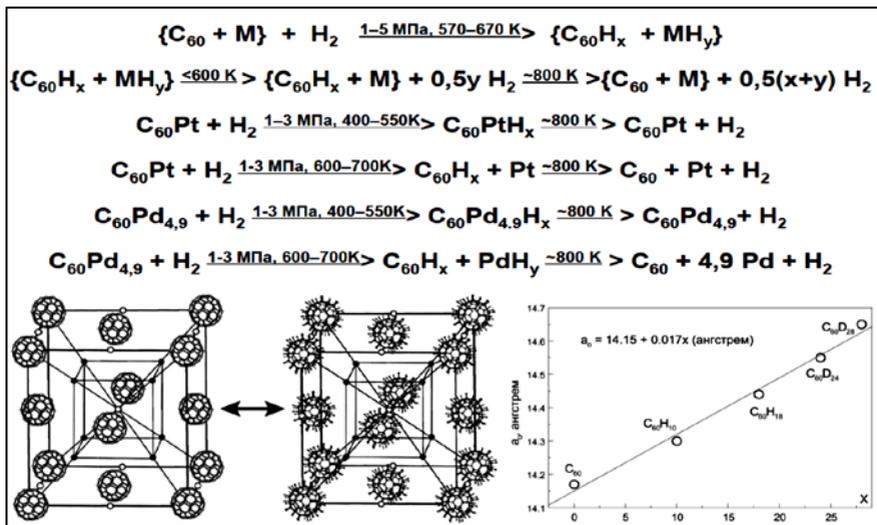


Рисунок 44 – Обобщенные результаты исследования обратимого гидрирования фуллерита [6].

6.2. Углеродные нанотрубки и исследование сорбции водорода

Электродуговым синтезом получены различные типы углеродных нанотрубок (УНТ) – многостенные (МНТ), двухстенные (ДНТ) и одностенные (ОНТ) (рисунок 45)⁵⁴ [7, 9, 117–119]. Оптимальными условиями электродугового синтеза МНТ с выходом 24 мас. % являются: давление гелия – 500 Торр, плотность тока – 175 А/см², напряжение – 22.8–23.0 В, диаметр графитовых стержней – 10 мм. Установлены продукты испарения металл-графитовых электродов, включающих биметаллические системы: 3Co/Ni, Ni–Fe и Y–Ni. Показано, что в них, наряду с ОНТ, содержатся аморфная сажа, фуллерены, металлические и графитоподобные частицы. Установлено, что выход ОНТ при использовании системы Ni–Fe уменьшается в ряду:

⁵⁴ Мурадян В.Е. Электродуговой синтез и исследование физико-химических свойств углеродных нанотрубок (рук. Тарасов Б.П.): дис. ... канд. хим. наук. – ИПХФ РАН, г. Черноголовка – 2004. – 160 с.

$3\text{Ni}/\text{Fe} > \text{Ni}/\text{Fe} > \text{Ni} > \text{Ni}/3\text{Fe}$, а при использовании системы Y–Ni выход существенно выше, чем в случае применения катализаторов из смеси металлов группы железа. Впервые предложено использовать интерметаллические соединения YNi_2 , YNi_3 и Y_2Ni_7 для приготовления прокатализаторов синтеза ОНТ. Установлено, что при использовании интерметаллида YNi_2 в качестве катализатора можно получать ОНТ с выходом 30–50 мас. % в «воротниковой» саже и 10–15 мас. % в «пристеночной» саже. Показано, что, меняя катализатор, можно синтезировать ОНТ с разными диаметрами: для YNi_2 -катализатора получены ОНТ диаметром ~ 1.50 нм, для $3\text{Co}/\text{Ni}$ – ~ 1.35 нм, для Ni/Fe – ~ 1.42 нм и для $3\text{Ni}/\text{Fe}$ – ~ 1.30 нм. Установлено повышение водородсорбционной емкости ОНТ, полученных с YNi_2 -катализатором, по сравнению с $3\text{Co}/\text{Ni}$ -системой (~ 3.5 и ~ 3.0 мас. %, соответственно). Получены двухстенные нанотрубки (ДНТ) с диаметрами от 1.9 до 5 нм испарением графита со смесью Ni, Co, Fe и S (2.6, 0.7, 1.45 и 0.75 ат. %) в среде Ar– H_2 (175 + 175 Торр).

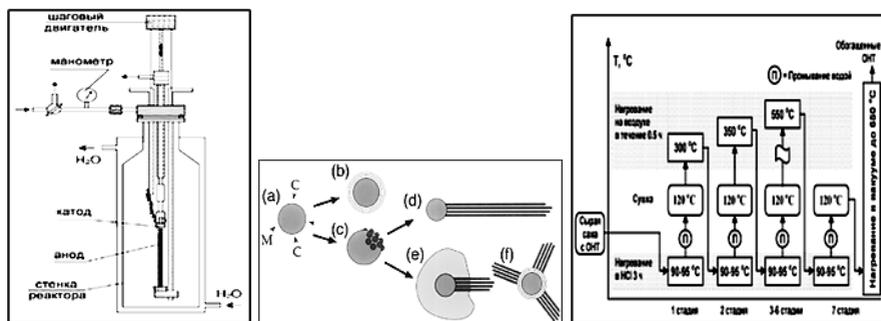


Рисунок 45 – Схема установки электродугового испарения металл-графитового электрода (слева), схема роста (в центре) и процедуры выделения и очистки (справа) ОНТ [8, 9].

Изучены водородсорбционные свойства синтезированных углеродных наноструктур, поскольку в научной литературе было много публикаций об уникально высоких значениях водородсорбционной емкости углеродных нанотрубок – выше 8 мас. %⁵⁵ [13]. Оказалось, что в публикациях о высоких значениях водородсорбционной емкости содержатся ошибки в методиках измерения: например, количество выделяющегося водорода определялось измерением массы, но в

⁵⁵ Hydrogen adsorption and cohesive energy of single-walled carbon nanotubes. / Ye Y., Ahn C.C., Witham C., Fultz B., Liu J., et al. // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 74. P. 2307–2309.

газовой фазе могли содержаться и примесные газы (типа O_2 , H_2O , CO_2 , ...), поскольку углеродные нанотрубки являются эффективными сорбентами газов. Установлено, что одностенные трубки сорбируют водород, как и любые углеродные материалы – в соответствии с величиной геометрической удельной поверхности и не более 4 мас. % даже при температуре жидкого азота [9]. В отличие от углеродных саж, в пучках одностенных трубок водород может адсорбироваться в трех местах: внутри трубок, на поверхности трубок и на поверхности пучка трубок (рисунок 46).

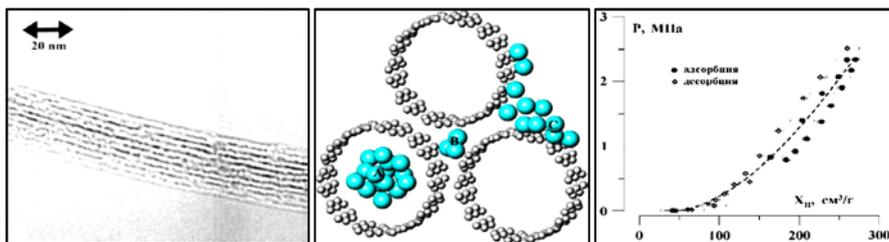


Рисунок 46 – Обобщенные результаты исследования сорбции водорода УНТ: микрофотография пучка ОНТ (слева), схема адсорбции водорода (в центре), адсорбционные зависимости (справа) [110, 111].

Сделан вывод о том, что углеродные нанотрубки не перспективны для адсорбционного хранения водорода из-за невысокой водородсорбционной емкости, высокой стоимости и низкой плотности, но они очень интересны в других приложениях, в том числе в качестве теплопроводящих добавок в водород-аккумулирующие композиты.

6.3. Углеродные нановолокна и катализаторы гидрирования на их основе

Каталитическим методом синтезированы углеродные нановолокна (УНВ) разных типов^{56,57} [117–127]. Установлено, что строение и свойства образующихся УНВ существенно зависят от химической природы и размера частиц катализатора, от типа и пористости носителя (подложки), от состава и условий каталитического разложения углеводородов, от состава газовой смеси

⁵⁶ Володин А.А. Углеродные нановолокна и нанотрубки: каталитический синтез, строение и свойства (рук. Тарасов Б.П.): дис. ... канд. хим. наук. – ИПХФ РАН, г. Черногоровка –2006. – 135 с.

⁵⁷ Герасимова Е.В. Электрокатализаторы на основе платины и углеродных наноструктур (рук. Тарасов Б.П.): дис. ... канд. хим. наук. – ИПХФ РАН, г. Черногоровка –2011. – 145 с.

и продолжительности процесса. Эффективность процессов образования и роста УНВ увеличивается при использовании в качестве катализаторов смесей металлов, металлических композитов и интерметаллических соединений, а также при введении в состав катализатора различных модифицирующих добавок.

Каталитический синтез УНВ осуществлялся при давлении 1 атм из газовой смеси C_2H_4 или CH_4 с H_2 и Ar при температурах 400–1000°C на установке, представленной на рисунке 47. Путем изменения объемных скоростей газовых потоков от 5 до 100 см³/мин варьировали состав газовой фазы. Эксперименты показали, что в процессе пиролиза газовой смеси $CH_4:H_2 = 5:1$ над Fe/MgO при 900°C образуются углеродные нанотрубки, связанные в плотные пучки диаметрами от 10 до 50 нм. Углеродные нановолокна с диаметром около 10 нм получают при пропускании смеси $C_2H_4:H_2 = 2.5:1$ над Ni/MgO или Co/MgO при 600°C. Пиролиз смеси $C_2H_4:H_2:Ar = 1.5:3:1$ на катализаторе Pt/MgO при 700°C приводит к образованию УНВ с диаметрами 10–40 нм, на концах которых остаются частицы Pt такого же диаметра.

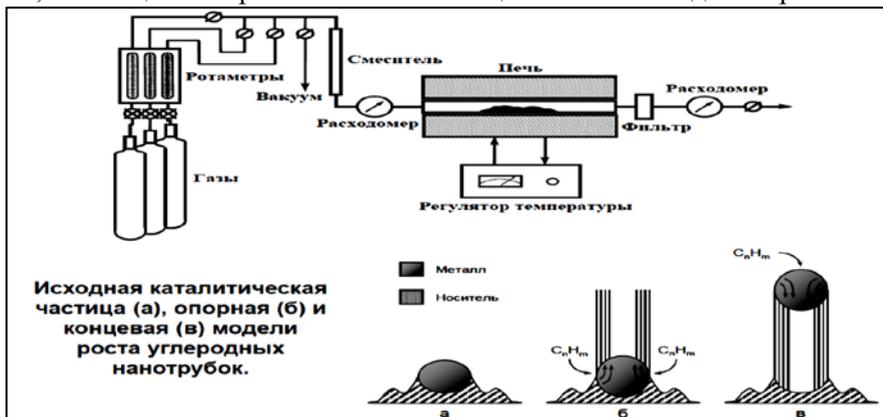


Рисунок 47– Установка и механизм синтеза углеродных нанотрубок и нановолокон [117, 119, 120].

В качестве прекурсора катализаторов впервые предложено использовать гидриды интерметаллидов $LaNi_3H_x$, $La_2Ni_7H_x$ и $LaNi_5H_x$, которые при реакции с углеводородами образуют наноразмерный Ni, и LaC_2 , а в дальнейшем рост углеродных наноструктур (УНС) идет на катализаторе Ni/LaC₂. Оказалось, что соотношение La:Ni в интерметаллиде влияет на выход углеродных продуктов: $LaNi_5H_x > LaNi_3H_x > LaNi_2H_x$ [117].

Температура каталитического разложения оказывает

существенное влияние на тип и диаметр углеродных наноструктур (рисунок 48) [24, 127]:

- при 500°C образуются УНВ в виде графеновых слоев («стопки») или в виде конусов («елки») с диаметром 100–200 нм;

- при 700°C – конусные УНВ в виде усеченных пирамид («рыбий хребет») диаметром 20–40 нм и шириной канала около 10 нм;

- при 750°C – УНВ, закрученные в виде пространственных спиралей;

- при 800°C при пиролизе CH_4 – МНТ диаметром 10–20 нм.

Пиролиз CH_4 в смеси с водородом ($\text{CH}_4:\text{H}_2 = 5:3$) на катализаторе FeMo/SiO_2 приводит к образованию [24, 117, 119] при 700°C – УНВ типа «бамбук», при 800°C – МНТ диаметром 10–20 нм, при 900°C – нанотрубок диаметром ~5 нм.

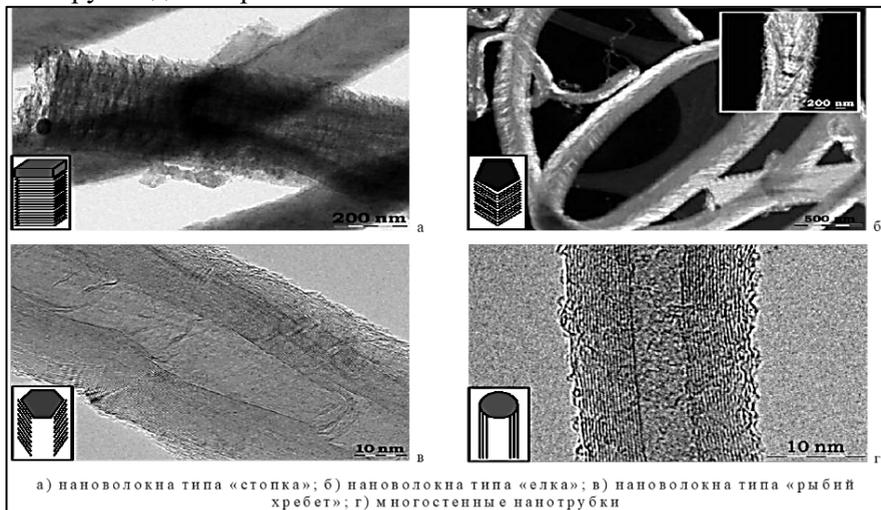


Рисунок 48 – Микрофотографии углеродных наноструктур, синтезированных при: 500°C – УНВ типа «стопка» (а), 500°C – УНВ типа «елка» (б), 700°C – УНВ типа «рыбий хребет» (в), 800°C – МНТ (г) [24].

Благодаря высокой удельной поверхности и наличию большого количества дефектов, УНВ могут прочно удерживать на своей поверхности металлические наночастицы, являющиеся высокоэффективными катализаторами. Разработаны методики нанесения кластеров Pt на поверхность УНВ, а также методики синтеза УНВ непосредственно на Pt-катализаторе. Установлено, что размеры кластеров Pt, нанесенных на углеродные нановолокна, составляют в среднем 5 нм (рисунок 49).

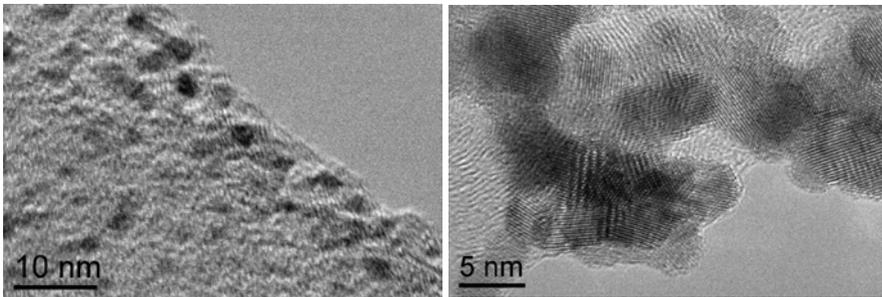


Рисунок 49 – Микрофотографии 12% Pt/УНВ (а), 49% Pt/УНВ (б) [123].

Полученные Pt/УНВ катализаторы исследованы в составе мембранно-электродных блоков водородно-воздушных топливных элементов. Измерения показали, что максимальная мощность на аноде составляет 105 мВт/см^2 , что указывает на перспективность использования Pt/УНВ электрокатализаторов [122–127].

В результате проведенного цикла исследований установлено:

- нанесенные на углеродные нановолокна частицы Ni (Ni/УНВ) эффективно катализируют процессы гидрирования, а Pt/УНВ являются электрокатализаторами процессов в топливных элементах;
- углеродные нанотрубки и нановолокна могут использоваться как эффективные электро- и теплопроводящие добавки в композитах [128].

6.4. Графеноподобные наноструктуры и катализаторы гидрирования на их основе

Большое внимание уделено синтезу и исследованию графеноподобных наноматериалов – слоистым структурам из sp^2 -гибридизованных атомов углерода. Такие наноматериалы получали восстановлением оксида графита (ОГ), синтезированного окислением графита KMnO_4 в смеси кислот H_2SO_4 и HNO_3 с последующей обработкой H_2O_2 (рисунок 50) [12, 14, 32, 86, 88, 129–133]. В структуре оксида графита содержатся карбоксильные, гидроксильные, кетонные и эпоксидные кислородсодержащие группы [12, 14, 32, 86, 129]. При комнатной температуре ОГ является устойчивым соединением, но при нагревании выше 150°C разлагается с выделением CO , H_2O и CO_2 . Отжиг в инертной атмосфере приводит к удалению оставшихся кислородсодержащих групп: соотношение $\text{C/O} = 7$ при 500°C , 13 – при 700 , 42 – при 900 и 76 – при 1050°C . При быстром нагреве (термоударе) ОГ вспенивается из-за высокого давления выделяющихся газов с образованием рыхлого углеродного продукта (терморасширенный графит – пенографит). При гидротермальной обработке ОГ при 150°C

образуется графеноподобный продукт с соотношением C/O = 3, при 180°C – 5–6. Степень восстановления ОГ зависит от реагента: C/O варьируется от 4 до 16.



Рисунок 50 – Схема синтеза и структура оксида графита [129–131].

Получаемые восстановлением ОГ графеноподобные структуры не являются идеальными 2D-размерными графеновыми структурами: они содержат некоторое количество кислорода, имеют дефекты и состоят из нескольких углеродных слоев. Такие относительно дешевые графеноподобные материалы (ГПМ) можно производить в больших количествах и использовать для создания носителей катализаторов и электро- и теплопроводящих композитов [12, 14, 129–132]. Схемы синтеза металл-графеновых композитов представлены на рисунке 51.

Композиты Ni/ГПМ получали тремя способами [42, 44, 128–130]: 1 – гидротермальным воздействием при 210°C из водной суспензии ОГ с раствором $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ формировали композит NiO/ОГ, который восстанавливали водородом при 700°C; 2 – одновременным восстановлением ОГ и Ni(II) композита $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{ОГ}$ при 700°C в водороде; 3 – обработкой ультразвуком водной суспензии ОГ и раствора $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, сушкой при 30–95°C и отжигом при 700–900°C в аргоне (образование композита NiO/ГПМ), а затем восстановлением наночастиц NiO водородом при 300–500°C.



Рисунок 51 – Схемы синтеза металл-графеновых композитов [129–131].

В таких композитах частицы Ni размером 5–15 нм равномерно распределены на поверхности ГПМ (рисунок 52) [12, 32, 86, 133].

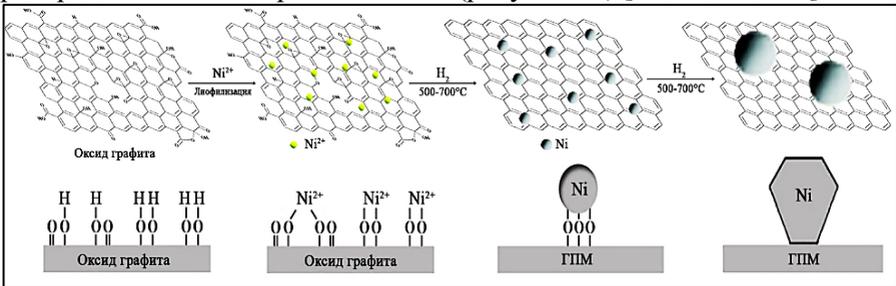


Рисунок 52 – Схема образования металл-графеновых композитов [32, 88, 133–138].

Микрофотографии полученных композитов Ni/ГПМ приведены на рисунке 53.

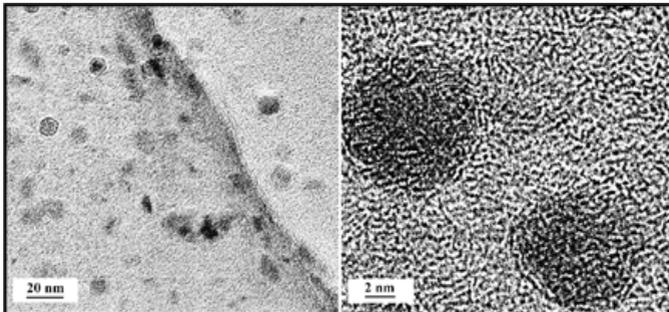


Рисунок 53 – Микрофотографии композитов Ni/ГПМ [137].

Палладий-графеновые композиты получали добавлением к суспензии функционализованного этилендиамином ОГ спиртового раствора PdCl_2 с последующим восстановлением боргидридом натрия в водороде. Композит Pd/ГПМ с равномерно закрепленными на поверхности ГПМ частицами Pd размером от 3 до 6 нм, проявил более высокую каталитическую активность в реакциях гидрирования циклогексена и нитробензола, чем катализаторы Pd/сажа [134–136].

Композиты Ni/ГПМ использованы в качестве катализаторов гидрирования металлов и интерметаллических соединений, а также как катализаторы синтеза углеродных наноструктур разложением углеводородов [138].

При разложении этилена на Ni/ГПМ между Ni и ГПМ образуется УНВ. При этом размер и форма закрепленных на листах ГПМ наночастиц Ni (~10 нм) практически не изменяются в процессе роста УНВ, диаметр УНВ регулируется размером частиц Ni, а длина УНВ – продолжительностью синтеза. Разработанные схемы формирования и микрофотографии композитов Ni/УНВ/ГПМ обобщены на рисунке 54.

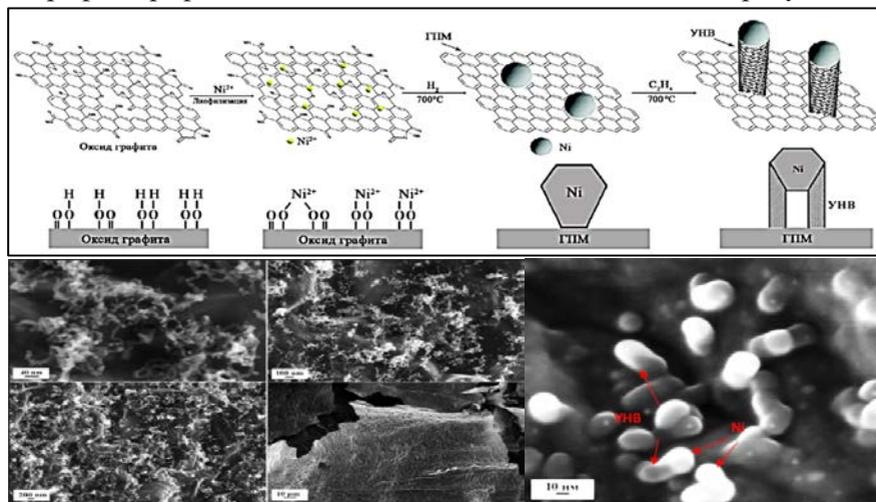


Рисунок 54 – Схемы формирования (вверху) и микрофотографии композитов Ni/УНВ/ГПМ [131–133, 138].

В результате проведенных исследований установлено, что графеноподобные материалы (ГПМ) можно использовать как носители катализаторов гидрирования и как электро- и теплопроводящие добавки к композитам.

7. Водород-аккумулирующие композитные материалы Mg с углеродными наноструктурами

Для решения проблем применения магния для металлгидридного хранения водорода предложены следующие подходы [4, 18, 21, 23, 30, 37, 38, 87, 89]:

- для улучшения кинетики гидрирования Mg – формирование наноразмерных частиц,
- для активации процесса диссоциации H_2 – нанесение на поверхность зерен Mg металлических катализаторов,
- для ускорения теплообменных процессов – теплопроводящие углеродные добавки,
- для формирования метастабильного γ -MgH₂ – механосинтез в водородной среде,
- для улучшения кинетики обратимого гидрирования – формирование композитов MgH₂+Ni/ГПИМ механохимической обработкой смеси Mg+Ni/ГПИМ в водородной среде.

Много публикаций посвящено исследованию влияния различных добавок к магнию для повышения кинетики гидрирования^{48,58–60} путем формирования субмикронного состояния магния (рисунок 55).

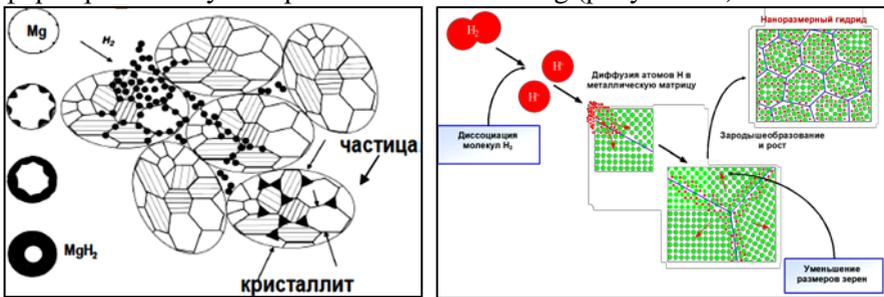


Рисунок 55 – Схема гидрирования частиц магния [30, 87].

Проведенный анализ стадий процессов, протекающих в системе

⁵⁸ Review of magnesium hydride-based materials: Development and optimization. / Crivello J.-C., Dam B., Denys R.V., Dornheim M., Grant D.M., et al. // Appl. Phys. A. 2016. V. 122. Article 97.

⁵⁹ On the catalytic mechanism of 3d and 4d transition-metal-based materials on the hydrogen sorption properties of Mg/MgH₂. / Lyu J., Kudiiarov V., Svyatkin L., Lider A., Dai K. // Catalysts. 2023. V. 13. Article 519.

⁶⁰ Nanostructured light metal hydride: Fabrication strategies and hydrogen storage performance. / Liu Y., Zhang W., Zhang X., Yang L., Huang Z., et al. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2023. V. 184. Article 113560.

Mg–H₂ позволил предложить пути преодоления проблем, возникающих в процессе гидрирования Mg и разложения MgH₂ (рисунок 56) [86, 87, 89, 130, 139].

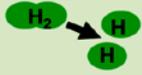
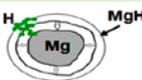
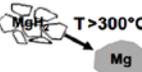
	Стадия процесса $Mg + H_2 \leftrightarrow MgH_2$	Проблема	Решение
	Диссоциация молекул водорода	Высокая E _a диссоциации молекулы H ₂	Использование Ni-катализатора
	Образование и рост зародышей MgH ₂	Невысокая скорость реакции. Медленный теплообмен	Равномерное распределение наночастиц Ni по поверхности Mg. Увеличение теплообмена за счет теплопроводящих добавок ГПМ.
	Диффузия атомов H через слой MgH ₂	Низкий коэффициент диффузии H через слой MgH ₂ ($D \approx 10^{-18} \text{ м}^2/\text{с}$)	Получение частиц Mg/MgH ₂ субмикронного размера (механосинтез)
	Дегидрирование MgH ₂ с образованием Mg	Спекание частиц Mg при высоких температурах	Покрывание частиц Mg углеродом (ГПМ) для предотвращения спекания

Рисунок 56 – Механизм процесса гидрирования магния и пути решения проблем [30, 87, 137]

Изучено механохимическое воздействие в водородной среде на гидрид магния с добавкой различных типов углеродных наноструктур – графита, нановолокон, нанотрубок и графеноподобных материалов [32, 36, 86, 130, 140–143]. При механохимическом синтезе гидрида магния в водородной среде образуются композиции, содержащие α- и γ-модификации MgH₂. При этом параметры термического разложения таких композиций зависят от дозы высокоэнергетического воздействия (D). Введение углеродного компонента в процессе механоактивации обеспечивает значительное снижение температуры термодесорбции (рисунок 57)⁶¹ [6, 19, 141, 142].

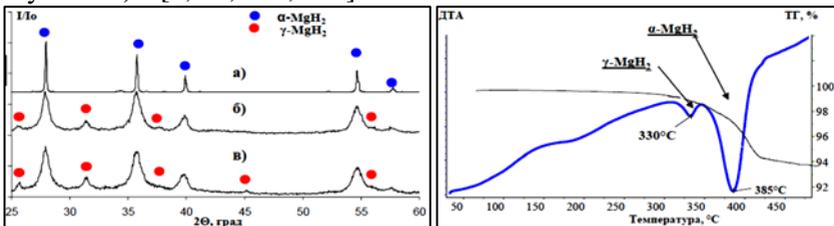


Рисунок 57 – Дифрактограммы исходного (а) и механохимически активированного MgH₂ при дозе воздействия D = 4 кДж/г (б) и 80 кДж/г (в)

⁶¹ Лукашев Р.В. Водород-аккумулирующие и водород-генерирующие материалы на основе MgH₂, содержащие углерод (рук. Тарасов Б.П., Клямкин С.Н.): дис. ... канд. хим. наук. – МГУ им. М.В. Ломоносова. – 2008. – 108 с.

(слева) и термограмма композита MgH_2 +графит ($D = 80$ кДж/г) (справа).

Механическая активация углеродсодержащих композиций на основе гидроксида магния обеспечивает более высокую скорость десорбции и последующей абсорбции водорода по сравнению с индивидуальным MgH_2 (рисунок 58).

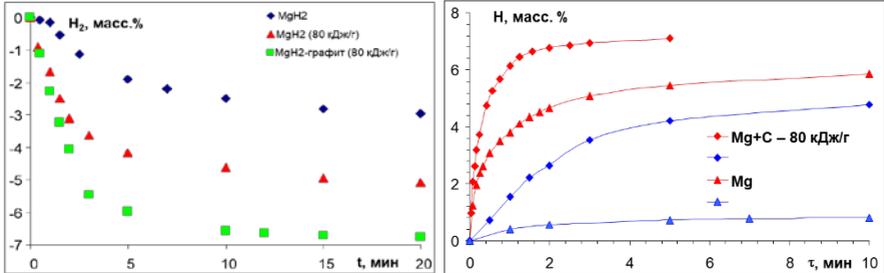


Рисунок 58 – Зависимость количества десорбированного H_2 от времени при 330°C и 1 атм (слева), повторная сорбция H_2 при 330°C (красное) и 280°C (синее) Mg и композитов Mg +графит при 80 атм (справа) [6, 19, 141] (в скобках –доза высокоэнергетического воздействия).

При механохимической обработке α - MgH_2 в присутствии ГПМ образуется около 20% метастабильного γ - MgH_2 : параметры решетки стабильной α - MgH_2 (тетрагональная сингония: $a = 4.515$ Å, $c = 3.019$ Å) и метастабильной γ - MgH_2 (орторомбическая сингония: $a = 4.526$ Å, $b = 5.448$ Å, $c = 4.936$ Å) (дифрактограммы приведены на рисунке 59, слева). На термограмме видно (рисунок 59, справа), что температура разложения γ - MgH_2 примерно на 50°C ниже температуры распада фазы α - MgH_2 .

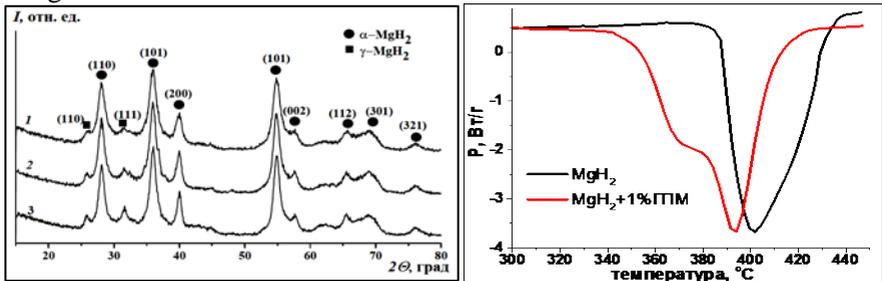


Рисунок 59 – Дифрактограммы механохимически обработанных образцов MgH_2 (1), $\text{MgH}_2 + 1\%$ ГПМ (2) и $\text{MgH}_2 + 5\%$ ГПМ (3) (слева) и термограммы разложения MgH_2 и $\text{MgH}_2 + 1\%$ ГПМ (справа) [30, 87].

Гидрирование Mg в условиях механохимической обработки в

водороде при 20°C и давлении 10 атм протекает в течение 20 ч, при добавке 1% ГПМ – около 8 ч, а при добавке 5% ГПМ – около 6 ч). При проведении второго гидрирования порошок магния за 30 мин гидрируется до 30%, а композит Mg с 10 мас. % ГПМ на 70% – за 10 мин, композит Mg с 10% смеси с ГПМ+Ni на 70% – за 7 мин, а композит Mg с 10% смеси с нанесенным на ГПМ никелем на 70% – за 2 мин (рисунок 60). Такой эффект связан с покрытием частиц MgH_2 в процессе механохимической обработки углеродным слоем, который предотвращает агломерацию частиц Mg в процессе дегидрирования. Нанесение наноразмерных частиц Ni на поверхность ГПМ увеличивает скорость гидрирования Mg в составе композита в 2 раза по сравнению с добавкой ГПМ. Однако добавка к Mg смеси ГПМ+Ni не приводит к таким же высоким значениям скорости гидрирования Mg в композите с Ni/ГПМ. Можно утверждать о более высокой активности никелевого катализатора, закрепленного на поверхности ГПМ, и синергетическом эффекте Ni/ГПМ на процесс гидрирования Mg.

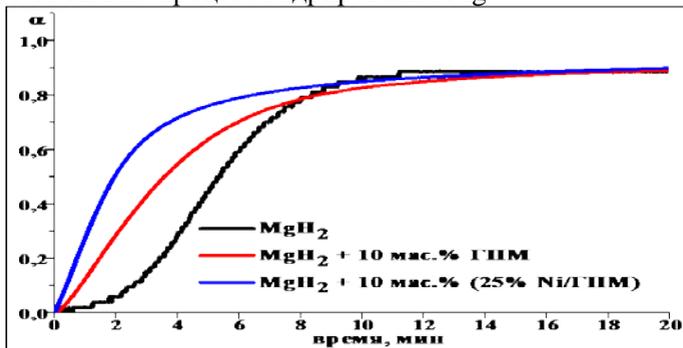


Рисунок 60 – Зависимость степени гидрирования Mg от времени при механохимической обработке в водороде Mg, композитов Mg с 10 мас. % ГПМ и Ni/ГПМ [30, 87, 130].

Для получения композитов использовали порошок Mg с размером частиц 0.5–1 мм и катализатор Ni/ГПМ с удельной площадью поверхности 600–650 м²/г с равномерно нанесенными на него наночастицами Ni. Композиты MgH₂ с 10 мас. % Ni-графенового катализатора приготовлены высокоэнергетическим помолом в шаровой мельнице в водородной среде [37, 87, 143, 144].

В композитах MgH₂ с 10 мас. % Ni/ГПМ присутствуют фазы α -MgH₂ и γ -MgH₂. Размер частиц MgH₂ в композитах MgH₂+ГПМ и MgH₂+Ni/ГПМ составляет от 0.5 до нескольких микрон и заметно не меняется в ходе циклов десорбции и сорбции водорода (рисунок 61).

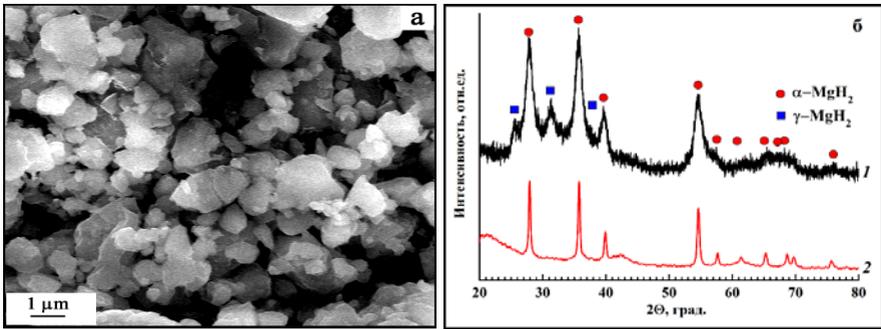


Рисунок 61 – Микрофотография СЭМ (а) и рентгенограммы (б) композитов, полученных в ходе синтеза (1) и после 10 циклов десорбции-сорбции водорода (2) [37].

Результаты многократного повторения циклов «гидрирование–дегидрирование» в системах Mg–H₂ и композит–водород представлены на рисунке 62. Оказалось, при повторении циклов Mg–H₂ ухудшается кинетика гидрирования по сравнению с первым гидрированием, что связано со спеканием частиц Mg при термическом разложении MgH₂. Введение в композиты ГПМ и Ni/ГПМ препятствует спеканию субмикронных частиц Mg в условиях термического разложения MgH₂ из-за покрытия частиц углеродным слоем (рисунок 63).

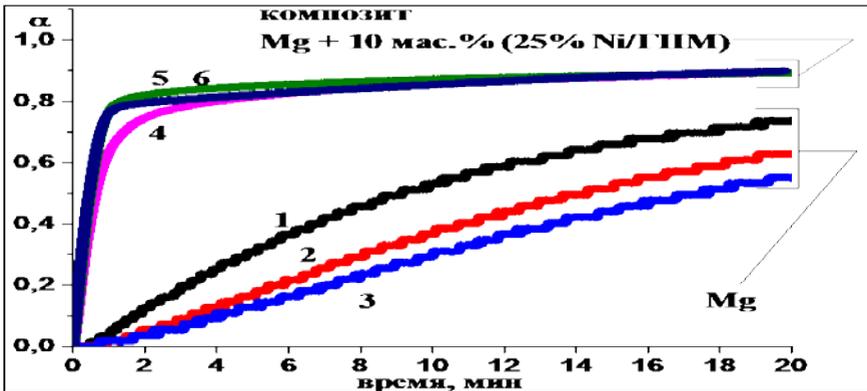


Рисунок 62 – Влияние числа циклов (в скобках) на гидрирование композита Mg + 10 мас.% Ni/ГПМ при 300°C и 10 атм: 1 – Mg (I), 2 – Mg (V), 3 – Mg (X), 4 – Mg+10 мас.% Ni/ГПМ (I), 5 – Mg+10 мас.% Ni/ГПМ (V), 6 – Mg+10 мас.% Ni/ГПМ (X) [87, 89].

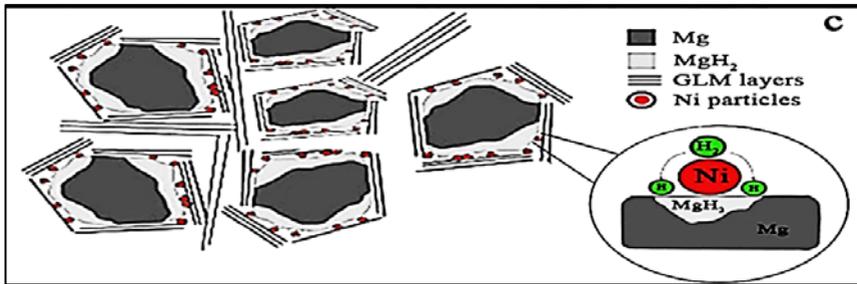


Рисунок 63 – Схематическое изображение покрытия частиц магния углеродным слоем [32, 89].

Кривые десорбции MgH_2 , а также кривые сорбции для Mg без добавок, хорошо аппроксимируются уравнением Авраами-Ерофеева:

$$\alpha = A (1 - \exp[-(kt)^n]), \quad (9)$$

где α – доля прореагировавшей фазы в момент времени t , A – асимптотическое значение α при $t \rightarrow \infty$, k – константа скорости, n – фактор Авраами. Значение n косвенно указывает на механизм реакции: диффузия при $n < 1$, зародышеобразование и рост при $n > 2.5$, при $1 \leq n \leq 2.5$ скорость суммарного процесса может лимитироваться как зародышеобразованием и ростом при фазовом переходе гидрид–металл, так и диффузией (смешанный механизм). Значение $n = 2.5$ для MgH_2 без добавок указывает, что дегидрирование идет по механизму зародышеобразования и роста. Композиты с добавками демонстрируют существенно более высокие скорости в начале дегидрирования: для композита с ГПМ $n = 1.25$ и для композита с Ni/ГПМ $n = 1$ реакция зародышеобразования имеет нулевой порядок и идет на границах зерен.

При дегидрировании MgH_2 без добавок частицы образующегося Mg спекаются, что существенно ухудшает кинетику поглощения H_2 при последующих циклах гидрирования: значение α падает до 0.75, а n увеличивается с 1.2 до 1.4. Скорость поглощения водорода Mg+Ni/ГПМ остается высокой в циклах повторного гидрирования из-за каталитического действия наночастиц Ni и покрытия частиц MgH_2 углеродным слоем, что предотвращает их агломерацию и спекание во время дегидрирования (рисунок 63). При этом α увеличивается до 0.92–0.95 и 80% гидрирование Mg достигается всего за 2–4 мин. В быстрой стадии значение $n = 1.3$, что свидетельствует о смешанном механизме: зародышеобразование, рост и диффузия. Медленная стадия демонстрирует увеличение n от 0.5 (диффузионный механизм) до 1.2 (смешанный механизм). Анализ кинетических кривых

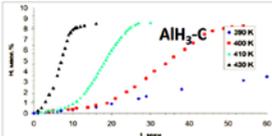
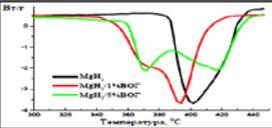
дегидрирования при температурах 320–340°C для композита MgH_2 с добавками Ni/ГПМ дает значение энергии активации дегидрирования $E_a = 76 \pm 3$ кДж/моль H_2 , что существенно меньше для дегидрирования чистого MgH_2 (160 кДж/моль H_2)⁴⁸. Величина $E_a = 124.2 \pm 0.7$ кДж/моль H_2 , рассчитанная с поправкой на движущую силу по давлению, хоть и выше, но ниже величины энергии активации разложения MgH_2 без катализатора. Расчетная константа скорости реакции дегидрирования возрастает в 1.4 раза для MgH_2 +ГПМ и в 2.3 раза для MgH_2 +Ni/ГПМ по сравнению с Mg без добавок. Константа скорости гидрирования для композита Mg+ГПМ в 15 раз, а для Mg+Ni/ГПМ в 37 раз выше, чем для чистого Mg. Добавки значительно уменьшают фактор Авраами, что указывает на ограничение областей зародышеобразования и вклад диффузии атомов H становится лимитирующей стадией.

Добавки Ni/ГПМ улучшают также циклическую стабильность, обеспечивая быстрое и практически полное повторное гидрирование без снижения водородоемкости композита. Высокая скорость и полнота гидрирования достигаются за счет синергетического эффекта: катализа кластерами Ni процесса гидрирования Mg, повышения теплопроводности композита с MgH_2 и предотвращения спекания наночастиц Mg из-за углеродного покрытия.

8. Водород-генерирующие материалы на основе AlH_3 и MgH_2

Проведен цикл исследований по разработке водород-генерирующих материалов и источников водорода термолитного и гидролитного типов [17, 18, 22, 23, 35, 36, 145–149] (таблицы 11, 12).

Таблица 11 – Водород-генерирующие материалы термолитного типа

Макет генератора	Принцип действия	Материал	Температура, °C	Количество H_2 , мас. %
	<p>Термическое разложение гидридов и их композитов:</p> $MH_x \rightarrow M + xH_2$  	<p>Гидриды металлов, композиты:</p> <p>AlH_3</p> <p>MgH_2</p> <p>$LiBH_4$</p> <p>$NaBH_4 \cdot 2H_2O$</p> <p>NH_3BH_3</p>	<p>100 - 200</p> <p>300 - 350</p> <p>250 - 300</p> <p>100 - 150</p> <p>100 - 400</p>	<p>10</p> <p>7.5</p> <p>12.5</p> <p>9.5</p> <p>18</p>

Для создания прототипов генераторов водорода термолизного типа основное внимание было уделено композитам AlH_3 и MgH_2 , которые безопасны с экологической точки зрения.

По количеству водорода наибольший интерес вызывает гидрид AlH_3 ^{62–65}. Процесс его разложения идет в одну стадию: $\text{AlH}_3 = \text{Al} + 3/2 \text{H}_2$. Путем добавок соединений титана можно уменьшить температуру разложения AlH_3 , а добавка углеродных материалов (графита, нановолокон) позволяет не только снизить температуру, но и регулировать скорость выделения водорода (рисунок 64) [145]. Последний эффект связан с приданием композиту теплопроводящих свойств, поскольку чистый AlH_3 является ковалентным соединением и плохо проводит тепло.

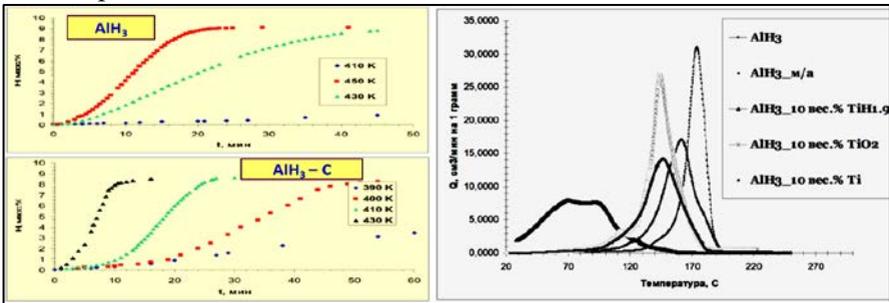


Рисунок 64 – Зависимости количества выделяющегося водорода при термолизе AlH_3 и композитов на его основе.

Обобщенные результаты исследований термического разложения гидрида алюминия и его композитов показаны на рисунке 65. Там же представлены микрофотографии порошков AlH_3 до и после механохимической обработки, влияние измельчения и добавок на температуру разложения и энергию активации [17]. Преимуществами композитов гидрида алюминия являются высокое объемное и весовое содержание водорода, низкая энтальпия разложения и возможность

⁶² Double-bridge bonding of aluminium and hydrogen in the crystal structure of $\gamma\text{-AlH}_3$. / Yartys V.A., Denys R.V., Maehlen J.P., Frommen C., Bulychev B.M., et al. // Inorganic Chemistry. 2007. V. 46, No. 4. P. 1051–1055.

⁶³ The P, T-state diagram and solid phase synthesis of aluminium hydride. / Kononov S.K., Bulychev B.M. // Inorganic Chemistry. 1995. V. 34, No. 1. C. 172–175.

⁶⁴ «Прямой» синтез несольватированного гидрида алюминия с участием кислот Льюиса и Бренстеда. / Булычев Б.М., Вербецкий В.Н., Стороженко П.А. // Журнал неорганической химии. 2008. Т. 53, № 7. С. 1081–1086.

⁶⁵ «Одностадийный» синтез несольватированного гидрида алюминия. / Булычев Б.М., Стороженко П.А., Фокин В.Н. // Известия АН. Серия Хим. 2009. № 9. С. 1760–1766.

регулирования скорости выделения водорода. Главный недостаток – сложность получения гидрида в больших масштабах: метод получения из LiH и AlCl₃ в эфире энергозатратен, а прямое гидрирование требует сверхвысоких давлений [17].

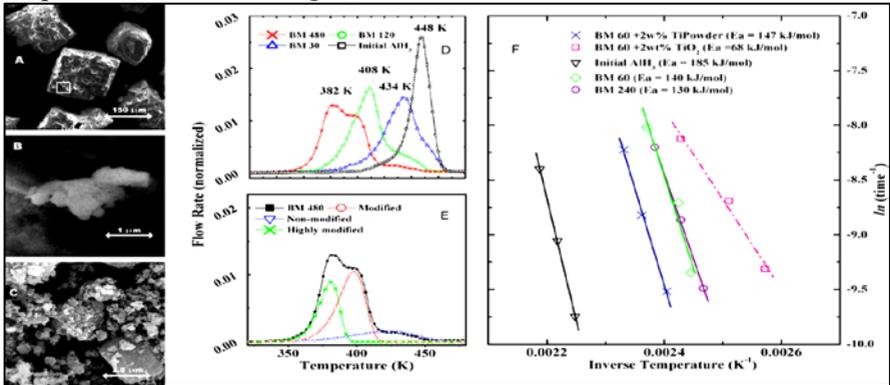


Рисунок 65 – Микрофотографии AlH₃ после частичной десорбции, влияние измельчения и добавок на температуру разложения и энергию активации [17].

В качестве водород-генерирующего материала термолитного типа также перспективны MgH₂ и его композиты [22] из-за низкой себестоимости и возможности прямого синтеза из коммерческих порошков Mg и водорода. Основными недостатками являются высокая температура разложения MgH₂ и возможность спекания образующихся высокодисперсных порошков Mg. За счет формирования композитов MgH₂ с Ni-графеновыми добавками удастся улучшить кинетику гидрирования, устранить спекание, придать теплопроводность, но проблема высокой температуры и большого теплового эффекта реакции дегидрирования остается нерешенной [37, 86, 87, 89, 130].

В таблице 12 представлены характеристики изученных водород-генерирующих материалов гидролизного типа. Как и в случае водород-генерирующих материалов термолитного типа, нами больше внимания уделено экологически безопасным материалам.

Реакцией с водой металлических порошков магния, алюминия и их сплавов можно получать водород, но из-за плохой растворимости образующихся гидроксидов в воде требуется большой избыток воды, что снижает удельное количество выделяющегося водорода из генератора. Для увеличения растворимости гидроксидов предложено [35, 36, 146–149] изменять pH среды путем добавок щелочей, кислот,

или солей. Многие авторы⁶⁶ [17] для улучшения скорости и полноты окисления алюминия предлагают использовать добавки жидких сплавов галлия, позволяющие разрушать слои оксида и гидроксида.

Таблица 12 – Водород-генерирующие материалы гидролизного типа

Макет генератора	Принцип действия	Материал	Температура, °С	Количество H ₂ , мас. %
	<p>Гидролиз металлов, сплавов, гидридов и композитов:</p> $M+xH_2O \rightarrow M(OH)_x+0.5xH_2$ $MH_x+xH_2O \rightarrow M(OH)_x+xH_2$	Металлы, сплавы, гидриды:		
		Mg	0 - 50	3-5
		Al	0 - 80	4-6
		MgH ₂	0 - 80	5-6
		NaBH ₄	0 - 80	7-9
NaBH ₄ +NaSi	0 - 60	7-9		

Для уменьшения влияния затормаживающего реакции гидролиза Mg(OH)₂ можно добавлять растворы серной или лимонной кислот (рисунок 66).

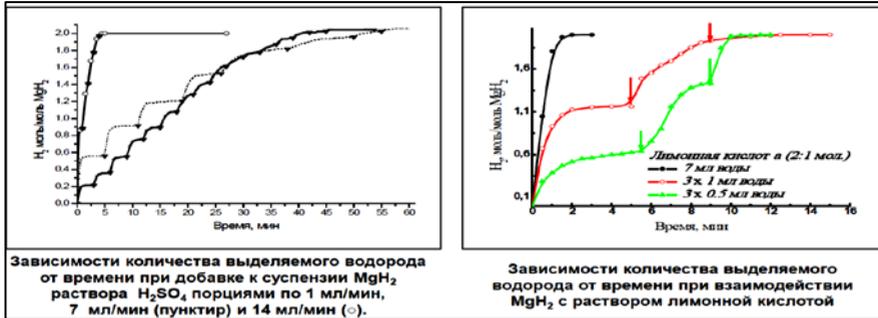


Рисунок 66 – Кривые выделения водорода при взаимодействии MgH₂ с водными растворами кислот [146].

Для обеспечения высокой скорости взаимодействия гидридов с водой важна высокая дисперсность, для чего использованы методы измельчения в шаровых мельницах разных типов (для оценки меры измельчения в разных мельницах рассчитаны дозы воздействия) [141, 142]. Для сохранения высокодисперсного состояния предложено

⁶⁶ Mechanochemical activation of aluminum with gallams for hydrogen evolution from water. / Ilyukhina A.V., Kravchenko O.V., Bulychev B.M., Shkolnikov E.I. // Int. J. Hydrogen Energy. 2010. V. 35, No. 5. P. 1905–1910.

покрывать гидрид углеродными слоями механохимической обработкой его с добавками различных типов углеродных материалов (графит, пенографит, нанотрубки, графеноподобный материал).

Механическая активация MgH_2 в 10–15 раз увеличивает количество водорода, выделяемого в единицу времени в реакции взаимодействия с водой. Добавка графита при механической активации приводит к ускорению реакции гидролиза из-за подавления процесса агломерации частиц гидрида и предотвращения образования сплошного слоя гидроксида $Mg(OH)_2$ (рисунок 67).

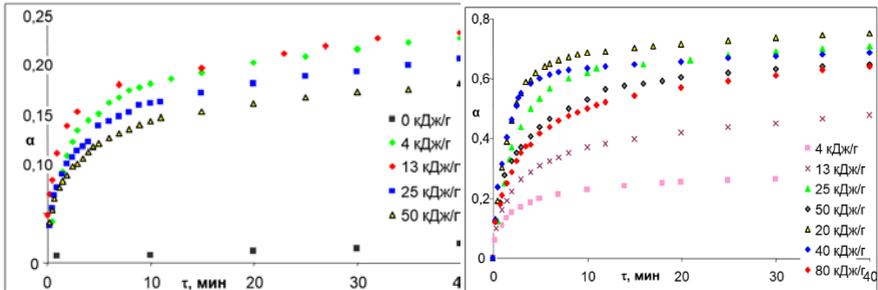


Рисунок 67 – Зависимости степени превращения α от времени в реакции гидролиза исходного и механоактивированных MgH_2 (слева) и композитов $MgH_2 + 10\%$ графита (справа, в вставках указана доза воздействия) [141, 142].

При взаимодействии механохимически сформированных композитов MgH_2 с ГПМ и Ni/ГПМ с водой и раствором лимонной кислоты даже небольшая добавка лимонной кислоты (существенно меньшая от стехиометрического количества для реакции с MgH_2) резко увеличивает скорость выделения водорода (рисунок 68). Это обусловлено образованием кислого буферного раствора с цитратом магния, достаточного для препятствия образованию слоя $Mg(OH)_2$.

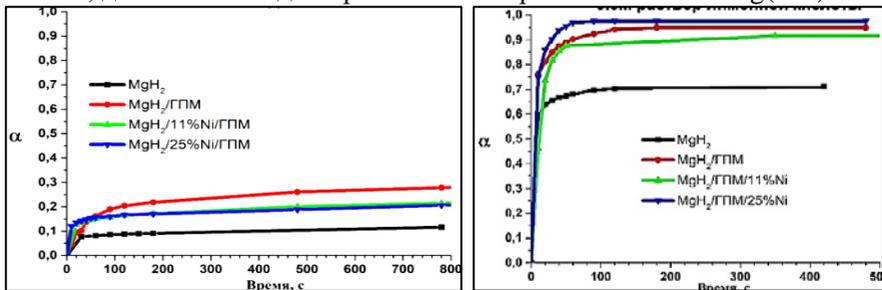


Рисунок 68 – Зависимости степени превращения от времени при реакции MgH_2 и его композитов с водой (слева) и раствором лимонной кислоты (справа) [36].

Оказалось, что для генерации водорода наиболее перспективно использование лимонной кислоты, поскольку магний и лимонная кислота экологичны, доступны и имеют низкую стоимость; цитрат магния хорошо растворяется в воде; буферный раствор лимонная кислота – цитрат магния имеет pH 3–5, что подавляет осаждение слоя $Mg(OH)_2$ на поверхности MgH_2 ; лимонная кислота создает менее агрессивную среду и не уносится с выделяющимся H_2 ; а процессом генерации водорода можно управлять соотношением кислота/ MgH_2 .

Разработаны и запатентованы водород-генерирующие композиты состава 95% MgH_2 +5%Ni/ГПМ, позволяющие получать водород до 14% от массы композита при взаимодействии с раствором лимонной кислоты. Установлено, что высокая скорость и полнота реакции достигаются за счет наноразмерности MgH_2 в композите и образования необходимой для растворения $Mg(OH)_2$ среды [144].

9. Металлогидридные устройства для различных применений

9.1. Аккумуляторы водорода многократного действия

Для относительно небольших объемов хранения водорода перспективны металлогидридные системы, которые при температуре окружающей среды способны поглощать и выделять водород. Такие системы характеризуются высокой плотностью хранения, умеренными диапазонами рабочих давлений водорода (от 1 до 100 атм в зависимости от состава материала) и безопасностью. Невысокие энергозатраты на металлогидридное хранение (около 10% от теплоты, получаемой при окислении водорода) и возможность использования тепла, выделяющегося при работе компонентов интегрированных систем (электролизер и топливный элемент), являются преимуществами таких систем. Кроме того, имеется возможность сочетания хранения, компримирования и очистки водорода в едином устройстве.

На основе разработанных металлогидридных и композитных водород-аккумулирующих материалов созданы различные типы аккумуляторов водорода многократного действия (рисунок 69). При их конструировании учтены расчеты реакторов и теплообменных процессов [150–152].



Рисунок 69 – Разработанные различные типы аккумуляторов водорода многократного действия [20–22].

Характеристики некоторых изготовленных аккумуляторов водорода приведены на рисунке 70. Выбор составов металлогидридных материалов обусловлен требованиями конкретных приложений. Так, для использования в качестве лабораторных систем хранения водорода и как источник водорода нужны водород-аккумулирующие материалы, которые в течение 10–15 минут можно заправить газообразным водородом из баллона высокого давления и которые без дополнительного нагрева выделяют водород с нужной скоростью. Для обеспечения питанием водородных топливных элементов нужно подобрать составы водород-аккумулирующих материалов в соответствии с предъявляемыми требованиями, представленными в таблице 13.

Таблица 13 – Требования к металлогидридным аккумуляторам для топливных элементов [45]

Мощность ТЭ, Вт	Рабочая температура, °С	Давление H ₂ , атм	Поток H ₂ , л/мин	Количество H ₂ , л
2	10-40	1.0-1.5	0.1-0.2	4-8
100	0-50	1-2	1-2	200-300
500	0-50	2-5	4-8	600-1000
5000	0-80	5-10	40-80	6000-9000
компактность, безопасность, отсутствие систем нагрева и охлаждения				

Для улучшения кинетики поглощения и выделения водорода металлгидридными аккумуляторами предложены 3 подхода, позволяющие ускорить теплообменные процессы:

- использование композитов из металлгидридных порошков, покрытых теплопроводящими металл-графеновыми катализаторами;
- применение оригинальных конструкционных решений контейнера: засыпка порошков в теплопроводящие ячейки, в пустоты пеномеди или пеноалюминия, создание однородных смесей с теплопроводящими добавками и т.д. [153–155];
- создание модульных систем хранения связанного водорода, которые легче нагревать и охлаждать как через внешние, так и внутренние теплообменники.

В ходе испытаний изготовленных различных типов аккумуляторов водорода многократного действия установлено, что преимуществами таких систем хранения водорода являются: высокое объемное содержание водорода, дополнительная очистка водорода, возможность заправки электролизным водородом, многократность использования, регулируемость технико-эксплуатационных характеристик, компактность, безопасность. Их можно использовать: для хранения, очистки и транспортировки водорода; для выравнивания давления в водородных линиях; для гидрирования и восстановления различных соединений; для гидридного диспергирования сплавов; для обеспечения питанием топливных элементов; для водородного аккумулялирования энергии и т.д.

9.2. Высокотемпературные аккумуляторы водорода со сплавами магния

На основе разработанного композита, состоящего из 90% сплава магния тройной эвтектики ($72\%Mg+20\%Ni+8\%Mm$) и 10% интерметаллида $La_{0.67}Mm_{0.33}Ni_5$, изготовлен высокотемпературный аккумулятор водорода. Особенности этой разработки – использование электрического нагревателя и ребристой конструкции для быстрого нагревания системы.

Основные характеристики изготовленного высокотемпературного аккумулятора водорода многократного действия: поглощение водорода – при 10 атм и $250^{\circ}C$, выделение водорода – при 0–2 атм и $350^{\circ}C$, масса композита – 500 г, обратимая емкость – 200 л. Характеристики разработки обобщены на рисунке 71.



Рисунок 71 – Высокотемпературный аккумулятор водорода на основе сплавов магния.

9.3. Химический генератор-компрессор водорода на основе MgH_2

Изготовлен прототип генератора водорода высокого давления, работа которого основана на реакции композита MgH_2 /ГПМ с раствором лимонной кислоты в замкнутом объеме (рисунок 72) [35, 36].

Генерирование водорода осуществляют в реакторе, в котором происходит взаимодействие водород-генерирующего композитного материала MgH_2 +ГПМ с раствором лимонной кислоты. Выделяющийся водород наполняет газовый резервуар, подсоединенный к газораспределительной системе водородного генератора-компрессора через запорный вентиль. В качестве реактора и резервуара используются композитные газовые баллоны, материал которых инертен к реагентам и продуктам реакции.

Для демонстрации работы разработанного генератора-компрессора водорода были проведены испытания по заполнению водородом композитного баллона объемом 2 л до давления 100 атм. В реактор емкостью 1 л помещалась навеска MgH_2 +ГПМ массой 148 г, а в резервуар – 1.6 л раствора лимонной кислоты концентрацией 4 моль/л. После начала взаимодействия баллон постепенно заполнялся водородом до давления 100 атм за 30 мин. Скорость заполнения регулируется контролируемой подачей лимонной кислоты.

Для компримирования электролизного водорода от давления 3 до 150 атм при возможности нагрева до 150°C было решено использовать двухступенчатую схему, где для I ступени компрессора оптимальным является сплав LaNi_5 , для II ступени – сплав $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Ni}_5$.

Разработаны, изготовлены и испытаны 2 типа металлгидридных компрессоров ТСК1–3,5/150 (рисунок 73) и ТСК2–3,5/150 (рисунок 74). Оба компрессора предназначены для компримирования электролизного водорода от 3–5 до 150 атм. В первом типе использован в качестве теплоносителя для нагрева водяной пар при температуре 140–150°C, а для охлаждения – вода при температуре 15–20°C. Во втором типе нагрев и охлаждение металлгидридных модулей осуществляются с использованием жидкого теплоносителя Marlotherm N (Sasol). Основным элементом компрессоров является металлгидридный модуль, состоящий из трубок с металлгидридом, соединенных в общий коллектор и установленных в корпус теплообменника.



Рисунок 73 – Фотография и характеристики компрессора ТСК1–3,5/150 [159].



Рисунок 74 – Фотография и характеристики компрессора ТСК2–3,5/150 [159].

В АО «СКТБЭ» создана опытно-экспериментальная линия производства водорода чистотой 99.9999 % с компримированием

электролизного водорода от 3–5 до 150 атм с помощью компрессора ТСК2-3,5/150 (рисунок 75).



Рисунок 75 – Опытно-экспериментальная линия производства водорода в АО «СКТБЭ» [28, 159–161].

В результате проведенных работ установлено, что преимуществами металлгидридных компрессоров являются отсутствие шума и вибрации, простота и надежность конструкции, масштабируемость, высокая чистота выделяемого водорода, компактность и безопасность, а недостатками – высокая себестоимость опытных партий.

9.5. Металлогидридный накопитель-компрессор водорода

Высокотемпературные электролизные генераторы водорода на основе оксидов металлов выделяют водород под давлением 1 атм, а поршневые компрессоры водорода способны сжимать водород только при избыточном давлении. В связи с этим была поставлена задача разработать устройство, способное поглощать водород при давлении ниже 1 атм и компримировать его до давления 4–8 атм (рисунок 76) [38, 164].

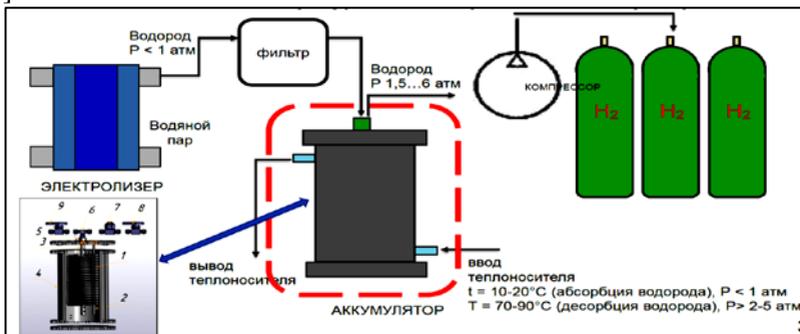


Рисунок 76 – Схема устройства для получения водорода с использованием металлгидридного накопителя-компрессора.

Для создания такой системы разработан композитный водород-аккумулирующий материал, который способен быстро поглощать водород из высокотемпературного электролизера под давлением 0.5–1 атм при температуре ниже 25°C и выделять его под давлением 1.5–6 атм при нагревании до 100°C. Характеристики водород-аккумулирующего композита $\text{LaNi}_{4.45}\text{Al}_{0.55} + \text{Ni/ГПМ}$ приведены на рисунке 77.

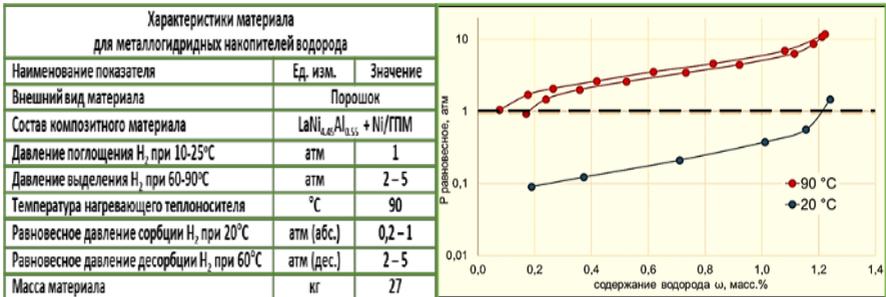


Рисунок 77 – Состав и характеристики разработанного композита.

Разработана конструкция металлгидридного устройства, накапливающего водород под давлением ниже 0.5–1 атм при охлаждении водой и компримирующего его до 4–8 атм при нагревании горячей водой. Изготовленный металлгидридный накопитель-компрессор водорода представлен на рисунке 78. Порошок водород-аккумулирующего композитного материала состоит из 8.5 кг сплава $\text{LaNi}_{4.45}\text{Al}_{0.55}$ и 100 г Ni-графенового катализатора. Охлаждение металлгидридного материала в ходе сорбции им водорода низкого давления осуществляют путем циркуляции холодной воды ($T = 15–20^\circ\text{C}$) через змеевик (1) и рубашку охлаждения (4), нагрев металлгидридного материала для выделения и компримирования водорода до 4–8 атм производят горячей водой.

Особенностью разработанного реактора является сбалансированный теплообмен металлгидридной засыпки с циркулирующим теплоносителем. В результате абсорбция водорода низкого давления (до $1.2 \text{ нм}^3 \text{ H}_2$) протекает с почти постоянной скоростью на протяжении двух часов, что хорошо согласуется с выходной производительностью водорода ($\sim 0.5 \text{ нм}^3 \text{ H}_2/\text{ч}$) высокотемпературного электролизера.

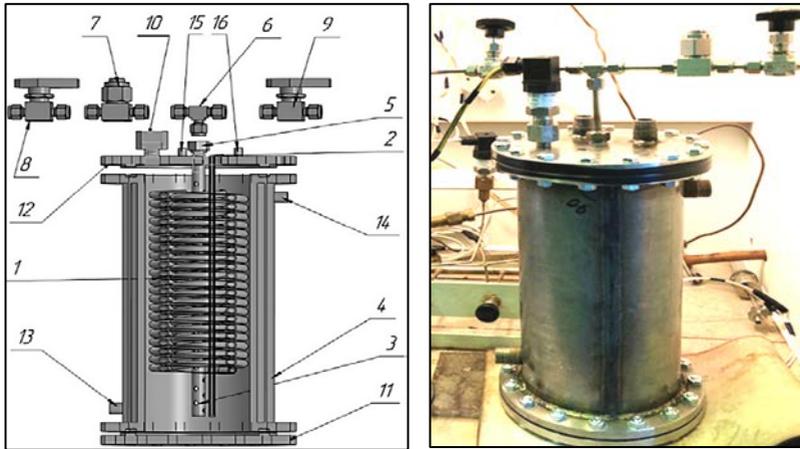


Рисунок 78 – Схема (слева) и фотография (справа) металлгидридного накопителя-компрессора водорода [164].

9.6. Водородная система резервного электропитания с металлгидридной системой хранения водорода

На основе разработанных нами водород-аккумулирующих материалов и металлгидридных аккумуляторов водорода совместно с ГК «ИнЭнерджи» создана водородная система резервного электропитания, состоящая из блока топливных элементов и металлгидридной системы хранения водорода (рисунок 79). Принцип действия системы: при поступлении водорода из металлгидридного аккумулятора в блок топливных элементов вырабатывается электроэнергия.

Такие системы представляют интерес в электроэнергетике как резервное электропитание вместо дизельных генераторов и электрохимических батарей, в телекоммуникации для повышения надежности электропитания оборудования, в электротехнике для бесперебойного питания ключевых узлов корпоративной сети и критических объектов [165].

Водород для заправки металлгидрида может браться из баллонов высокого давления, из электролизного генератора, из конвертора природного газа, из химического генератора.

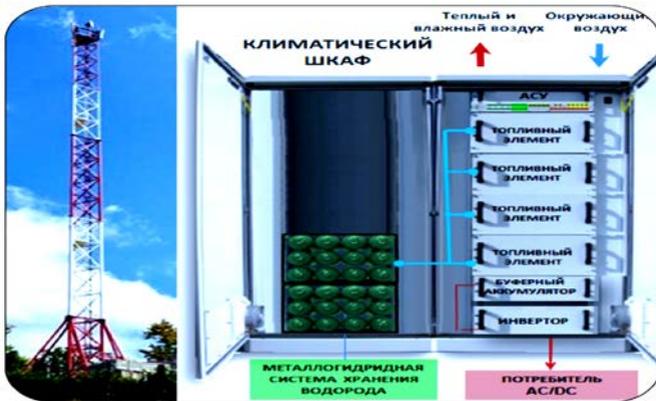


Рисунок 79 – Водородная система резервного электропитания с металлогидридной системой хранения и области применения.

9.7. Водородная система аккумулирования энергии

Энергетические системы с возобновляемыми источниками энергии (ВИЭ) не обеспечивают гарантированное энергоснабжение потребителей, поскольку для них характерна неравномерная и нерегулярная выработка энергии. Для решения проблемы аккумулирования электроэнергии можно использовать водород в качестве энергосителя. В таких системах избыточная электроэнергия, вырабатываемая ВИЭ, используется для производства водорода электролизом воды, который обратимо хранится в металлогидридном аккумуляторе и окислением в топливном элементе вырабатывает электроэнергию в период дефицита. Такой же подход может использоваться в автономных источниках резервного электропитания и на водородных заправочных станциях.

Разработанная нами совместно с ГК «Инэнерджи» водородная система аккумулирования энергии (рисунок 80) состоит из солнечных фотоэлектрических панелей, электролизного генератора водорода, металлогидридной системы хранения водорода и батареи твердополимерэлектролитных топливных элементов. В качестве металлогидридного материала для аккумулятора водорода использован композит $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Ni}_5$ с Ni/ГПМ, имеющий равновесное давление водорода ниже давления водорода на выходе из электролизера (10 атм), но выше давления подачи водорода на батарею топливных элементов (4 атм); снижение давления до этого уровня обеспечивается редуктором [89].



Рисунок 80 – Водородная система аккумулирования энергии: 1 – солнечные панели, 2 – контроллер, 3 – инвертор, 4 – батареи, 5 – генератор водорода, 6 – металлгидридный аккумулятор водорода, 7 – топливный элемент [89].

Система также включает следующие электрические и электронные компоненты:

- гибридный инвертор, обеспечивающий преобразование постоянного тока напряжением до 48 В от солнечной панели либо батареи топливных элементов в переменный ток напряжением 220 В при потребляемой мощности до 1 кВт;
- преобразователь постоянного тока от батареи топливных элементов на стандартное напряжение 48 В;
- вспомогательная аккумуляторная батарея для старта системы и сглаживания пиковых нагрузок в сети потребителя.

Вспомогательными элементами системы являются система подготовки воды, подаваемой для электролиза, водородные трубопроводы повышенного и низкого давления, трубопроводы отвода генерируемого электролизером кислорода, подачи воздуха в батарею топливных элементов, а также отвода воды из последних.

В разработанном металлгидридном аккумуляторе интерметаллид $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_5$ при комнатной температуре поглощает электролизный водород под давлением 6–10 атм и выделяет водород под давлением 2–4 атм.

Испытания показали, что преимуществами системы являются автономность, масштабируемость, экологичность, компактность, а основным недостатком – высокая стоимость. Однако такая система очень полезна для демонстрации концепции водородной энергетики и активно используется нами для обучения студентов и аспирантов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. На основании результатов комплексных физико-химических исследований гидридов металлов, интерметаллидов и сплавов и их композитов с углеродными наноматериалами разработаны подходы к созданию новых водород-аккумулирующих и водород-генерирующих материалов:

- структурная модификация сплавов путем изоморфного легирования,
- поверхностная модификация порошков с катализаторами гидрирования,
- механохимическое воздействие в водороде, в т.ч. механосинтез интерметаллидов и гидридов,
- формирование композитов с каталитическими и теплопроводящими добавками.

2. Установлены физико-химические закономерности процессов, протекающих в системах интерметаллид–водород, сплав–водород и магний–водород, позволяющие:

- влиять на лимитирующие стадии путем добавления катализаторов,
- регулировать давление гидридообразования путем изоморфного замещения компонентов,
- изменять кинетические и термодинамические параметры и структуру гидридов путем легирования,
- уменьшать гистерезис и деградацию путем механохимического воздействия в водороде,
- повышать циклическую стабильность путем уменьшения температуры и давления.

3. На основе установленных закономерностей «состав – структура – свойство» определены оптимальные условия наноструктурирования магниевых сплавов путем:

- равноуглового прессования,
- механохимического синтеза в водородной среде,
- сверхбыстрого охлаждения расплавов.

4. Установлены связи реакционной способности интерметаллидов и сплавов с их строением и условиями обратимого гидрирования и определены составы с наилучшими водород-аккумулирующими характеристиками:

- интерметаллиды $\text{La}_{1-x}(\text{Mm}, \text{Ce})_x\text{Ni}_{5-x}(\text{Al}, \text{Co}, \text{Cu})_x$ и $\text{TiFe}(\text{Mm}, \text{Mn})$ водородоемкостью 1.5-1.8% для низкотемпературных аккумуляторов водорода,

- наноструктурированные сплавы $72\text{Mg}+8\text{La}/\text{Mm}+20\text{Ni}$ и $\text{La}/\text{MmMg}_{11}\text{Ni}$ водородоемкостью 5-6% для высокотемпературного хранения водорода.

5. Установлены оптимальные методики и технологии синтеза разных типов углеродных наноматериалов (фуллеренов, нанотрубок, нановолокон и графеноподобных структур) и определены перспективы их использования как:

- носителей металлических катализаторов гидрирования (Pd, Pt, Ni, Fe)
- теплопроводящих добавок к металлгидридам (ГПМ, УНВ, УНТ).

6. Разработаны и запатентованы катализаторы гидрирования интерметаллидов, сплавов и магния:

- Pd/ГПМ, Pt/ГПМ и Ni/ГПМ,
- Ni/УНВ/ГПМ.

7. Созданы и запатентованы:

- композитные водород-аккумулирующие металлгидридные материалы с катализаторами Ni/ГПМ,
- устройства для их формирования.

8. Разработаны физико-химические подходы к технологии:

- металлгидридного хранения и компримирования водорода,
- водородного аккумулирования энергии.

9. Изготовлены прототипы устройств на основе разработанных материалов:

- аккумуляторы водорода емкостью от 1л до 20 м^3 , работающие в диапазоне температур от -50 до 100°C и давлений до 100 атм,
- аккумуляторы водорода емкостью от 200-300 л, работающие в диапазоне температур от 250 до 350°C и давлений до 10 атм,
- химические генераторы-компрессоры водорода до давления 100 атм,
- термосорбционные металлгидридные компрессоры водорода, повышающие давление водорода от 3-5 атм до 160 атм,
- водородные системы резервного электропитания с металлгидридным хранением 20 м^3 водорода,
- водородные системы аккумулирования электроэнергии солнечных генераторов с металлгидридным аккумулятором 10 м^3 водорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Материалы диссертации вносят:

- научный вклад в область современной физической химии водород-аккумулирующих материалов, гидридов металлов и интерметаллических соединений, углеродных наноматериалов, металлгидрид–углеродных композиционных материалов;

- практический вклад в область металлгидридных технологий хранения, компримирования и генерации водорода и водородных систем резервного электропитания и аккумулирования электроэнергии;

- соответствуют Паспорту научной специальности 1.4.4. «Физическая химия (химические науки)» по направлениям исследований: п.9. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции, п.12. Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов.

- соответствуют Паспорту научной специальности 1.4.15. «Химия твердого тела (химические науки)» по направлениям исследований: п.1. Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов, п.7. Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов, п.8. Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов.

Теоретическая значимость и новизна научной работы заключаются в более глубоком понимании и установлении закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов, связи реакционной способности с их строением и условиями протекания реакций в системах интерметаллид–водород (фазовые переходы, структуры металлических и гидридных фаз, роль примесей в сплаве и в водороде, явления деградации водород-аккумулирующих характеристик, высокоэффективные катализаторы гидрирования), в разработке физико-химических основ синтеза высокоэффективных водород-аккумулирующих и водород-генерирующих композитных материалов и технологии металлгидридных аккумуляторов и компрессоров водорода многократного действия. Достоверность и новизна научных

результатов подтверждаются публикациями в высокорейтинговых научных журналах, их цитируемостью и индексом Хирша (на 15.08.2024 г. в базе РИНЦ – 400/5190/34, Scopus – 190/2900/29), а также приглашенными докладами на конференциях и наградами за научные достижения. За последние 10 лет опубликована 61 статья в журналах из списка ВАК категорий К1 (49) и К2 (12). Полученные научные результаты являются физико-химической основой создания эффективных водород-аккумулирующих материалов нового поколения.

Практическая значимость и новизна прикладной работы заключаются в разработке и изготовлении различных устройств для водородных и металлгидридных технологий: металлгидридных аккумуляторов водорода многократного действия, термосорбционных и химических компрессоров водорода, водородных систем резервного электропитания и аккумуляирования электроэнергии. Технические решения защищены 20 патентами РФ (за последние 10 лет – 11), отмечены золотыми и серебряными медалями международных салонов. Разработанные физико-химические подходы к металлгидридной технологии хранения и компримирования водорода могут быть широко использованы для развития «безуглеродных» технологий с использованием водорода.

Учебно-образовательная значимость и новизна работы заключаются в использовании результатов работы при разработке и реализации программ подготовки студентов и аспирантов: «Водородные и металлгидридные энерготехнологии» (аспирантура ФИЦ ПХФ И МХ РАН), «Материалы для водородной энергетики» (магистратура ФФФХИ МГУ им. М.В. Ломоносова и МФТИ), «Системы хранения и способы получения водорода. Водородное материаловедение» (магистратура ФФ ВШЭ и ВятГУ). Опыт преподавания таких дисциплин обобщен в опубликованном Учебном пособии (Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В. «Водородные и металлгидридные энерготехнологии». Черноголовка: ФИЦ ПХФ И МХ РАН, 2024, 250 с.) Разработанные программы и учебное пособие полезны для подготовки кадров в области водородных технологий и материаловедения, необходимых для развития «безуглеродных» технологий будущего.

СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В. Водородная энергетика: прошлое, настоящее, виды на будущее. // Российский химический журнал. 2006. Т. L, № 6. С. 5–18 [Tarasov B.P., Lototskii M.V. Hydrogen energetics: Past, present, prospects. // Russian Journal of General Chemistry. 2007. V. 77, No. 4. P. 660–675. <https://doi.org/10.1134/S1070363207040299>].

2. Клямкин С.Н., Тарасов Б.П. Водородная энергетика: достижения и проблемы (с. 148–158). // В сб. «Возобновляемые источники энергии: Лекции ведущих специалистов», вып. 5, под общей редакцией А.А. Соловьева, С.В. Киселевой. – М.: Издательство ЧеРо, 2008. – 178 с. ISBN 978-5-88-711-322-7 (Лекции ведущих специалистов, прочитанные на VI Всероссийской научной молодежной школе «Возобновляемые источники энергии», 25–27 ноября 2008 г., Москва).

3. Tarasov B.P., Lototsky M.V. Hydrogen and metal hydride energy technologies: Current state and problems of commercialization. // High Energy Chemistry. 2023. V. 57, Suppl. 2. P. S355–S365. DOI: 10.1134/s0018143923080222.

4. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В. Водородные и металлгидридные энерготехнологии: современное состояние и проблемы коммерциализации (глава 1, с. 5–30). // Органические и гибридные наноматериалы: получение, исследование, применение: монография / под ред. В.Ф. Разумова, М.В. Ключева. – Иваново: Иван. гос. ун-т, 2023. – 404 с. ISBN 978-5-7807-1432-3.

5. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В., Яртусь В.А. Проблема хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумуляции водорода. // Российский химический журнал. 2006. Т. L, № 6. С. 34–48 [Tarasov B.P., Lototskii M.V., Yartys' V.A. Problem of hydrogen storage and prospective uses of hydrides for hydrogen accumulation. // Russian Journal of General Chemistry. 2007. V. 77, No. 4. P. 694–711. <https://doi.org/10.1134/S1070363207040329>].

6. Тарасов Б.П. Хранение водорода: способы, материалы и устройства (глава 1 в коллективной монографии, с. 6–83). // В кн. «Наноструктурированные материалы для запасаания и преобразования энергии» (под редакцией В.Ф. Разумова и М.В. Ключева). – Иваново: Иван. гос. ун-т, 2009. – 451 с. ISBN 978-5-7807-0762-2

7. Тарасов Б.П., Гольдшлегер Н.Ф., Моравский А.П. Водородсодержащие соединения углеродных наноструктур: синтез и свойства. // Успехи химии. 2001. Т. 70, № 2. С. 149–166 [Tarasov B.P., Goldshleger N.F., Moravsky A.P. Hydrogen-containing carbon nanostructures: synthesis and properties. // Russian Chem. Reviews. 2001. V. 70, No. 2. P. 131–146. <https://doi.org/10.1070/RC2001v070n02ABEH000621>].

8. Tarasov B.P., Muradyan V.E., Shul'ga Y.M., Krinichnaya E.P., Kuyunko N.S., Efimov O.N., Obratsova E.D., Schur D.V., Maehlen J.P., Yartys V.A., Lai

H.-J. Synthesis of carbon nanostructures by arc evaporation of graphite rods with Co-Ni and YNi₂ catalysts. // Carbon. 2003. V. 41, No. 7. P. 1357–1364. DOI: 10.1016/S0008-6223(03)00060-5

9. Tarasov B.P., Maehlen J.P., Lototsky M.V., Muradyan V.E., Yartys V.A. Hydrogen sorption properties of arc generated single-wall carbon nanotubes. // Journal of Alloys and Compounds. 2003. V. 356–357. P. 510–514. DOI: 10.1016/S0925-8388(03)00143-9

10. Schur D.V., Tarasov B.P., Shul'ga Y.M., Zaginaichenko S.Y., Matysina Z.A., Pomytkin A.P. Hydrogen in fullerenes. // Carbon. 2003. V. 41, No. 7. P. 1331–1342. DOI: 10.1016/S0008-6223(03)00057-5

11. Shul'ga Yu.M., Tarasov B.P., Fokin V.N., Martynenko V.M., Schur D.V., Volkov G.A., Rubtsov V.I., Krasochka G.A., Chapusheva N.V., Shevchenko V.V. Deuterofullerenes. // Carbon. 2003. V. 41, No. 7. P. 1365–1368. DOI: 10.1016/S0008-6223(03)00062-9

12. Арбузов А.А., Тарасов Б.П. Графен и композиционные материалы на его основе (глава 1, с. 5–36). // Органические и гибридные наноматериалы: получение и перспективы применения: монография / под ред. В.Ф. Разумова, М.В. Ключева. – Иваново: Иван. гос. ун-т, 2017. – 516 с. ISBN 978-5-7807-1226-8.

13. Трефилов В.И., Щур Д.В., Тарасов Б.П., Шульга Ю.М., Черногоренко А.В., Пишук В.К., Загинайченко С.Ю. Фуллерены – основа материалов будущего. – Киев: ИПМ НАНУ и ИПХФ РАН (Издательство АДЕФ-Украина). – 2001. – 148 с.

14. Арбузов А.А., Тарасов Б.П. Графен: строение, свойства, методы получения, композиты на его основе (глава 2, с. 51–70). // Органические и гибридные наноматериалы: получение и перспективы применения: монография / под ред. В.Ф. Разумова, М.В. Ключева. – Иваново: Иван. гос. ун-т, 2015. – 676 с. ISBN 978-5-7807-1121-6.

15. Borisov D.N., Fursikov P.V., Tarasov B.P. Influence of carbonaceous additives to hydrogen sorption properties of Mg-RE-Ni «pseudoalloys». // International Journal of Hydrogen Energy. 2011. V. 36, No. 1. P. 1326–1329. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.06.114

16. Kustov L.M., Tarasov A.L., Tarasov B.P. Intermetallide catalysts for hydrogen storage on the basis of reversible aromatics hydrogenation/dehydrogenation reactions. // International Journal of Hydrogen Energy. 2013. V. 38. P. 5713–5716. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.153>

17. Graetz J., Reilly J., Yartys V.A., Maehlen J.P., Bulychiev B.M., Antonov V.E., Tarasov B.P., Gabis I.E. Aluminum hydride as a hydrogen and energy storage material: past, present and future. // Journal of Alloys and Compounds. 2011. V. 509S. P. S517–S528. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.11.115

18. Куш С.Д., Куюнко Н.С., Тарасов Б.П. Водород-генерирующие материалы для создания химических источников водорода гидролизного типа (глава в монографии, с. 279–301). // Органические и гибридные

наноматериалы: получение, исследование, применение: монография / под ред. В.Ф. Разумова, М.В. Ключева. – Иваново: Иван. гос. ун-т, 2011. – 308 с. ISBN 978-5-7807-0917-4

19. Тарасов Б.П. Водород-аккумулирующие материалы для хранения водорода в связанном состоянии (глава 7, стр. 276–292). // В кн.: «Наноструктурированные материалы для систем запасаения и преобразования энергии» / Под ред. чл.-кор. В.Ф. Разумова и проф. М.В. Ключева, 2-е изд., испр. и доп. – Иваново: Иван. гос. ун-т, 2008. – 384 с. ISBN 978-5-7807-0725-7

20. Тарасов Б.П. Физика и химия водород-аккумулирующих материалов (глава 1, с. 5–41). // Органические и гибридные наноматериалы: тенденции и перспективы: монография / под ред. В.Ф. Разумова, М.В. Ключева. – Иваново: Иван. гос. ун-т, 2013. – 512 с. ISBN 978-5-7807-1014-1.

21. Lototsky M.V., Tarasov B.P., Yartys V.A. Gas-phase applications of metal hydrides. // J. Energy Storage. 2023. V. 72. Article 108165. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108165>

22. Tarasov B.P. Metal-hydride accumulators and generators of hydrogen for feeding fuel cells. // International Journal of Hydrogen Energy. 2011. V. 36. No. 1. P. 1196–1199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.07.002

23. Kushch S.D., Kuyunko N.S., Nazarov R.S., Tarasov B.P. Hydrogen generating compositions based on magnesium. // International Journal of Hydrogen Energy. 2011. V. 36. No. 1. P. 1321–1325. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.06.115

24. Тарасов Б.П., Володин А.А., Герасимова Е.В. Углеродные наноматериалы – носители катализаторов для топливных элементов (стр. 290–316). // В кн. «Органические и гибридные наноматериалы» (под ред. В.Ф. Разумова и М.В. Ключева) – Иваново: Иван. гос. ун-т, 2009. – 344 с. ISBN 978-5-7807-0762-6

25. Логоцкий М.В., Дэвидс М.В., Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Тарасов Б.П. Разработка водород-аккумулирующих материалов на основе сплавов титана с железом: проблемы и решения (глава 2, с. 31–62). // Органические и гибридные наноматериалы: получение, исследование, применение: монография / под ред. В.Ф. Разумова, М.В. Ключева. – Иваново: Иван. гос. ун-т, 2023. – 404 с. ISBN 978-5-7807-1432-3

26. Наноструктурированные материалы для систем запасаения и преобразования энергии / В.Ф. Разумов, О.Н. Ефимов, М.Г. Каплунов, М.В. Ключев, М.Е. Ключева, Т.Н. Ломова, Б.П. Тарасов, П.А. Трошин, О.В. Ярмоленко; под ред. В.Ф. Разумова и М.В. Ключева. – Иваново: Иван. гос. ун-т, 2007. – 296 с.

27. Тарасов Б.П., Шилкин С.П. О возможности выделения и аккумуляирования водорода высокой чистоты с помощью гидридообразующих интерметаллических соединений. // Журнал прикладной химии. 1995. Т. 68, № 1. С. 21–26.

28. Tarasov B.P., Fursikov P.V., Volodin A.A., Bocharnikov M.S., Shimkus Yu. Ya., Kashin A.M., Yartys V.A., Chidziva S., Pasupathi S., Lototsky M.V. Metal

hydride hydrogen storage and compression systems for energy storage technologies. // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. P. 13647–13657. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.085>

29. Тарасов Б.П. Получение и свойства ультрадисперсных водородсорбирующих металлов и интерметаллических соединений (глава 6, стр. 265–275). // В кн.: «Наноструктурированные материалы для систем запасаения и преобразования энергии» / В.Ф. Разумов, О.Н. Ефимов, М.Г. Каплунов, М.В. Ключев, М.Е. Ключева, Т.Н. Ломова, Б.П. Тарасов, П.А. Трошин, Ю.М. Шульга, Н.В. Усольцева, В.В. Быкова, О.В. Ярмоленко; Под ред. чл.-кор. В.Ф. Разумова и проф. М.В. Ключева, 2-е изд., испр. и доп. – Иваново: Иван. гос. ун-т, 2008. – 384 с.

30. Можжухин С.А., Арбузов А.А., Ключев М.В., Тарасов Б.П. Водород-аккумулирующие материалы на основе магния (глава 4, с. 79–103). // *Органические и гибридные наноматериалы: получение и перспективы применения: монография* / под ред. В.Ф. Разумова, М.В. Ключева. – Иваново: Иван. гос. ун-т, 2017. – 516 с. ISBN 978-5-7807-1226-8.

31. Володин А.А., Фурсиков П.В., Фокина Э.Э., Тарасов Б.П. Корреляция между характеристиками процессов газофазного и электрохимического гидрирования интерметаллических соединений. // *Журнал физической химии*. 2020. Т. 94, № 5. С. 796–802. DOI: 10.31857/S0044453720050258 [Volodin A.A., Fursikov P.V., Fokina E.E., Tarasov B.P. Correlation between the parameters of gas-phase and electrochemical hydrogenation processes of intermetallic compounds. // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2020. V. 94, No. 5. P. 1017–1023. DOI: 10.1134/S0036024420050246].

32. Volodin A.A., Arbuzov A.A., Fursikov P.V., Tarasov B.P. Nickel-graphene nanostructures: Synthesis, study and applications. // *Macroheterocycles*. 2021. V. 14, No. 2. P. 180–184. DOI: 10.6060/mhc201129v

33. Volodin A.A., Lapshin A.N., Yakushin I.O., Tarasov B.P. Advanced materials for metal hydride power sources. // *High Energy Chemistry*. 2023. V. 57, Suppl. 2. P. S370–S374. DOI: 10.1134/S0018143923080246

34. Патент RU № 2758442 «Композитный катодный материал и способ его получения» (Володин А.А., Слепцов А.В., Арбузов А.А., Фурсиков П.В., Тарасов Б.П.) по заявке № 2020140281 от 08.12.2020, приоритет от 08.12.2020, дата публикации 28.10.2021. Бюл. № 31.

35. Lototsky M.V., Davids M.W., Sekgobela T.K., Arbuzov A.A., Mozzhukhin S.A., Zhu Y., Tang R., Tarasov B.P. Tailoring of hydrogen generation by hydrolysis of magnesium hydride in organic acids solutions and development of generator of the pressurised H₂ based on this process. // *Inorganics*. 2023. V. 11. Article 319. <https://doi.org/10.3390/inorganics11080319>

36. Арбузов А. А., Можжухин С.А., Лотоцкий М.В., Тарасов Б.П. Магниевые водород-генерирующие материалы и устройство для генерации водорода. // *Журнал прикладной химии*. 2023. Т. 96, № 2. С. 217–224. DOI:

10.31857/S004446182302010X [Arbuzov A.A., Mozhhukhin S.A., Lototskii M.V., Tarasov B.P. Magnesium hydrogen-generating materials and a hydrogen generation setup. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2023. V. 96, No. 2. P. 211–217. <https://doi.org/10.1134/S1070427223020120>]

37. Тарасов Б.П., Можжухин С.А., Арбузов А.А., Володин А.А., Фокина Э.Э., Фурсиков П.В., Лотоцкий М.В., Яртысь В.А. Особенности гидрирования магния с Ni-графеновым покрытием. // Журнал физической химии. 2020. Т. 94, № 5. С. 772–777. DOI: 10.31857/S0044453720050234 [Tarasov B.P., Mozhhukhin S.A., Arbuzov A.A., Volodin A.A., Fokina E.E., Fursikov P.V., Lototskiy M.V., Yartys V.A. Features of the hydrogenation of magnesium with a Ni-graphene coating. // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2020. V. 94, No. 5. P. 996–1001. <https://doi.org/10.1134/S0036024420050222>].

38. Патент на полезную модель № 220568 «Металлогидридный аккумулятор водорода низкого давления многократного действия» (Тарасов Б.П., Арбузов А.А., Можжухин С.А., Володин А.А., Фурсиков П.В., Лотоцкий М.В.) по Заявке 2023108442 от 05.04.2023, приоритет от 05.04.2023 г., дата регистрации 21.09.2023.

39. Сон В.Б., Шимкус Ю.Я., Можжухин С.А., Бочарников М.С., Фокина Э.Э., Тарасов Б.П. Применение интерметаллидов (La,Ce)Ni₅ в системах водородного аккумулирования энергии. // Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93, № 9. С. 1332–1339. DOI: 10.31857/S0044461820090108 [Son V.B., Shimkus Yu.Ya., Mozhhukhin S.A., Bocharnikov M.S., Fokina E.E., Tarasov B.P. Application of intermetallics (La,Ce)Ni₅ in hydrogen energy storage systems. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2020. V. 93, No. 9. P. 1380–1386. <https://doi.org/10.1134/S1070427220090104>].

40. Tarasov B.P., Bocharnikov M.S., Yanenko Y.B., Fursikov P.V., Lototskiy M.V. Cycling stability of RNi₅ (R = La, La+Ce) hydrides during the operation of metal hydride hydrogen compressor. // International Journal of Hydrogen Energy. 2018. V. 43, No. 9. P. 4415–4427. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.086>

41. Андриевский Р.А., Тарасов Б.П., Коробов И.И., Мозгина Н.Г., Румынская З.А., Шилкин С.П. Водородсорбционные и электрокаталитические свойства ультрадисперсного интерметаллида LaNi₅. // Журнал неорганической химии. 1996. Т. 41, № 8. С. 1285–1289.

42. Andrievski R.A., Tarasov B.P., Korobov I.I., Mozgina N.G., Shilkin S.P. Hydrogen absorption and electrocatalytic properties of ultrafine LaNi₅ powders. // International Journal of Hydrogen Energy. 1996. V. 21, No. 11/12. P. 949–954. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(96\)00074-2](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(96)00074-2)

43. Тарасов Б.П., Шилкин С.П. Взаимодействие интерметаллических соединений LaNi₅ и CeCo₃ с водородом в присутствии Ar, CH₄ и CO₂. // Журнал неорганической химии. 1994. Т. 39, № 1. С. 18–22.

44. Тарасов Б.П., Шилкин С.П., Малов Ю.И., Шульга Ю.М. Синтез и некоторые свойства интерметаллида LaNi_5 в кристаллическом и аморфном состояниях. // Журнал общей химии. 1997. Т.67, № 2. С. 184–188.

45. Тарасов Б.П. Физика и химия водород-аккумулирующих материалов (с. 78–100). // Водородные энергетические технологии. Материалы семинара лаборатории ВЭТ ОИВТ РАН: сборник / отв. ред. Дуников Д.О. – М.: ОИВТ РАН, 2017, вып. 1, 190 стр.

46. Тарасов Б.П. Материалы и системы для водородного аккумулирования энергии для возобновляемой энергетики. // Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE). 2013, № 15. С. 10–16.

47. Tarasov B.P., Fokin V.N., Fokina E.E., Yartys V.A. Synthesis of hydrides by interaction of intermetallic compounds with ammonia. // Journal of Alloys and Compounds. 2015. V. 645, S1. P. S261–S266. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.007>

48. Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Тарасов Б.П. Гидридное и аммиачное диспергирование металлов. // Журнал неорганической химии. 2010. Т. 55, № 10. С. 1628–1633 [Fokin V.N., Fokina E.E., Tarasov B.P. Hydride and ammonia dispersion of metals. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2010. V. 55, No. 10. P. 1536–1540. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036023610100074>].

49. Тарасов Б.П., Фокина Э.Э., Фокин В.Н. Химические методы диспергирования металлических фаз. // Известия АН. Серия химическая. 2011. № 7. С. 1228–1236 [Tarasov B.P., Fokina E.E., Fokin V.N. Chemical methods of dispergation of metallic phases. // Russian Chem. Bulletin. 2011. V. 60, No. 7. P. 1252–1260. DOI: 10.1007/s11172-011-0193-9].

50. Тарасов Б.П., Фокина Э.Э., Фокин В.Н. Диспергирование и фазовые превращения при взаимодействии с аммиаком интерметаллических соединений и сплавов Ti, Zr и Y с железом и никелем. // Известия АН. Серия химическая. 2016. № 8. С. 1887–1892. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=26569420> [Tarasov B.P., Fokina E.E., Fokin V.N. Dispersion and phase transformations of intermetallic compounds and alloys of Ti, Zr, and Y with iron and nickel in the reaction with ammonia. // Russian Chem. Bulletin. 2016. V. 65, No. 8. P. 1887–1892. DOI: 10.1007/s11172-016-1529-2].

51. Фокин В.Н., Шилкин С.П., Тарасов Б.П., Фокина Э.Э., Коробов И.И., Бурлакова А.Г., Шульга Ю.М. Исследование превращений интерметаллических соединений SmCo_5 и $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ в среде аммиака в присутствии хлорида аммония. // Журнал неорганической химии. 2004. Т. 49, № 1. С. 17–21.

52. Фокин В.Н., Фурсиков П.В., Фокина Э.Э., Тарасов Б.П. Гидрирование эвтектического сплава системы Mg–Al. // Неорганические материалы. 2021. Т. 57, № 3. С. 250–256. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21030040>

53. Tarasov B.P. Ultradispersed hydrogen-sorbing metals and intermetallic compounds: preparation and properties. // *Alternative Energy and Ecology (ISJAE)*. 2000. No. 1. P. 26–32.

54. Фокин В.Н., Тарасов Б.П., Коробов И.И., Шилкин С.П. Некоторые закономерности диспергирования интерметаллических соединений и сплавов на их основе, образованных редкоземельными и 3d-переходными металлами, под действием водорода. // *Координационная химия*. 1992. Т. 18, № 5. С. 526–534.

55. Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Тарасов Б.П. Гидрирование интерметаллического соединения Zr_2Ni . // *Неорганические материалы*. 2014. Т. 50, № 1. С. 24–27. <https://doi.org/10.7868/S0002337X14010060>

56. Тарасов Б.П., Фокин В.Н., Борисов Д.Н., Гусаченко Е.И., Клямкин С.Н., Яковлева Н.А., Шилкин С.П. Аккумуляция водорода сплавами магния и редкоземельных металлов с никелем. // *Альтернативная энергетика и экология (ISJAE)*. 2004. №1. С. 58–63.

57. Фокин В.Н., Шульга Ю.М., Тарасов Б.П., Фокина Э.Э., Коробов И.И., Бурлакова А.Г., Шилкин С.П. О взаимодействии интерметаллического соединения $Nd_2Fe_{14}B$ с аммиаком при различных температурах. // *Журнал неорганической химии*. 2005. Т. 50, № 7. С. 1061–1065.

58. Тарасов Б.П., Шилкин С.П. Влияние O_2 , CO и SO_2 на водородсорбционные свойства интерметаллических соединений $LaNi_5$ и $CeCo_3$. // *Журнал неорганической химии*. 1995. Т. 40, № 5. С. 736–742.

59. Бурнашева В.В., Тарасов Б.П. Влияние частичной замены никеля или иттрия другими металлами на абсорбцию водорода соединением YNi_3 . // *Журнал неорганической химии*. 1984. Т. 29, № 5. С. 1136–1141.

60. Тарасов Б.П. Синтез и физико-химические свойства гидридов интерметаллических соединений РЗМ структурных типов $PuNi_3$ и $CeNi_3$. // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. – Москва: МГУ, химический факультет. – 1984. – 25 с.

61. Авторское свидетельство СССР № 1696382 от 08.08.91 г. «Способ извлечения водорода из газов нефтепереработки» (К.Н. Семененко, В.В. Бурнашева, Б.П. Тарасов, Л.А. Петрова, Ю.Г. Камбаров, З.Д. Гусейнова, Я.Р. Велиев, З.Г. Гусейнова), приоритет от 30.11.1988 г., дата публикации 1991 г. БИ. № 45.

62. Тарасов Б.П. Синтез и физико-химические свойства гидридов интерметаллических соединений РЗМ структурных типов $PuNi_3$ и $CeNi_3$. // Диссертация ... кандидата химических наук. – г. Черноголовка – 1985. – 182 с.

63. Бурнашева В.В., Тарасов Б.П. Абсорбция водорода интерметаллическими соединениями RNi_3 , где R – редкоземельный металл иттриевой подгруппы. // *Журнал неорганической химии*. 1982. Т. 27, № 8. С. 1906–1910.

64. Бурнашева В.В., Тарасов Б.П. Некоторые гидридные фазы систем RNi_3-H_2 , где $R = Y, Gd, Dy$, Но. // Журнал неорганической химии. 1982. Т. 27, № 9. С. 2439–2440.

65. Бурнашева В.В., Тарасов Б.П., Семенов К.Н. Гидридные фазы системы RNi_3-H_2 , где $R - PЗМ$ цериевой подгруппы. // Журнал неорганической химии. 1982. Т. 27, № 12. С. 3039–3042.

66. Сон В.Б., Шимкус Ю.Я., Тарасов Б.П., Денис Р.В., Яртысь В.А. Водородсорбционные свойства интерметаллических соединений $La_{3-x}Mg_xNi_9$. // Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE). 2015. № 21. С. 100–106. DOI: 10.15518/isjaee.2015.21.011

67. Сон В.Б., Тарасов Б.П. Водородсорбционные свойства интерметаллидов $La_{3-x}Mg_xCo_9$ ($x = 1.2, 1.5, 2$). // Журнал неорганической химии. 2020. Т. 65, № 2. С. 147–153. DOI: 10.1134/S0044457X20020191 [Son V.B., Tarasov B.P. Hydrogen-sorption properties of $La_{3-x}Mg_xCo_9$ ($x = 1.2, 1.5, \text{ and } 2$) intermetallic compounds. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2020. V. 65, No. 2. P. 147–153. <https://doi.org/10.1134/S0036023620020199>].

68. Сон В.Б., Володин А.А., Денис Р.В., Яртысь В.А., Тарасов Б.П. Водородсорбционные и электрохимические свойства интерметаллических соединений La_2MgNi_9 и $La_{1.9}Mg_{1.1}Ni_9$. // Известия АН. Серия химическая. 2016. № 8. С. 1971–1976 [Son V.B., Volodin A.A., Denys R.V., Yartys V.A., Tarasov B.P. Hydrogen sorption and electrochemical properties of intermetallic compounds La_2MgNi_9 and $La_{1.9}Mg_{1.1}Ni_9$. // Russian Chem. Bulletin. V. 65, No. 8. P. 1971–1976. <https://doi.org/10.1007/s11172-016-1538-1>].

69. Сон В.Б., Фокина Э.Э., Фокин В.Н., Тарасов Б.П. Исследование взаимодействия сплава Y_2MgNi_9 с водородом и аммиаком. // Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE). 2016. № 19–20. С. 54–61. DOI: 10.15518/isjaee.2016.19-20.054-061

70. Volodin A.A., Wan ChuBin, Denys R.V., Tsirlina G.A., Tarasov B.P., Fichtner M., Ulmer U., Yu Yingda, Nwakwo C.C., Yartys V.A. Phase-structural transformations in a metal hydride battery anode $La_{1.5}Nd_{0.5}MgNi_9$ alloy and its electrochemical performance. // International Journal of Hydrogen Energy. 2016. V. 41. P. 9954–9967. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.01.089>

71. Фокин В.Н., Сон В.Б., Фокина Э. Э., Тарасов Б.П. Гидрирование интерметаллических соединений ACo_3 ($A = Ce, Y$) водородом и аммиаком. // Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93, № 12. С. 1734–1739. <https://doi.org/10.31857/S004446182012004X>.

72. Volodin A.A., Denys R.V., Tsirlina G.A., Tarasov B.P., Fichtner M., Yartys V.A. Hydrogen diffusion in $La_{1.5}Nd_{0.5}MgNi_9$ alloy electrodes of the Ni/MH battery. // Journal of Alloys and Compounds. 2015. V. 645, S1. P. S288–S291. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.201>

73. Volodin A.A., Denys R.V., Wan ChuBin, Dewi Wijayant Ika, Suwarno, Tarasov B.P., Antonov V.E., Yartys V.A. Study of hydrogen storage and electrochemical properties of the AB_2 -type $Ti_{0.15}Zr_{0.85}La_{0.03}Ni_{1.2}Mn_{0.7}V_{0.12}Fe_{0.12}$

alloy. // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. V. 793. P. 564–575. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.134>

74. Gabis I.E., Chernov I.A., Dobrotvorskiy M.A., Kuznetsov V.G., Voyt A.P., Tarasov B.P., Yafyasov A.M. Influence of kinetics of hydrogen transport in a metal hydride anode on the ischarge properties of the Ni-MH batteries. // *Journal of Alloys and Compounds*. 2015. V. 629. P. 242–246. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.111>

75. Gabis I.E., Evard E.A., Voyt A.P., Kuznetsov V.G., Tarasov B.P., Crivello J.-C., Latroche M., Denis R.V, Weikang Hu, Yartys V.A. Modeling of metal hydride battery anodes at high discharge current densities and constant discharge currents. // *Electrochimica Acta*. 2014. V. 147. P. 73–81. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.08.107>

76. Лотоцкий М.В., Дэвидс М.В., Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Тарасов Б.П. Водород-аккумулирующие материалы на основе сплавов титана с железом (обзор). // *Теплоэнергетика*. 2024. № 3. С. 85–101. DOI: 10.56304/S0040363624030032 [Lototskiy M.V., Davids M.W., Fokin V.N., Fokina E.E., Tarasov B.P. Hydrogen-accumulating materials based on titanium and iron alloys (review). // *Thermal Engineering*. 2024. V. 71, No. 3. P. 264–279. <https://doi.org/10.1134/S0040601524030030>].

77. Фокин В.Н., Фокина Э. Э., Тарасов Б.П. Гидрирование сплава Y_2Fe . // *Неорганические материалы*. 2015. Т. 51, № 6. С. 640–644. <https://doi.org/10.7868/s0002337x15060044>.

78. Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Коробов И.И., Тарасов Б.П. Фазовые превращения в системах Ti_2Fe-H_2 и Ti_2Fe-NH_3 . // *Журнал неорганической химии*. 2016. Т. 61, № 7. С. 931–935. <https://doi.org/10.7868/S0044457X16070047>

79. Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Коробов И.И., Тарасов Б.П. Гидрирование интерметаллического соединения Ti_2Ni . // *Журнал неорганической химии*. 2014. Т. 59, № 10. С. 1308–1311. <https://doi.org/10.7868/S0044457X14100079>

80. Тарасов Б.П., Фокина Э.Э., Фокин В. Н. Синтез гидридов интерметаллических соединений. // *Журнал общей химии*. 2014. Т. 84, № 2. С. 199–203. <https://elibrary.ru/item.asp?id=21315129>

81. Колобов Ю.Р., Дударев Е.Ф., Почивалова Г.П., Торганчук В.И., Голосов Е.В., Тарасов Б.П. Влияние водородной обработки на механические свойства наноструктурированного титана. // *Известия высших учебных заведений. Физика*. 2015. Т. 58, № 8. С. 145–147. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=24169428>

82. Fashu S., Lototskiy M., Davids M.W., Pickering L., Linkov V., Tai S., Renheng T., Fangming X., Fursikov P.V., Tarasov B.P. A review on crucibles for induction melting of titanium alloys. // *Mater. Des*. 2020. V. 186. Article 108295. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108295>

83. Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Коробов И.И., Тарасов Б.П. Взаимодействие интерметаллического соединения $TiFe$ с аммиаком. // *Неорганические материалы*. 2008. Т. 44, № 2. С. 184–188.

84. Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Тарасов Б.П. Исследование взаимодействия титана и его сплавов с железом с водородом и аммиаком. // Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92, № 1. С. 39–48. DOI: 10.1134/S0044461819010055 [Fokin V.N., Fokina E.E., Tarasov B.P. Study of the interaction with hydrogen and ammonia of titanium and its alloys with iron. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2019. V. 92, No. 1. P. 35–44 <https://doi.org/10.1134/S1070427219010051>].

85. Фокин В.Н., Фурсиков П.В., Фокина Э.Э., Лотоцкий М.В., Тарасов Б.П. Гидрирование интерметаллического соединения TiFe в присутствии твердого раствора водорода TiFeH_{-0.1}. // Журнал прикладной химии. 2024. Т. 97, № 1. С. 37–44. DOI: 10.31857/S0044461824010055

86. Тарасов Б.П., Арбузов А.А., Можжухин С.А., Володин А.А., Фурсиков П.В. Композиты с 2D-графеновыми структурами для водородной энергетики и катализа процессов с участием водорода. // Журнал структурной химии. 2018. Т. 59, № 4. С. 867–875. DOI: 10.26902/JSC20180411 [Tarasov B.P., Arbuzov A.A., Mozhzhuhin S.A., Volodin A.A., Fursikov P.V. Composite materials with 2D graphene structures: Applications for hydrogen energetics and catalysis with hydrogen participation. // Journal of Structural Chemistry, 2018, V. 59, No. 4, P. 830–838. <https://doi.org/10.1134/S0022476618040121>].

87. Tarasov B.P., Arbuzov A.A., Mozhzhuhin S.A., Volodin A.A., Fursikov P.V., Lototskiy M.V., Yartys V.A. Hydrogen storage behavior of magnesium catalyzed by nickel-graphene nanocomposites. // International Journal of Hydrogen Energy. 2019. V. 44. P. 29212–29223. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.033>

88. Арбузов А.А., Володин А.А., Тарасов Б.П. Каталитический синтез и исследование углерод-графеновых структур. // Журнал физической химии. 2020. Т. 94, № 5. С. 760–765. DOI: 10.31857/S0044453720050039 [Arbuzov A.A., Volodin A.A., Tarasov B.P. Catalytic synthesis and study of carbon-graphene structures. // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2020. V. 94, No. 5. P. 984–989. <https://doi.org/10.1134/S0036024420050039>].

89. Tarasov B.P., Arbuzov A.A., Volodin A.A., Fursikov P.V., Mozhzhuhin S.A., Lototskiy M.V., Yartys V.A. Metal hydride – graphene composites for hydrogen based energy storage. // Journal of Alloys and Compounds. 2021. V. 896. Article 162881. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162881>

90. Løken S., Solberg J.K., Maehlen J.P., Denys R.V., Lototskiy M.V., Tarasov B.P., Yartys V.A. Nanostructured Mg–Mm–Ni hydrogen storage alloy: Structure–properties relationship. // Journal of Alloys and Compounds. 2007. V. 446–447. P. 114–120. DOI: 101016/j.jallcom.2006.11.200

91. Yartys V.A., Antonov V.E., Beskrovnyy A.I., Crivello J.-C., Denys R.V., Fedotov V.K., Gupta M., Kulakov V.I., Kuzovnikov M.A., Latroche M., Morozov Yu.G., Sheverev S.G., Tarasov B.P. Hydrogen assisted phase transition in a trihydride MgNi₂H₃ synthesised at high H₂ pressures: thermodynamics,

crystallographic and electronic structures. // *Acta Materialia*. 2015. V. 82. P. 316–327. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.09.012>

92. Фокин В.Н., Фурсиков П.В., Фокина Э.Э., Тарасов Б.П. Гидрирование магния в присутствии интерметаллического соединения Mg_2Ni . // *Неорганические материалы*. 2022. Т. 58, № 11. С. 1163–1169. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22110033>

93. Фурсиков П.В., Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Можжухин С. А., Арбузов А.А., Лапшин А.Н., И.И. Ходос, Тарасов Б. П. Микроструктура водородсорбирующих композитов на основе эвтектического сплава магния с никелем. // *Журнал прикладной химии*. 2022. Т. 95, № 8. С. 1006–1010. <https://doi.org/10.31857/S0044461822080072>

94. Фокин В.Н., Фурсиков П.В., Фокина Э.Э., Тарасов Б.П. Гидрирование смеси магния с ванадием. // *Журнал прикладной химии*. 2022. Т. 95, № 7. С. 919–923. <https://doi.org/10.31857/S0044461822070118>

95. Фокин В.Н., Фурсиков П.В., Фокина Э.Э., Тарасов Б.П. Гидрирование смесей магния с титаном. // *Журнал неорганической химии*. 2022. Т. 67, № 4. С. 450–456. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22040055>

96. Фокин В.Н., Фурсиков П.В., Фокина Э.Э., Коробов И.И., Фаттахова А.М., Тарасов Б.П. Гидрирование интерметаллического соединения $Mg_{17}Al_{12}$. // *Журнал неорганической химии*. 2019. Т. 64, № 9. С. 909–915. <https://doi.org/10.1134/S0044457X19090125>

97. Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Тарасов Б.П. Гидрирование сплава магния с Mg_2Yb . // *Журнал неорганической химии*. 2018. Т. 63, № 12. С. 1589–1594. <https://doi.org/10.1134/S0044457X18120085>

98. Fokin V.N., Fursikov P.V., Fokina E.E., Tarasov B.P. Hydrogenation of magnesium in the presence of the Ti_2Ni intermetallide. // *High Energy Chemistry*. 2023. V. 57, Suppl. 2. P. S304–S309. <https://doi.org/10.1134/S001814392308009X>

99. Фурсиков П.В., Слепцова А.М., Можжухин С.А., Арбузов А.А., Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Ходос И.И., Тарасов Б.П. Фазовый состав и микроструктура водородсорбирующих композитов эвтектического сплава $Mg-Ni$ с графеноподобным материалом. // *Журнал физической химии*. 2020. Т. 94, № 5. С. 789–795. <https://doi.org/10.31857/S0044453720050076>

100. Fursikov P.V., Borisov D.N., Lototsky M.V., Estrin Y., Yartys V.A., Tarasov B.P. Metallographic and hydrogen sorption properties of $Mg-Ni$ binary eutectic alloy treated by the equal-channel angular pressing. // *Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE)*. 2006. No. 7. P. 23–24.

101. Фурсиков П.В., Тарасов Б.П. Особенности микроструктуры водородсорбирующего сплава $Mg-La-Ni$. // *Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE)*. 2007. № 9. С. 20–24.

102. Фурсиков П.В., Борисов Д.Н., Тарасов Б.П. Гидрирование наноструктурированных сплавов и композитов на основе магния. // *Известия АН. Серия химическая*. 2011. № 9. С. 1816–1824 [Fursikov P.V., Borisov D.N., Tarasov B.P. Hydrogenation of nanostructured alloys and composites based on

magnesium. // Russian Chem. Bulletin. 2011. V. 60. P. 1848–1857. <https://doi.org/10.1007/s11172-011-0279-4>].

103. Tarasov B.P., Fursikov P.V., Borisov D.N., Lototsky M.V., Yartys V.A., Pedersen Allan Schröder. Metallography and hydrogenation behaviour of the alloy Mg-72 mass%–Ni-20 mass%–La-8 mass%. // Journal of Alloys and Compounds. 2007. V. 446–447. P. 183–187. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.12.028>

104. Fursikov P.V., Fokin V.N., Fokina E.E., Arbuzov A.A., Khodos I.I., Lototsky M.V., Tarasov B.P. Microstructure of hydrogenated magnesium–nickel eutectic alloy-based composites and its changes during hydrogen absorption/desorption cycling. // High Energy Chemistry. 2023. V. 57, Suppl. 2. P. S310–S315. <https://doi.org/10.1134/S0018143923080106>

105. Denys R.V., Poletaev A.A., Solberg J.K., Tarasov B.P., Yartys V.A. LaMg₁₁ with a giant unit cell synthesized by hydrogen metallurgy: Crystal structure and hydrogenation behavior. // Acta Materialia. 2010. V. 58, No. 7. P. 2510–2519. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.12.037>.

106. Poletaev A.A., Denys Roman V., Solberg Jan Ketil, Tarasov B.P., Yartys Volodymyr A. Microstructural optimization of LaMg₁₂ alloy for hydrogen storage. // Journal of Alloys and Compounds. 2011. V. 509, S. 2. P. S633–S639. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.09.172>

107. Poletaev A.A., Denys R.V., Maehlen J.P., Solberg J.K., Tarasov B.P., Yartys V.A. Nanostructured rapidly solidified LaMg₁₁Ni alloy: Microstructure, crystal structure and hydrogenation properties. // International Journal of Hydrogen Energy. 2012. V. 37, No. 4. P. 3548–3557. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.11.054>

108. Denys R.V., Poletaev A.A., Maehlen J.P., Solberg J.K., Tarasov B.P., Yartys V.A. Nanostructured rapidly solidified LaMg₁₁Ni alloy. II. In situ synchrotron X-ray diffraction studies of hydrogen absorption-desorption behaviours. // International Journal of Hydrogen Energy. 2012. V. 37, No. 7. P. 5710–5722. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.12.133>

109. Тарасов Б.П., Гольдшлегер Н.Ф. Сорбция водорода углеродными наноструктурами. // Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE). 2002. № 3. С. 20–38.

110. Тарасов Б.П. Работы Лаборатории водород-аккумулирующих материалов в области водородной энергетики. // Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE). 2008. № 2. С. 9–18.

111. Тарасов Б.П., Мурадян В.Е., Шульга Ю.М., Куюнко Н.С., Мартыненко В.М., Румынская З.А., Ефимов О.Н. Исследование продуктов электродугового испарения металл–графитовых электродов. // Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE). 2002. № 6. С.4–11.

112. Новакова А.А., Киселева Т.Ю., Ильина Ю.В., Тарасов Б.П., Мурадян В.Е. Углеродные наноструктуры, полученные на Fe–Ni катализаторе. // Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE). 2004. № 3. С. 37–43.

113. Tarasov B.P., Fokin V.N., Moravsky A.P., Shul'ga Yu.M., Yartys' V.A. Hydrogenation of fullerenes C₆₀ and C₇₀ in presence of hydride-forming metals and intermetallic compounds. // *Journal of Alloys and Compounds*. 1997. V. 253–254. P. 25–28.

114. Тарасов Б.П., Фокин В.Н., Моравский А.П., Шульга Ю.М. Превращения в системах фуллерен–интерметаллид–водород. // *Журнал неорганической химии*. 1997. Т. 42. № 6. С. 920–922.

115. Шульга Ю.М., Тарасов Б.П. Получение и свойства гидрофуллеренов. // *Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE)*. 2000. №1. С. 197.

116. Tarasov B.P., Shul'ga Yu.M., Fokin V.N., Vasilets V.N., Shul'ga N.Yu., Schur D.V., Yartys V.A. Deuterofullerene C₆₀D₂₄ studied by XRD, IR and XPS. // *Journal of Alloys and Compounds*. 2001. V. 314, No. 1–2. P. 296–300. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01257-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01257-3)

117. Володин А.А., Фурсиков П.В., Тарасов Б.П. Синтез углеродных наноструктур пиролизом C₂H₄ на порошках LaNi₅. // *Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE)*. 2002. № 6. С. 34–36.

118. Фурсиков П.В., Тарасов Б.П. Каталитический синтез и свойства углеродных нановолокон и нанотрубок. // *Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE)*. 2004. № 10. С. 24–40.

119. Володин А.А., Фурсиков П.В., Касумов Ю.А., Ходос И.И., Тарасов Б.П. Синтез углеродных наноструктур на Fe–Mo-катализаторах, закрепленных на модифицированном SiO₂-носителе. // *Известия АН. Серия химическая*. 2006. № 8. С. 1372–1376 [Volodin A.A., Fursikov P.V., Kasumov Y.A., Khodos I.I., Tarasov B.P. Synthesis of carbon nanostructures on the Fe–Mo catalysts supported on modified SiO₂. // *Russian Chem. Bulletin*. 2006. V. 55. P. 1425–1429. <https://doi.org/10.1007/s11172-006-0433-6>].

120. Тарасов Б.П., Бурнашева В.В., Лотоцкий М.В., Яртысь В.А. Методы хранения водорода и возможности использования металлгидридов. // *Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE)*. 2005. № 12. С. 14–37.

121. Володин А.А., Тарасов Б.П. Наноматериалы для никель–металлогидридных аккумуляторов (глава 2, с. 37–59). // *Органическое и гибридные наноматериалы: получение и перспективы применения: монография / под ред. В.Ф. Разумова, М.В. Клюева. – Иваново: Иван. гос. ун-т, 2017. – 516 с. ISBN 978-5-7807-1226-8.*

122. Герасимова Е.В., Володин А.А., Куянок Н.С., Куц С.Д., Архангельский И.В., Добровольский Ю.А., Тарасов Б.П. Платинированные углеродные наноструктуры в качестве электрокатализатора для топливных элементов. // *Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE)*. 2006. № 6. С. 87–88.

123. Герасимова Е.В., Володин А.А., Архангельский И.В., Добровольский Ю.А., Тарасов Б.П. Платина–наноглеродные

электрокатализаторы для водородно-воздушных топливных элементов. // Альтернативная энергетика и экология (ISJAEЕ). 2007. № 7. С. 92–96.

124. Володин А.А., Герасимова Е.В., Фролова Л.А., Добровольский Ю.А., Тарасов Б.П. Синтез углеродных нановолокон на кластерах платины и исследование каталитических свойств полученных композитов. // Альтернативная энергетика и экология (ISJAEЕ). 2007. № 9. С. 49–55.

125. Володин А.А., Герасимова Е.В., Тарасов Б.П. Электроды на основе Pt и углеродных нановолокон. // Альтернативная энергетика и экология (ISJAEЕ). 2009. № 1. С. 140–143.

126. Герасимова Е.В., Тарасов Б.П. Платина на углеродных носителях – катализатор процессов в низкотемпературных топливных элементах. // Альтернативная энергетика и экология (ISJAEЕ). 2009. № 8. С. 25–37.

127. Володин А.А., Герасимова Е.В., Тарасов Б.П. Синтез углеродных нановолокон каталитическим пиролизом этилена в присутствии паров легколетучих компонентов. // Известия АН. Серия химическая. 2011. № 3. С. 398–403 [Volodin A.A., Gerasimova E.V., Tarasov B.P. Synthesis of carbon nanofibers by catalytic pyrolysis of ethylene in the presence of vapors of volatile components. // Russian Chem. Bulletin. 2011. V. 60. P. 407–412. <https://doi.org/10.1007/s11172-011-0064-4>].

128. Володин А.А., Фурсиков П.В., Бельмесов А.А., Шульга Ю.М., Ходос И.И., Абдусаламова М.Н., Тарасов Б.П. Электропроводность композитов на основе оксида лантана с добавками углеродных нановолокон. // Неорганические материалы. 2014. Т. 50, № 7. С. 726–734. <https://doi.org/10.7868/S0002337X14070161>

129. Арбузов А.А., Мурадян В.Е., Тарасов Б.П. Синтез графеноподобных материалов восстановлением оксида графита. // Известия АН. Серия химическая. 2013. № 9. С. 1962–1966 [Arbuzov A.A., Muradyan V.E., Tarasov B.P. Synthesis of graphene-like materials by graphite oxide reduction. // Russian Chem. Bulletin. 2013. V. 62. P. 1962–1966. <https://doi.org/10.1007/s11172-013-0284-x>].

130. Арбузов А.А., Можжухин С.А., Володин А.А., Фурсиков П.В., Тарасов Б.П. Синтез графеноподобных наноструктур и формирование на их основе катализаторов и водород-аккумулирующих композитов. // Известия АН. Серия химическая. 2016. № 8. С. 1893–1901 [Arbuzov A.A., Mozzhukhin S.A., Volodin A.A., Fursikov P.V., Tatasov B.P. Graphene-like nanostructures: synthesis and use for preparation of catalysts and hydrogen storage composites. // Russian Chem. Bulletin. 2016. V. 65. P. 1893–1901. <https://doi.org/10.1007/s11172-016-1530-9>].

131. Арбузов А.А., Володин А.А., Тарасов Б.П. Синтез трехмерных углерод-графеновых композитов. // Альтернативная энергетика и экология (ISJAEЕ). 2016. № 23–24. С. 88–97. DOI: 10.15518/isjaee.2016.23-24.088-097

132. Арбузов А.А., Мурадян В.Е., Тарасов Б.П., Соколов Е.А., Бабенко С.Д. Эпоксидные композиты с термически восстановленным оксидом графита

и их свойства. // Журнал физической химии. 2016. Т. 90, № 5. С. 663–667. <https://doi.org/10.7868/S0044453716050071>

133. Патент RU № 2660232 «Никель-графеновый катализатор гидрирования и способ его получения» (Арбузов А.А., Можжухин С.А., Володин А.А., Фурсиков П.В., Тарасов Б.П.), приоритет от 15.06.2016 г., дата госрегистрации 10.07.2018 г. Бюлл. № 19, 2018.

134. Патент RU 2551673 С1 «Палладийсодержащий катализатор гидрирования и способ его получения» (Арбузов А.А., Ключев М.В., Калмыков П.А., Тарасов Б.П., Магдалинова Н.А., Мурадян В.Е.), приоритет от 27.12.2013 г., дата госрегистрации 23.04.2015 г. Бюл. № 15, 27.05.2015.

135. Калмыков П.А., Арбузов А.А., Магдалинова Н.А., Тарасов Б.П., Ключев М.В. Палладийсодержащие графеноподобные материалы: получение и применение в качестве катализаторов гидрогенизационных процессов. // Наногетерогенный катализ. 2016. Т. 1, № 1. С. 43–49. DOI: 10.7868/S2414215816010020 [Kalmykov P.A., Arbuzov A.A., Magdalinova N.A., Tarasov B.P., Klyuev M.V. Palladium-containing graphene-like materials: Preparation and application as hydrogenation catalysts. // Petroleum Chemistry. 2016. V. 56. P. 503–509. <https://doi.org/10.1134/S0965544116060025>].

136. Ключев М.В., Арбузов А.А., Магдалинова Н.А., Калмыков П.А., Тарасов Б.П. Палладийсодержащий графеноподобный материал: синтез и каталитическая активность. // Журнал физической химии. 2016. Т. 90, № 9. С. 1331–1335. DOI: 10.7868/S0044453716090144 [Klyuev M.V., Arbuzov A.A., Magdalinova N.A., Kalmykov P.A., Tarasov B.P. Palladium-containing graphene-like material: Synthesis and catalytic activity. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2016. V. 90. P. 1749–1753. <https://doi.org/10.1134/S0036024416090144>].

137. Тарасов Б.П., Арбузов А.А., Володин А.А., Можжухин С.А., Ключев М.В. Никель-графеновый катализатор гидрирования магния и синтеза углеродных наноструктур. // Известия вузов. Химия и хим. технология. 2017. Т. 60, № 8. С. 43–46. <https://doi.org/10.6060/tcct.2017608.5645>

138. Патент RU № 2748974 «Никельсодержащий углерод-графеновый катализатор гидрирования и способ его получения» (Арбузов А.А., Володин А.А., Можжухин С.А., Фурсиков П.В., Тарасов Б.П.) по заявке № 2020125782 от 28.07.2020, приоритет от 28.07.2020, дата публикации 2 июня 2021 г. Бюлл. № 16.

139. Фурсиков П.В., Тарасов Б.П. Водородсорбирующие магниевые сплавы и композиты. // Известия АН. Серия химическая. 2018. № 2. С. 193–199 [Fursikov P.V., Tarasov B.P. Hydrogen sorbing magnesium alloys and composites. // Russian Chemical Bulletin. 2018. V. 67, No. 2. P. 193–199. <https://doi.org/10.1007/s11172-018-2058-y>].

140. Можжухин С.А., Арбузов А.А., Тарасов Б.П. Влияние добавок восстановленного оксида графита и никеля на процесс обратимого гидрирования магния. // Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE). 2015. № 23. С. 78–86. DOI: 10.15518/isjaee.2015.23.011

141. Лукашев Р.В., Клямкин С.Н., Тарасов Б.П. Получение и свойства водород-аккумулирующих композитов в системе MgH_2-C . // Неорганические материалы. 2006. Т. 42. № 7. С. 803–810 [Lukashev R.V., Klyamkin S.N., Tarasov B.P. Preparation and properties of hydrogen-storage composites in the MgH_2-C system. // Inorganic Materials. 2006. V. 42. № 7. С. 726–732. <https://doi.org/10.1134/S0020168506070077>].

142. Лукашев Р.В., Яковлева Н.А., Клямкин С.Н., Тарасов Б.П. Влияние механической активации на реакцию взаимодействия гидрида магния с водой. // Журнал неорганической химии. 2008. Т. 53, № 3. С. 389–396 [Lukashev R.V., Yakovleva N.A., Klyamkin S.N., Tarasov B.P. Effect of mechanical activation on the reaction of magnesium hydride with water. // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. P. 343–349. <https://doi.org/10.1134/S0036023608030017>].

143. Арбузов А.А., Можжухин С.А., Сон Б.В., Тарасов Б.П. Композиты восстановленного оксида графита с наночастицами никеля. // Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE). 2016. № 03–04. С. 24–34. DOI: 10.15518/isjaee.2016.03-04.002

144. Патент RU № 2675882 «Водород-аккумулирующие материалы и способ их получения» (Арбузов А.А., Можжухин С.А., Володин А.А., Фурсиков П.В., Тарасов Б.П.), приоритет от 21.12.2016 г., дата регистрации 25.12.2018 г. Бюлл. № 36.

145. Дуля М.С., Фокин В.Н., Тарасов Б.П. Термическая стабильность AlH_3 , допированного гидридами и амидами металлов при механохимической обработке. // Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE). 2007. № 9. С. 25–29.

146. Куш С.Д., Полетаев А.А., Тарасов Б.П. Генерирование водорода взаимодействием гидрида магния с кислотными агентами. // Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE). 2006. № 2. С. 26–31.

147. Патент RU 2345829 С2 «Композиция для получения водорода, способ ее приготвления и аппарат для генерации водорода» (Куш С.Д., Тарасов Б.П., Бульчев Б.М.), приоритет от 01.11.2006, дата регистрации 10.02.2009. Бюл. № 4.

148. Куш С.Д., Полетаев А.А., Тарасов Б.П., Бульчев Б.М. Получение водорода взаимодействием гидрида магния с неорганическими кислотами и их кислыми солями. // Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE). 2007. № 11. С. 80–84.

149. Махаев В.Д., Петрова Л.А., Тарасов Б.П. Гидролиз гидрида магния в присутствии солей аммония. // Журнал неорганической химии. 2008. Т. 53, № 6. С. 928–931 [Makhaev V.D., Petrova L.A., Tarasov B.P. Hydrolysis of magnesium hydride in the presence of ammonium salts. // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. P. 858–860].

150. Lototsky M.V., Yartys V.A., Tarasov B.P., Davids M.W., Denys R.V., Tai S. Modelling of metal hydride hydrogen compressors from thermodynamics of hydrogen – metal interactions viewpoint: Part I. Assessment of the performance of

metal hydride materials. // International Journal of Hydrogen Energy. 2021. V. 46, No. 2. P. 2330–2338. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.090>

151. Satya Sekhar B., Lototsky M., Kolesnikov A., Moropeng M.L., Tarasov B.P., Pollet B.G. Performance analysis of cylindrical metal hydride beds with various heat exchange options. // Journal of Alloys and Compounds. 2015. V. 645, S1. P. S89–S95. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.272>

152. Minko K.B., Lototsky M.V., Bessarabskay I.E., Tarasov B.P. CFD simulation of heat and mass transfer processes in a metal hydride hydrogen storage system, taking into account changes in the bed structure // International Journal of Hydrogen Energy. 2024. Available online 11 May 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.05.083>

153. Патент РФ № 167781 на полезную модель «Металлогидридный аккумулятор водорода многократного действия с улучшенным теплообменом» (Тарасов Б.П., Каган К.Л., Фурсиков П.В., Фокин В.Н., Арбузов А.А., Володин А.А.), приоритет от 27.11.2015, дата регистрации 23.11.2016 г.

154. Патент RU № 2729567 «Способ повышения эффективности металлогидридных теплообменников» (Тарасов Б.П., Фурсиков П.В., Фокин В.Н., Арбузов А.А., Володин А.А., Можжухин С.А., Шимкус Ю.Я.), приоритет от 18.12.2019 г., дата регистрации 07.08.2020 г. Бюлл. № 22, 2020 г.

155. Патент RU № 2748480 «Способ улучшения водородсорбционных характеристик порошковой засыпки металлогидридного аккумулятора водорода» (Фурсиков П.В., Можжухин С.А., Слепцова А.М., Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Арбузов А.А., Володин А.А., Тарасов Б.П.), приоритет от 24.09.2020 г., дата публикации 26 мая 2021 г. Бюлл. № 15.

156. Патент RU № 2735285 «Способ получения компримированного водорода и устройство для его осуществления» (Арбузов А.А., Шимкус Ю.Я., Можжухин С.А., Сон В.Б., Тарасов Б.П.), приоритет от 18.12.2019 г., дата регистрации 29 октября 2020 г. Бюлл. № 31.

157. Бочарников М.С., Яненко Ю.Б., Тарасов Б.П. Металлогидридный термосорбционный компрессор водорода высокого давления. // Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE). 2012. № 12. С. 18–23.

158. Минко К.Б., Артемов В.И., Бочарников М.С., Яненко Ю.Б., Тарасов Б.П. Моделирование работы термосорбционного металлогидридного компрессора с интенсификацией теплообмена. // Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE). 2013. № 10. С. 15–22.

159. Бочарников М.С., Яненко Ю.Б., Тарасов Б.П. Металлогидридные компрессоры водорода. // Морской вестник. 2017. № 4(64). С. 53–55.

160. Minko K.B., Bocharnikov M.S., Yanenko Yu.B., Lototsky M.V., Kolesnikov A., Tarasov B.P. Numerical and experimental study of heat-and-mass transfer processes in two-stage metal hydride hydrogen compressor. // International Journal of Hydrogen Energy. 2018. V. 43. P. 21874–21885. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.211>

161. Tarasov B.P., Bocharnikov M.S., Yanenko Yu.B., Fursikov P.V., Minko K.B., Lototskiy M.V. Metal hydride hydrogen compressors for energy storage systems: layout features and results of long-term tests. // IOP Publishing. Journal of Physics: Energy. 2020. V. 2. Article 024005. <https://doi.org/10.1088/2515-7655/ab6465>

162. Lototskiy M.V., Yartys V.A., Tarasov B.P., Denys R.V., Eriksen J., Bocharnikov M.S., Tai S., Linkov V. Modelling of metal hydride hydrogen compressors from thermodynamics of hydrogen – metal interactions viewpoint. Part II. Assessment of the performance of metal hydride compressors. // International Journal of Hydrogen Energy. 2021. V. 46, No. 2. P. 2339–2350. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.080>

163. Лотоцкий М.В., Фокина Э.Э., Бессарабская И.Э., Тарасов Б.П. Расчет двухступенчатых металлгидридных компрессоров водорода с помощью модели фазовых равновесий интерметаллид–водород. // Неорганические материалы. 2022. Т. 58, № 11. С. 1268–1276. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22110094>

164. Tarasov B., Arbuzov A., Mozhhukhin S., Volodin A., Fursikov P., Davids M. W., Adeniran J., Lototskiy M. Metal hydride hydrogen storage (compression) units operating at near-atmospheric pressure of the feed H₂. // Inorganics. 2023. V. 11. Article 290. <https://doi.org/10.3390/inorganics11070290>

165. Патент RU 2646530 «Портативный водородный источник электропитания» (Володин А.А., Кашин А.М., Левченко А.В., Сивак А.В., Тарасов Б.П., Чуб А.В.) по заявке № 2015128892 от 16.07.2015, приоритет от 16.07.2015 г., дата госрегистрации 06.03.2018. Бюл. № 7.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ за последние 10 лет

Статьи:

1. Lototsky M. V. Gas-phase applications of metal hydrides / M. V. Lototsky, **B. P. Tarasov**, V. A. Yartys // *Journal of Energy Storage*. – 2023. – V. 72. – Article 108165. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108165>

Импакт-фактор: 8.9. Квартиль Q1. Категория K1.

2. **Tarasov B. P.** Metal hydride – graphene composites for hydrogen based energy storage / **B. P. Tarasov**, A. A. Arbuzov, A. A. Volodin, P. V. Fursikov, S. A. Mozhzuhin, M. V. Lototsky, V. A. Yartys // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – V. 896. – Article 162881. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162881>

Импакт-фактор: 5.8. Квартиль Q1. Категория K1.

3. **Tarasov B. P.** Metal hydride hydrogen storage and compression systems for energy storage technologies / **B. P. Tarasov**, P. V. Fursikov, A. A. Volodin, M. S. Bocharnikov, Yu. Ya. Shimkus, A. M. Kashin, V. A. Yartys, Stanford Chidziva, Sivakumar Pasupathi, M. V. Lototsky // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021. – V. 46. – P. 13647–13657.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.085>

Импакт-фактор: 8.1. Квартиль Q1. Категория K1.

4. Lototsky M. V. Modelling of metal hydride hydrogen compressors from thermodynamics of hydrogen – metal interactions viewpoint: Part I. Assessment of the performance of metal hydride materials / M. V. Lototsky, V. A. Yartys, **B. P. Tarasov**, M. W. Davids, R. V. Denys, S. Tai // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021. – V. 46, No. 2. – P. 2330–2338.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.090>

Импакт-фактор: 8.1. Квартиль Q1. Категория K1.

5. Lototsky M. V. Modelling of metal hydride hydrogen compressors from thermodynamics of hydrogen – metal interactions viewpoint: Part II. Assessment of the performance of metal hydride compressors / M. V. Lototsky, V. A. Yartys, **B. P. Tarasov**, R. V. Denys, J. Eriksen, M. S. Bocharnikov, S. Tai, V. Linkov // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021. – V. 46, No. 2. – P. 2339–2350.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.080>

Импакт-фактор: 8.1. Квартиль Q1. Категория K1.

6. **Tarasov B. P.** Metal hydride hydrogen compressors for energy storage systems: Layout features and results of long-term tests / **B. P. Tarasov**, M. S. Bocharnikov, Yu. B. Yanenko, P. V. Fursikov, K. B. Minko, M. V. Lototsky // *IOP Publishing. Journal of Physics: Energy*. – 2020. – V. 2. – Article 024005. <https://doi.org/10.1088/2515-7655/ab6465>

Импакт-фактор: 7.0. Квартиль Q1. Категория K1.

7. Fashu S. A review on crucibles for induction melting of titanium alloys / Fashu S., M. Lototsky, M. Davids, L. Pickering, V. Linkov, S. Tai, T. Renheng, X. Fangming, **B. Tarasov**, P. Fursikov // *Materials and Design*. – 2020. – V. 186. – Article 108295. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108295>

Импакт-фактор: 7.6. Квартиль Q1. Категория K1.

8. **Tarasov B. P.** Hydrogen storage behavior of magnesium catalyzed by nickel-graphene nanocomposites / **B. P. Tarasov**, A. A. Arbutov, S. A. Mozzhuhin, A. A. Volodin, P. V. Fursikov, M. V. Lototsky, V. A. Yartys // *International Journal of Hydrogen Energy*. – **2019**. – V. 44, No. 55. – P. 29212–29223. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.033>

Импакт-фактор: 8.1. Квартиль Q1. Категория K1.

9. Volodin A. A. Study of hydrogen storage and electrochemical properties of the AB₂-type Ti_{0.15}Zr_{0.85}La_{0.03}Ni_{1.2}Mn_{0.7}V_{0.12}Fe_{0.12} alloy / A. A. Volodin, R. V. Denys, Wan ChuBin, Dewi Wijayant Ika, Suwarno, **B. P. Tarasov**, V. E. Antonov, V. A. Yartys // *Journal of Alloys and Compounds*. – **2019**. – V. 793. – P. 564–575. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.134>

Импакт-фактор: 5.8. Квартиль Q1. Категория K1.

10. Minko K. B. Numerical and experimental study of heat-and-mass transfer processes in two-stage metal hydride hydrogen compressor / K. B. Minko, M. S. Bocharnikov, Yu. B. Yanenko, M. V. Lototsky, A. Kolesnikov, **B. P. Tarasov** // *International Journal of Hydrogen Energy*. – **2018**. – V. 43. – P. 21874–21885. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.211>

Импакт-фактор: 8.1. Квартиль Q1. Категория K1.

11. **Tarasov B. P.** Cycling stability of RNi₅ (R = La, La+Ce) hydrides during the operation of metal hydride hydrogen compressor / **B. P. Tarasov**, M. S. Bocharnikov, Y. B. Yanenko, P. V. Fursikov, M. V. Lototsky // *International Journal of Hydrogen Energy*. – **2018**. – V. 43, No. 9. – P. 4415–4427. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.086>

Импакт-фактор: 8.1. Квартиль Q1. Категория K1.

12. Volodin A. A. Phase-structural transformations in a metal hydride battery anode La_{1.5}Nd_{0.5}MgNi₉ alloy and its electrochemical performance / A. A. Volodin, ChuBin Wan, R. V. Denys, G. A. Tsirlina, **B. P. Tarasov**, M. Fichtner, U. Ulmer, Yingda Yu, C. C. Nwakwo, V. A. Yartys // *International Journal of Hydrogen Energy*. – **2016**. – V. 41. – P. 9954–9967. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.01.089>

Импакт-фактор: 8.1. Квартиль Q1. Категория K1.

13. Volodin A. A. Hydrogen diffusion in La_{1.5}Nd_{0.5}MgNi₉ alloy electrodes of the Ni/MH battery / A. A. Volodin, R. V. Denys, G. A. Tsirlina, **B. P. Tarasov**, M. Fichtner, V. A. Yartys // *Journal of Alloys and Compounds*. – **2015**. – V. 645, S1. – P. S288–S291. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.201>

Импакт-фактор: 5.8. Квартиль Q1. Категория K1.

14. **Tarasov B. P.** Synthesis of hydrides by interaction of intermetallic compounds with ammonia / **B. P. Tarasov**, V. N. Fokin, E. E. Fokina, V. A. Yartys // *Journal of Alloys and Compounds*. – **2015**. – V. 645, S1. – P. S261–S266. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.007>

Импакт-фактор: 5.8. Квартиль Q1. Категория K1.

15. Satya Sekhar B. Performance analysis of cylindrical metal hydride beds with various heat exchange options / Sekhar B. Satya, M. Lototsky, A. Kolesnikov,

M. L. Moropeng, **B. P. Tarasov**, B. G. Pollet // *Journal of Alloys and Compounds*. – **2015**. – V. 645, S1. – P. S89–S95. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.272>
Импакт-фактор: 5.8. Квартиль Q1. Категория K1.

16. Gabis I. E. Influence of kinetics of hydrogen transport in a metal hydride anode on the ischarge properties of the Ni-MH batteries / I. E. Gabis, I. A. Chernov, M. A. Dobrotvorskiy, V. G. Kuznetsov, A. P. Voyt, **B. P. Tarasov**, A. M. Yafyasov // *Journal of Alloys and Compounds*. – **2015**. – V. 629. – P. 242–246.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.111>
Импакт-фактор: 5.8. Квартиль Q1. Категория K1.

17. Yartys V. A. Hydrogen assisted phase transition in a trihydride $MgNi_2H_3$ synthesised at high H_2 pressures: thermodynamics, crystallographic and electronic structures / V. A. Yartys, V. E. Antonov, A. I. Beskrovnyy, J.-C. Crivello, R. V. Denys, V. K. Fedotov, M. Gupta, V. I. Kulakov, M. A. Kuzovnikov, M. Latroche, Yu. G. Morozov, S. G. Sheverev, **Tarasov B. P.** // *Acta Materialia*. **2015**. V. 82. P. 316–327. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.09.012>
Импакт-фактор: 8.3. Квартиль Q1. Категория K1.

18. Gabis I. E. Modeling of metal hydride battery anodes at high discharge current densities and constant discharge currents / I. E. Gabis, E. A. Evard, A. P. Voyt, V. G. Kuznetsov, **B. P. Tarasov**, J.-C. Crivello, M. Latroche, R. V. Denis, Weikang Hu, V. A. Yartys // *Electrochimica Acta*. – **2014**. – V. 147. – P. 73–81.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.08.107>
Импакт-фактор: 5.5. Квартиль Q1. Категория K1.

19. **Tarasov B. P.** CFD simulation of heat and mass transfer processes in a metal hydride hydrogen storage system, taking into account changes in the bed structure / K. B. Minko, M. V. Lototskiy, I. E. Bessarabskay, **B. P. Tarasov** // *International Journal of Hydrogen Energy*, **2024**, available online 11 May 2024.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.05.083>
Импакт-фактор: 8.1. Квартиль Q1. Категория K1.

20. Lototskiy M. V. Tailoring of hydrogen generation by hydrolysis of magnesium hydride in organic acids solutions and development of generator of the pressurized H_2 based on this process / M. V. Lototskiy, M. W. Davids, T. K. Sekgobela, A. A. Arbuzov, S. A. Mozhzhukhin, Y. Zhu, R. Tang, **B. P. Tarasov** // *Inorganics*. – **2023**. – V. 11. – Article 319.
<https://doi.org/10.3390/inorganics11080319>
Импакт-фактор: 2.9. Квартиль Q2. Категория K1.

21. **Tarasov B.** Metal hydride hydrogen storage (compression) units operating at near-atmospheric pressure of the feed H_2 / **B. Tarasov**, A. Arbuzov, S. Mozhzhukhin, A. Volodin, P. Fursikov, M. Davids, J. Adeniran, M. Lototskiy // *Inorganics*. – **2023**. – V. 11. – Article 290.
<https://doi.org/10.3390/inorganics11070290>
Импакт-фактор: 2.9. Квартиль Q2. Категория K1.

22. Лотоцкий М. В. Расчет двухступенчатых металлгидридных компрессоров водорода с помощью модели фазовых равновесий

интерметаллид–водород / М. В. Лотоцкий, Э. Э. Фокина, И. Э. Бессарабская, **Б. П. Тарасов** // Неорганические материалы. – 2022. – Т. 58, № 11. – С. 1268–1276. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22110094>

Импакт-фактор: 0.886. Квартиль Q3. Категория K1.

23. Фокин В. Н. Гидрирование магния в присутствии интерметаллического соединения Mg_2Ni / В. Н. Фокин, П. В. Фурсиков, Э. Э. Фокина, **Б. П. Тарасов** // Неорганические материалы. – 2022. – Т. 58, № 11. – С. 1163–1169. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22110033>

Импакт-фактор: 0.886. Квартиль Q3. Категория K1.

24. Фокин В. Н. Гидрирование эвтектического сплава системы $Mg-Al$ / В. Н. Фокин, П. В. Фурсиков, Э. Э. Фокина, **Б. П. Тарасов** // Неорганические материалы. – 2021. – Т. 57, № 3. – С. 250–256. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21030040>

Импакт-фактор: 0.886. Квартиль Q3. Категория K1.

25. Фокин В. Н. Гидрирование сплава Y_2Fe / В. Н. Фокин, Э. Э. Фокина, **Б. П. Тарасов** // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51, № 6. – С. 640–644. <https://doi.org/10.7868/s0002337x15060044>

Импакт-фактор: 0.886. Квартиль Q3. Категория K1.

26. Володин А. А. Электропроводность композитов на основе оксида лантана с добавками углеродных нановолокон / А. А. Володин, П. В. Фурсиков, А. А. Бельмесов, Ю. М. Шульга, И. И. Ходос, М. Н. Абдусалюмова, **Б. П. Тарасов** // Неорганические материалы. – 2014. – Т. 50, № 7. – С. 726–734. <https://doi.org/10.7868/S0002337X14070161>

Импакт-фактор: 0.886. Квартиль Q3. Категория K1.

27. Фокин В. Н. Гидрирование интерметаллического соединения Zr_2Ni / В. Н. Фокин, Э. Э. Фокина, **Б. П. Тарасов** // Неорганические материалы. – 2014. – Т. 50, № 1. – С. 24–27. <https://doi.org/10.7868/S0002337X14010060>

Импакт-фактор: 0.886. Квартиль Q3. Категория K1.

28. Арбузов А. А. Магниевые водород-генерирующие материалы и устройство для генерации водорода / А. А. Арбузов, С. А. Можжухин, М. В. Лотоцкий, **Б. П. Тарасов** // Журнал прикладной химии. – 2023. – Т. 96, № 2. – С. 217–224. <https://elibrary.ru/item.asp?id=54661775>

Импакт-фактор: 0.935. Квартиль Q3. Категория K1.

29. Фурсиков П. В. Микроструктура водородсорбирующих композитов на основе эвтектического сплава магния с никелем / П. В. Фурсиков, В. Н. Фокин, Э. Э. Фокина, С. А. Можжухин, А. А. Арбузов, А. Н. Лапшин, И. И. Ходос, **Б. П. Тарасов** // Журнал прикладной химии. – 2022. – Т. 95, № 8. – С. 1006–1010. <https://doi.org/10.31857/S0044461822080072>

Импакт-фактор: 0.935. Квартиль Q3. Категория K1.

30. Фокин В. Н. Гидрирование смеси магния с ванадием / В. Н. Фокин, П. В. Фурсиков, Э. Э. Фокина, **Б. П. Тарасов** // Журнал прикладной химии. – 2022. – Т. 95, № 7. – С. 919–923.

<https://doi.org/10.31857/S0044461822070118>

Импакт-фактор: 0.935. Квартиль Q3. Категория K1.

31. Фокин В. Н. Гидрирование смесей магния с титаном / В. Н. Фокин, П. В. Фурсиков, Э. Э. Фокина, **Б. П. Тарасов** // Журнал неорганической химии. – 2022. – Т. 67, № 4. – С. 450–456.

<https://doi.org/10.31857/S0044457X22040055>

Импакт-фактор: 1.409. Квартиль Q3. Категория K1

32. Volodin A. A. Nickel-graphene nanostructures: Synthesis, study and applications / A. A. Volodin, A. A. Arbuzov, P. V. Fursikov, **B. P. Tarasov** // Macroheterocycles. – 2021. – V. 14, No. 2. – P. 180–184.

<https://doi.org/10.6060/mhc201129v>

Импакт-фактор: 1.0. Квартиль Q3. Категория K1.

33. Фокин В. Н. Гидрирование интерметаллических соединений ACo_3 ($A = Ce, Y$) водородом и аммиаком / В. Н. Фокин, В. Б. Сон, Э. Э. Фокина, **Б. П. Тарасов** // Журнал прикладной химии. – 2020. – Т. 93, № 12. – С. 1734–1739.

<https://doi.org/10.31857/S004446182012004X>

Импакт-фактор: 0.935. Квартиль Q3. Категория K1.

34. Сон В. Б. Применение интерметаллидов $(La,Ce)Ni_5$ в системах водородного аккумулирования энергии / В. Б. Сон, Ю. Я. Шимкус, С. А. Можжухин, М. С. Бочарников, Э. Э. Фокина, **Б. П. Тарасов** // Журнал прикладной химии. – 2020. – Т. 93, № 9. – С. 1332–1339.

<https://doi.org/10.31857/S0044461820090108>

Импакт-фактор: 0.935. Квартиль Q3. Категория K1.

35. Сон В. Б. Водородсорбционные свойства интерметаллидов $La_{3-x}Mg_xCo_9$ ($x=1.2, 1.5, 2$) / В. Б. Сон, **Б. П. Тарасов** // Журнал неорганической химии. – 2020. – Т. 65, № 2. – С. 147–153.

<https://doi.org/10.31857/S0044457X20020191>

Импакт-фактор: 1.409. Квартиль Q3. Категория K1.

36. Фокин В. Н. Гидрирование интерметаллического соединения $Mg_{17}Al_{12}$ / В. Н. Фокин, П. В. Фурсиков, Э. Э. Фокина, И. И. Коробов, А. М. Фаттахова, **Б. П. Тарасов** // Журнал неорганической химии. – 2019. – Т. 64, № 9. – С. 909–915.

<https://doi.org/10.1134/S0044457X19090125>

Импакт-фактор: 1.409. Квартиль Q3. Категория K1.

37. Фокин В. Н. Исследование взаимодействия титана и его сплавов с железом с водородом и аммиаком / В. Н. Фокин, Э. Э. Фокина, **Б. П. Тарасов** // Журнал прикладной химии. – 2019. – Т. 92, № 1. – С. 39–48.

<https://doi.org/10.1134/S0044461819010055>

Импакт-фактор: 0.935. Квартиль Q3. Категория K1.

38. Фокин В. Н. Гидрирование сплава магния с Mg_2Yb / В. Н. Фокин, Э. Э. Фокина, **Б. П. Тарасов** // Журнал неорганической химии. – 2018. – Т. 63, № 12. – С. 1589–1594.

<https://doi.org/10.1134/S0044457X18120085>

Импакт-фактор: 1.409. Квартиль Q3. Категория K1.

39. **Тарасов Б. П.** Композиты с 2D-графеновыми структурами для водородной энергетики и катализа процессов с участием водорода / **Б. П. Тарасов**, А. А. Арбузов, С. А. Можжухин, А. А. Володин, П. В. Фурсиков // Журнал структурной химии. – 2018. – Т. 59, № 4. – С. 867–875.

<https://doi.org/10.26902/JSC20180411>

Импакт-фактор: 1.2. Квартиль Q3. Категория K1.

40. Фурсиков П. В. Водородсорбирующие магниевые сплавы и композиты / П. В. Фурсиков, **Б. П. Тарасов** // Известия АН, серия Химическая. – 2018. – № 2. – С. 193–199. <https://elibrary.ru/item.asp?id=32383213>

Импакт-фактор: 2.086. Квартиль Q3. Категория K1.

41. Сон В. Б. Водородсорбционные и электрохимические свойства интерметаллических соединений La_2MgNi_9 и $\text{La}_{1.9}\text{Mg}_{1.1}\text{Ni}_9$ / В. Б. Сон, А. А. Володин, Р. В. Денис, В. А. Яртысь, **Б. П. Тарасов** // Известия АН, Серия химическая. – 2016. – № 8. – С. 1971–1976.

<https://www.elibrary.ru/item.asp?id=26569429>

Импакт-фактор: 2.086. Квартиль Q3. Категория K1.

42. Арбузов А. А. Синтез графеноподобных наноструктур и формирование на их основе катализаторов и водород-аккумулирующих композитов / А. А. Арбузов, С. А. Можжухин, А. А. Володин, П. В. Фурсиков, **Б. П. Тарасов** // Известия АН, Серия химическая. – 2016. – № 8. – С. 1893–1901. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=26569421>

Импакт-фактор: 2.086. Квартиль Q3. Категория K1.

43. **Тарасов Б. П.** Диспергирование и фазовые превращения при взаимодействии с аммиаком интерметаллических соединений и сплавов Ti, Zr и Y с железом и никелем / **Б. П. Тарасов**, Э. Э. Фокина, В. Н. Фокин // Известия АН, Серия химическая. – 2016. – № 8. – С. 1887–1892.

<https://www.elibrary.ru/item.asp?id=26569420>

Импакт-фактор: 2.086. Квартиль Q3. Категория K1.

44. Фокин В. Н. Фазовые превращения в системах $\text{Ti}_2\text{Fe}-\text{H}_2$ и $\text{Ti}_2\text{Fe}-\text{NH}_3$ / В. Н. Фокин, Э. Э. Фокина, И. И. Коробов, **Б. П. Тарасов** // Журнал неорганической химии. – 2016. – Т. 61, № 7. – С. 931–935.

<https://doi.org/10.7868/S0044457X16070047>

Импакт-фактор: 1.409. Квартиль Q3. Категория K1.

45. Фокин В. Н. Гидрирование интерметаллического соединения Ti_2Ni / В. Н. Фокин, Э. Э. Фокина, И. И. Коробов, **Б. П. Тарасов** // Журнал неорганической химии. – 2014. – Т. 59, № 10. – С. 1308–1311. <https://doi.org/10.7868/S0044457X14100079>

Импакт-фактор: 1.409. Квартиль Q3. Категория K1.

46. **Тарасов Б. П.** Синтез гидридов интерметаллических соединений / **Б. П. Тарасов**, Э. Э. Фокина, В. Н. Фокин // Журнал общей химии. – 2014. – Т. 84, № 2. – С. 199–203. <https://elibrary.ru/item.asp?id=21315129>

Импакт-фактор: 0.752. Квартиль Q3. Категория K1.

47. Kalmykov P. A. Palladium-containing graphene-like materials: preparation and application as hydrogenation catalysts / P. A. Kalmykov, A. A. Arbuzov, N. A. Magdalinova, **B. P. Tarasov**, M. V. Klyuev // *Petroleum Chemistry*. – 2016. – V. 56, No. 6. – P. 503–509. <https://doi.org/10.1134/S0965544116060025>
Импакт-фактор: 1.3. Квартиль Q3. Категория K1.

48. Тарасов Б. П. Водород-аккумулирующие материалы на основе сплавов титана с железом / М. В. Лотоцкий, М. В. Дэвидс, В. Н. Фокин, Э. Э. Фокина, Б. П. Тарасов // *Теплоэнергетика*. – 2024. – № 3. – С. 85–101.
DOI: 10.56304/S0040363624030032

Импакт-фактор: 0.9. Квартиль Q2. Категория K1.

49. Тарасов Б. П. Гидрирование интерметаллического соединения TiFe в присутствии твердого раствора водорода $TiFeH_{-0.1}$ / В. Н. Фокин, П. В. Фурсиков, Э. Э. Фокина, М. В. Лотоцкий, Б. П. Тарасов // *Журнал прикладной химии*. – 2024. – Т. 97. – Вып. 1. – С. 37–44.

DOI: 10.31857/S0044461824010055; EDN: LIUYTD

Импакт-фактор: 0.935. Квартиль Q3. Категория K1.

50. **Tarasov B. P.** Hydrogen and metal hydride energy technologies: Current state and problems of commercialization / **B. P. Tarasov**, M. V. Lototsky // *High Energy Chemistry*. – 2023. – V. 57, Suppl. 2. – P. S355–S365.

<https://doi.org/10.1134/S0018143923080222>

Импакт-фактор: 0.9. Квартиль Q4. Категория K2.

51. Volodin A. A. Advanced materials for metal hydride power sources / A. A. Volodin, A. N. Lapshin, I. O. Yakushin, **B. P. Tarasov** // *High Energy Chemistry*. – 2023. – V. 57, Suppl. 2. – P. S370–S374.

<https://doi.org/10.1134/S0018143923080246>

Импакт-фактор: 0.9. Квартиль Q4. Категория K2.

52. Fokin V. N. Hydrogenation of magnesium in the presence of the Ti_2Ni intermetallide / V. N. Fokin, P. V. Fursikov, E. E. Fokina, **B. P. Tarasov** // *High Energy Chemistry*. – 2023. – V. 57, Suppl. 2. – P. S304–S309.

<https://doi.org/10.1134/S001814392308009X>

Импакт-фактор: 0.9. Квартиль Q4. Категория K2.

53. Fursikov P. V. Microstructure of hydrogenated magnesium–nickel eutectic alloy-based composites and its changes during hydrogen absorption/desorption cycling / P. V. Fursikov, V. N. Fokin, E. E. Fokina, A. A. Arbuzov, I. I. Khodos, M. V. Lototsky, **B. P. Tarasov** // *High Energy Chemistry*. – 2023. – V. 57, Suppl. 2. – P. S310–S315.

<https://doi.org/10.1134/S0018143923080106>

Импакт-фактор: 0.9. Квартиль Q4. Категория K2.

54. Колобов Ю. Р. Влияние водородной обработки на механические свойства наноструктурированного титана / Ю. Р. Колобов, Е. Ф. Дударев, Г. П. Почивалова, В. И. Торганчук, Е. В. Голосов, **Б. П. Тарасов** // *Известия высших учебных заведений. Физика*. – 2015. – Т. 58, № 8. – С. 145–147.

<https://www.elibrary.ru/item.asp?id=24169428>

Импакт-фактор: 0.671. Квартиль Q4. Категория K2.

55. **Тарасов Б. П.** Никель-графеновый катализатор гидрирования магния и синтеза углеродных наноструктур / **Б. П. Тарасов**, А. А. Арбузов, А. А. Володин, С. А. Можжухин, М. В. Клюев // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2017. – Т. 60, № 8. – С. 43–46.

<https://doi.org/10.6060/tcct.2017608.5645>

Импакт-фактор: 1.896. Квартиль Q4. Категория K2.

56. Володин А. А. Корреляция между характеристиками процессов газофазного и электрохимического гидрирования интерметаллических соединений / А. А. Володин, П. В. Фурсиков, Э. Э. Фокина, **Б. П. Тарасов** // Журнал физической химии. – 2020. – Т. 94, № 5. – С. 796–802.

<https://doi.org/10.31857/S0044453720050258>

Импакт-фактор: 0.722. Квартиль Q4. Категория K2.

57. Фурсиков П. В. Фазовый состав и микроструктура водородсорбирующих композитов эвтектического сплава Mg–Ni с графеноподобным материалом / П. В. Фурсиков, А. М. Слепцова, С. А. Можжухин, А. А. Арбузов, В. Н. Фокин, Э. Э. Фокина, И. И. Ходос, **Б. П. Тарасов** // Журнал физической химии. – 2020. – Т. 94, № 5. – С. 789–795.

<https://doi.org/10.31857/S0044453720050076>

Импакт-фактор: 0.722. Квартиль Q4. Категория K2.

58. Арбузов А. А. Каталитический синтез и исследование углерод-графеновых структур / А. А. Арбузов, А. А. Володин, **Б. П. Тарасов** // Журнал физической химии. – 2020. – Т. 94, № 5. – С. 760–765.

<https://doi.org/10.31857/S0044453720050039>

Импакт-фактор: 0.722. Квартиль Q4. Категория K2.

59. **Тарасов Б. П.** Особенности гидрирования магния с Ni-графеновым покрытием / **Б. П. Тарасов**, С. А. Можжухин, А. А. Арбузов, А. А. Володин, Э. Э. Фокина, П. В. Фурсиков, М. В. Лотоцкий, В. А. Яртысь // Журнал физической химии. – 2020. – Т. 94, № 5. – С. 772–777.

<https://doi.org/10.31857/S0044453720050234>

Импакт-фактор: 0.722. Квартиль Q4. Категория K2.

60. Клюев М. В. Палладийсодержащий графеноподобный материал: синтез и каталитическая активность / М. В. Клюев, А. А. Арбузов, Н. А. Магдалинова, П. А. Калмыков, **Б. П. Тарасов** // Журнал физической химии. – 2016. – Т. 90, № 9. – С. 1331–1335.

<https://doi.org/10.7868/S0044453716090144>

Импакт-фактор: 0.722. Квартиль Q4. Категория K2.

61. Арбузов А. А. Эпоксидные композиты с термически восстановленным оксидом графита и их свойства / А. А. Арбузов, В. Е. Мурадян, **Б. П. Тарасов**, Е. А. Соколов, С. Д. Бабенко // Журнал физической химии. – 2016. – Т. 90, № 5. – С. 663–667.

<https://doi.org/10.7868/S0044453716050071>

Импакт-фактор: 0.722. Квартиль Q4. Категория K2.

Патенты РФ:

1. Патент RU 2551673 C1 «Палладийсодержащий катализатор гидрирования и способ его получения» (Арбузов А.А., Клюев М.В., Калмыков П.А., **Тарасов Б.П.**, Магдалинова Н.А., Мурадян В.Е.), приоритет от 27.12.2013 г., дата госрегистрации 23.04.2015 г., Бюлл. № 15, 2015.

2. Патент РФ № 167781 на полезную модель «Металлогидридный аккумулятор водорода многократного действия с улучшенным теплообменом» (**Тарасов Б.П.**, Каган К.Л., Фурсиков П.В., Фокин В.Н., Арбузов А.А., Володин А.А.), приоритет от 27.11.2015 г., дата госрегистрации 30.12.2016 г., Бюлл. № 1, 2017.

3. Патент RU 2646530 «Портативный водородный источник электропитания» (Володин А.А., Кашин А.М., Левченко А.В., Сивак А.В., **Тарасов Б.П.**, Чуб А.В.), приоритет от 16.07.2015, дата госрегистрации 06.03.2018. Бюлл. № 7, 2018.

4. Патент RU № 2660232 «Никель-графеновый катализатор гидрирования и способ его получения» (Арбузов А.А., Можжухин С.А., Володин А.А., Фурсиков П.В., **Тарасов Б.П.**), приоритет от 15.06.2016 г., дата госрегистрации 10.07.2018 г. Бюлл. № 19, 2018.

5. Патент RU № 2675882 «Водород-аккумулирующие материалы и способ их получения» (Арбузов А.А., Можжухин С.А., Володин А.А., Фурсиков П.В., **Тарасов Б.П.**), приоритет от 21.12.2016 г., дата госрегистрации 25.12.2018 г. Бюлл. № 36, 2018.

6. Патент RU № 2729567 «Способ повышения эффективности металлогидридных теплообменников» (**Тарасов Б.П.**, Фурсиков П.В., Фокин В.Н., Арбузов А.А., Володин А.А., Можжухин С.А., Шимкус Ю.Я.), приоритет от 18.12.2019 г., дата госрегистрации 07.08.2020 г. Бюлл. № 22, 2020.

7. Патент RU № 2735285 «Способ получения компримированного водорода и устройство для его осуществления» (Арбузов А.А., Шимкус Ю.Я., Можжухин С.А., Сон В.Б., **Тарасов Б.П.**), приоритет от 18.12.2019 г., дата госрегистрации 29.10.2020 г. Бюлл. № 31, 2020.

8. Патент RU № 2748480 «Способ улучшения водородсорбционных характеристик порошковой заправки металлогидридного аккумулятора водорода» (Фурсиков П.В., Можжухин С.А., Слепцова А.М., Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Арбузов А.А., Володин А.А., **Тарасов Б.П.**), приоритет от 24.09.2020 г., дата госрегистрации 26.05.2021 г. Бюлл. № 15, 2021.

9. Патент RU № 2748974 «Никельсодержащий углерод-графеновый катализатор гидрирования и способ его получения» (Арбузов А.А., Володин А.А., Можжухин С.А., Фурсиков П.В., **Тарасов Б.П.**), приоритет от 28.07.2020 г., дата госрегистрации 02.06.2021 г. Бюлл. № 16, 2021.

10. Патент RU № 2758442 «Композитный катодный материал и способ его получения» (Володин А.А., Слепцов А.В., Арбузов А.А., Фурсиков П.В., **Тарасов Б.П.**), приоритет от 08.12.2020 г., дата госрегистрации 28.10.2022 г. Бюлл. № 31, 2021.

11. Патент на полезную модель № 220568 «Металлогидридный аккумулятор водорода низкого давления многократного действия» (**Тарасов Б.П.**, Арбузов А.А., Можжухин С.А., Володин А.А., Фурсиков П.В., Лотоцкий М.В.), приоритет от 05.04.2023 г., дата госрегистрации 21.09.2023 г. Бюлл. № 27, 2023.

Главы в монографиях:

1. **Тарасов Б.П.**, Лотоцкий М.В. Водородные и металлогидридные энерготехнологии: современное состояние и проблемы коммерциализации (глава 1, с. 5–30) // Органические и гибридные наноматериалы: получение, исследование, применение: монография / под ред. В. Ф. Разумова, М. В. Клюева. – Иваново: Иван. гос. ун-т, 2023. – 404 с. 500 экз. ISBN 978-5-7807-1432-3.

2. Лотоцкий М.В., Дэвидс М.В., Фокин В.Н., Фокина Э.Э., **Тарасов Б.П.** Разработка водород-аккумулирующих материалов на основе сплавов титана с железом: проблемы и решения (глава 2, с. 31–62) // Органические и гибридные наноматериалы: получение, исследование, применение: монография / под ред. В. Ф. Разумова, М. В. Клюева. – Иваново: Иван. гос. ун-т, 2023. – 404 с. 500 экз. ISBN 978-5-7807-1432-3.

3. Арбузов А.А., **Тарасов Б.П.** Графен и композиционные материалы на его основе (глава 1, с. 5–36). // Органические и гибридные наноматериалы: получение и перспективы применения: монография / под ред. В.Ф. Разумова, М.В. Клюева. – Иваново: Иван. гос. ун-т, 2017. – 516 с. 500 экз. ISBN 978-5-7807-1226-8.

4. Володин А.А., **Тарасов Б.П.** Наноматериалы для никель–металлогидридных аккумуляторов (глава 2, с. 37–59). // Органические и гибридные наноматериалы: получение и перспективы применения: монография / под ред. В.Ф. Разумова, М.В. Клюева. – Иваново: Иван. гос. ун-т, 2017. – 516 с. 500 экз. ISBN 978-5-7807-1226-8.

5. Можжухин С.А., Арбузов А.А., Клюев М.В., **Тарасов Б.П.** Водород-аккумулирующие материалы на основе магния (глава 4, с. 79–103). // Органические и гибридные наноматериалы: получение и перспективы применения: монография / под ред. В.Ф. Разумова, М.В. Клюева. – Иваново: Иван. гос. ун-т, 2017. – 516 с. 500 экз. ISBN 978-5-7807-1226-8.

Учебное пособие:

Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В. Водородные и металлогидридные энерготехнологии. Учебное пособие. / под ред. Б.М. Булычева, М.В. Клюева. – Черноголовка: ФИЦ ПХФимХ РАН, 2024. – 250 с. ISBN 978-5-91845-114-4.

Показатели публикационной активности по РИНЦ на 15.08.2024 г.

Название показателя	Значение
➤ Число публикаций на eLibrary.ru	420
➤ Число публикаций в РИНЦ	400
➤ Число публикаций, входящих в ядро РИНЦ	262
➤ Число цитирований из публикаций на eLibrary.ru	5316
➤ Число цитирований из публикаций, входящих в РИНЦ	5192
➤ Число цитирований из публикаций, входящих в ядро РИНЦ	3892
➤ Индекс Хирша по всем публикациям на eLibrary.ru	34
➤ Индекс Хирша по публикациям в РИНЦ	34
➤ Индекс Хирша по ядру РИНЦ	28
➤ Число публикаций, процитировавших работы автора	3002
➤ Число ссылок на самую цитируемую публикацию	208
➤ Число публикаций автора, процитированных хотя бы один раз	317 (79,3%)
➤ Среднее число цитирований в расчете на одну публикацию	13,05

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ГОДАМ	
Год публикации	Публикаций
2024	4
2023	12
2022	19
2021	12
2020	11
2019	6
2018	12
2017	11
2016	17
2015	18
2014	10
2013	11
2012	7
2011	17

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИТИРУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ГОДАМ	
Год	Публикаций
2024	191
2023	277
2022	272
2021	263
2020	202
2019	174
2018	133
2017	162
2016	146
2015	128
2014	129
2013	146
2012	135
2011	136

Благодарности

Автор выражает глубокую признательность и благодарность:

– **своему научному консультанту** – первому научному наставнику – д.х.н.

Бульчеву Б.М. – за долгое плодотворное сотрудничество и за многолетние уговоры в необходимости защиты,

– **членам Ученого совета ФИЦ ПХФ и МХ РАН** – за поддержку Лаборатории водород-аккумулирующих материалов и Комплекса лабораторий водородного материаловедения,

– **коллегам и друзьям** – д.х.н. Клямкину С.Н., д.х.н. Яргысю В.А., к.х.н. Лотоцкому М.В., к.х.н. Щуру Д.В., к.х.н. Шульге Ю.М., д.х.н. Ключеву М.В., д.ф.-м.н. Антонову В.Е., д.ф.-м.н. Габису И.Е. – за многолетнюю совместную работу и ценные советы,

– **сотрудникам Комплекса лабораторий водородного материаловедения**, особенно основным соавторам публикаций – Фокину В.Н., Фокиной Э.Э., Шилкину С.П., Фурсикову П.В., Володину А.А., Арбузову А.А. – за многолетнее и плодотворное сотрудничество,

– **членам секции № 6 Ученого совета ФИЦ ПХФ и МХ РАН** и рецензентам д.х.н. Чаркину О.П., д.ф.-м.н. Колобову Ю.Р., д.ф.-м.н. Укше А.Е. – за ценные советы и полезные рекомендации,

– **оппонентам и членам диссовета ИОНХ РАН** – за доброжелательную критику и ценные советы на будущее,

– **РФФИ, РНФ и Минорбнауки** – за финансирование работ по теме диссертации,

– **своей семье** – жене, детям и внукам – за поддержку, терпение и понимание.