

ГИДРИРОВАНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ TiFe В ПРИСУТСТВИИ ТВЕРДОГО РАСТВОРА ВОДОРОДА TiFeH_{~0.1}

© В. Н. Фокин¹, П. В. Фурсиков¹, Э. Э. Фокина¹, М. В. Лотоцкий^{1,2}, Б. П. Тарасов^{1,3,4}

¹ Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, 142432, г. Черноголовка, Московская обл., пр. Академика Н. Н. Семенова, д. 1

² HySA Systems Centre of Competence, University of the Western Cape, Robert Sobukwe Rd., Bellville, 7535 South Africa

³ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, д. 1

⁴ Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Факультет физики, 101000, г. Москва, ул. Мясницкая, д. 20
E-mail: fvn@icp.ac.ru

Поступила в Редакцию 29 февраля 2024 г.

После доработки 16 апреля 2024 г.

Принята к публикации 8 мая 2024 г.

Исследовано гидрирование сплава TiFe, приготовленного в условиях, близких к условиям крупномасштабного производства. Показано, что данный сплав в условиях эксперимента (дегазация при комнатной температуре, выдержка в водороде под давлением до 3.5 МПа и температуре до 350°C в течение 14 ч с последующим охлаждением до комнатной температуры под давлением водорода) водород не поглощает. В то же время смесь исходного сплава с добавкой предварительно синтезированного твердого раствора водорода в интерметаллиде TiFe (TiFeH_{~0.1}), взятой в количестве от 20 до 30 мас%, эффективно гидрируется в близких условиях — количество водорода в продукте гидрирования смеси приближается к 95% от содержания водорода в дигидриде TiFeH₂. Установлены оптимальные условия гидрирования сплава: температуры дегазации и гидрирования 20 и 280°C соответственно, давление водорода 3.0 МПа при общей продолжительности процесса 6 ч в присутствии 20 мас% TiFeH_{~0.1}. Разработанную методику можно использовать для гидрирования водород-аккумулирующих сплавов на основе TiFe, производимых в крупных масштабах.

Ключевые слова: титан; железо; интерметаллид; водород; гидрирование; твердый раствор; TiFeH₂
DOI: 10.31857/S0044461824010055; EDN: LIUYTD

Одна из проблем водородной энергетики — компактное и безопасное хранение и транспортировка водорода [1]. Для решения этой проблемы пригоден метод хранения водорода в химически связанном состоянии — в виде гидридов интерметаллических соединений.

Одним из классических примеров использования интерметаллида как обратимо сорбирующего водород вещества является соединение TiFe. Водород-аккумулирующие свойства TiFe были открыты еще в 1974 г. J. J. Reilly и R. H. Wiswall [2], но интенсивность исследований этого соединения не ослабевает:

за 2020–2023 гг. опубликовано несколько обзоров [например, 3, 4] и более 100 работ как экспериментального, так и теоретического характера. Такой интерес обусловлен сравнительно высокой водородоемкостью гидрида TiFeH_2 (1.86 мас%), невысоким равновесным давлением диссоциации гидрида (~ 0.2 МПа при 20°C), устойчивостью к гидрогенолизу при повторении циклов гидрирование–дегидрирование, экологической безопасностью при работе, доступностью и невысокой стоимостью металлов, составляющих интерметаллид [2, 5].

Диаграмма состояния системы Ti-Fe характеризуется наличием двух интерметаллических соединений: TiFe , образующегося по перитектической реакции при 1320°C и кристаллизующегося в структурном типе CsCl ($a = 0.2975$ нм), и TiFe_2 , образующегося конгруэнтно, кристаллизующегося в структурном типе MgZn_2 [$a = 0.477(4)$, $c = 0.779(4)$ нм] и имеющего широкую область гомогенности (8–10 ат%).¹

Интерметаллид TiFe обратимо взаимодействует с водородом, образуя твердые растворы водорода в металлической матрице и гидриды интерметаллида общего состава TiFeH_x . В ходе гидрирования сначала образуется твердый раствор водорода ($x = \leq 0.2$; $a = 0.2979$ нм для состава, соответствующего $x = 0.06$), который после насыщения переходит в «моногидрид» и «дигидрид», составы которых соответствуют значениям x в диапазонах 0.94–1.7 и 1.7–2.0 соответственно. Образование «моногидрида» сопровождается ромбической деформацией кубической кристаллической решетки исходного интерметаллида с увеличением объема элементарной ячейки на формульную единицу TiFe ($\Delta V/V_0 = 11\text{--}12\%$). Образование «дигидрида» сопровождается дальнейшим ростом расширения ромбической кристаллической решетки ($\Delta V/V_0 = 17\text{--}18\%$) с возможной моноклинной деформацией [2, 5, 6].

Наилучшими сорбционными характеристиками из сплавов системы Ti-Fe обладает интерметаллическое соединение стехиометрического состава TiFe , имеющее область гомогенности около 3 ат% (49–51 ат% Ti).² Малая ширина области гомогенности требует особой тщательности при выплавке интерметаллида, так как отклонение стехиометрии в сторону снижения содержания Ti до 46–48 ат% вызывает появление в сплаве не взаимодействующего с водородом соединения TiFe_2 , а в двухфазных сплавах состава $\text{Ti} + \text{TiFe}$,

содержащих ≥ 52 ат% Ti , при гидрировании образуется устойчивый до высоких температур дигидрид TiH_2 [2, 7].

При кажущейся перспективности интерметаллида TiFe как обратимо сорбирующего водород вещества его практическое использование в металлургических аккумуляторах водорода затруднено необходимостью активации сплава в жестких условиях, а также высокими требованиями к соблюдению стехиометрии, чистоте исходного сплава и поглощаемого водорода [2, 5, 8]. Активация интерметаллида для его последующего гидрирования требует многократного повторения обработки в атмосфере водорода при высоких температурах ($>500^\circ\text{C}$) и давлениях (>6.5 МПа) или нагревания сплава до $400\text{--}450^\circ\text{C}$ под давлением водорода 0.7 МПа с последующим вакуумированием и повторным нагреванием при 200°C под давлением водорода 6.5 МПа [2, 5, 9].

Устранение проблем активации интерметаллида TiFe , упрощение методик работы с ним и улучшение его эксплуатационных характеристик по-прежнему не теряют своей актуальности, так как решение этих задач позволит разработать приемлемую технологию крупномасштабного производства такого интерметаллида и сплавов на его основе для широкого применения в аккумуляторах водорода и устройствах на их основе.

Одним из подходов к решению данных задач является использование легко гидрируемых добавок к исходному сплаву, включая интерметаллиды типа AB_5 [10, 11] и AB_2 [12]. По мнению авторов, аналогичную роль могла бы играть добавка предварительно наводороженного исходного сплава, процессы гидрирования и дегидрирования которого протекают в мягких условиях и не требуют предварительной активации.

Цель работы — оценка возможности эффективно гидрирования интерметаллического соединения TiFe как перспективного обратимо сорбирующего водород материала в присутствии добавки твердого раствора водорода в исходном интерметаллиде.

Экспериментальная часть

Интерметаллид TiFe готовили методом вакуумно-дуговой плавки в медном, охлаждаемом водой кристаллизаторе полупромышленной вакуумной дуговой печи с массой загрузки шихты 1 кг. Компоненты шихты включали титан чистотой 99.98% (марка ВТ1-00, ООО «РедМетСплав») и железо чистотой 99.9% (Арко Тип-1, ООО «СтальСервис»). Отжиг полученного сплава не проводили, далее такой сплав обозначен как TiFe^* .

¹ Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / Под общей ред. акад. Н. П. Лякишева. Т. 2. М.: Машиностроение, 1997. С. 569–571.

² Там же.

Для приготовления добавки предварительно наводороженного интерметаллида (TiFeH_x) использовали высокочистый TiFe, приготовленный сплавлением шихты соответствующих металлов (Ti и Fe) тех же производителей в лабораторной электродуговой печи (масса загрузки 20 г) с нерасходуемым вольфрамовым электродом под давлением аргона 0.2 МПа высокой чистоты (марка 4.8, ООО «НИИ КМ»). Отжиг сплава проводили в запаянных в вакууме кварцевых ампулах при 800°C в течение 1440 ч, а затем — при 900°C в течение 240 ч. По данным химического анализа спектрофотометрическим методом на спектрофотометре КФК-2 (ООО «ПрофМТ») полученный сплав содержал 50 ат% Ti, рентгенофазовым анализом подтверждена его однородность и кристаллическая структура типа CsCl с периодом решетки $a = 0.2973$ нм.

Порошки сплавов TiFe для дальнейшего гидрирования готовили измельчением слитков в металлической ступке с последующим отсевом фракций с размером частиц 500 мкм. Навески порошка во всех синтезах составляли около 10 г; перед загрузкой в автоклав их тщательно перемешивали.

Гидрирование проводили в металлическом стакане, который помещали в реактор-автоклав лабораторной установки высокого давления типа Сивертса емкостью 60 мл. Давление водорода измеряли образцовым манометром МО класса точности 0.4 (ООО «Манометр»).

Для гидрирования использовали высокочистый водород (99.999 мас%), выделяемый при нагревании изготовленного в нашей лаборатории металлгидридного аккумулятора на основе интерметаллического соединения LaNi₅ [13].

Содержание водорода в продуктах гидрирования устанавливали волюмометрическим методом и химическим анализом на универсальном элементном CHNOS анализаторе Vario MICRO cube (Elementar).

В ходе получения TiFeH_x порошок высокочистого интерметаллида TiFe дегазировали путем вакуумирования автоклава с образцом при температуре ~20°C в течение 1 ч, после чего автоклав заполняли водородом до давления 2.5 МПа. Поглощение водорода начиналось без индукционного периода и практически заканчивалось за 120 ч. По волюмометрическим данным содержание водорода в полученном гидриде соответствовало составу TiFeH_{1.96}. При уменьшении давления в автоклаве до 0.1 МПа происходит разложение дигидрида с выделением водорода до образования продукта, который, по данным химического анализа, содержал около 0.1 мас% водорода, что соответствует составу твердого раствора TiFeH_{0.1} с периодом решетки $a = 0.2981$ нм. Такой состав устойчив при комнатной температуре, а в атмосфере водорода гидрируется снова с образованием дигидрида TiFeH_{1.96}, который таким образом играет роль поставщика активного водорода и является эффективным гидрирующим агентом. Поэтому состав TiFeH_{0.1} можно использовать в качестве катализирующей добавки в экспериментальной работе по исследованию гидрирования сплавов в различных условиях.

Для дальнейших исследований использовали порошки сплава TiFe* и его смесей с TiFeH_{0.1}, взятых в различных соотношениях. Дегазацию и последующее гидрирование образцов проводили при различных температурах на протяжении нескольких циклов. Составы исследованных образцов и условия дегазации и гидрирования приведены в табл. 1.

Таблица 1
Условия дегазации и гидрирования сплава TiFe*

Образец	Состав образца	Количество добавки, мас%	Температура дегазации T , °C	Условия гидрирования		
				T , °C	P_{H_2} , МПа	количество циклов/ τ , ч
1	9.4 г TiFe* + 2.35 г TiFeH _{0.1}	25.0	20	300	3.5	5/10
2	7.8 г TiFe* + 2.34 г образца 1	30.0	20	300	3.0	6/12
3	12 г TiFe* + 3 г образца 1	25.0	250	270	3.0	5/10
4	11.55 г TiFe* + 3.47 г образца 1	30.0	150	280	2.5	6/12
5	10.4 г TiFe* + 2.1 г образца 3	20.0	20	300	2.5	5/10
6	8.6 г TiFe* + 2.58 г образца 3	30.0	20	280	3.2	4/8
7	8.75 г TiFe* + 2.63 г образца 6	30.0	20	290	2.8	3/6
8	9.31 г TiFe* + 1.86 г образца 6	20.0	20	280	3.0	3/6

Примечание. TiFe* — сплав TiFe, приготовленный вакуумно-дуговой плавкой без последующего отжига.

Фазовый состав образцов исследовали методом рентгенофазового анализа на порошковом дифрактометре Aeris (Malven PANalytical B.V.) с использованием CuK_α -излучения в диапазоне брэгговских углов $2\theta = 5^\circ\text{--}140^\circ$ при комнатной температуре. Дифрактограммы обрабатывали с использованием пакета программ полнопрофильного анализа GSAS.¹ Для учета приборной поправки использовали эталонную рентгенограмму отожженного корунда.

Термическую устойчивость продуктов реакций исследовали на установке синхронного анализа STA 409 Luxx (Netzsch), регистрацию кривых потерь веса и дифференциальную сканирующую калориметрию проводили при программируемом нагреве со скоростью $10 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ в потоке аргона.

Все операции по подготовке образцов для гидрирования и различных видов анализа проводили в сухом боксе (MBRAUN) в атмосфере аргона.

Обсуждение результатов

По данным рентгенофазового анализа (рис. 1, б), выплавленный по описанной выше методике сплав TiFe^* содержал 85–90 мас% основной фазы TiFe , кристаллизующейся в пространственной группе симметрии $Pm\bar{3}m$ (221) с периодом решетки $a = 0.2976 \text{ нм}$, близким к значению, приведенному в литературе — $a = 0.2979 \text{ нм}$ [14]. Также было обнаружено присутствие малых (до 5 мас%) количеств твердого раствора на основе объемноцентрированной кубической решетки $\alpha\text{-Fe}$, интерметаллида TiFe_2 и кислородсодержащего интерметаллида $\eta\text{-Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}_{1-x}$, появление которых можно объяснить диспропорционированием TiFe вследствие его взаимодействия с кислородом из остаточной атмосферы печи либо шихты технической чистоты при повышенных температурах [15].

Вместе с тем было установлено, что данный сплав в условиях получения твердого раствора $\text{TiFeH}_{0.1}$, указанных выше, водород не поглощает. Повышение температуры в реакторе до 300°C при давлении водорода 3.5 МПа и продолжительности гидрирования 14 ч также не привело к образованию гидридных фаз интерметаллида TiFe^* . Вероятной причиной подавления реакции гидрирования является пассивация поверхности частиц сплава кислородом с образованием плотного слоя оксидов титана, затрудняющего доступ водорода к активным центрам диссоциатив-

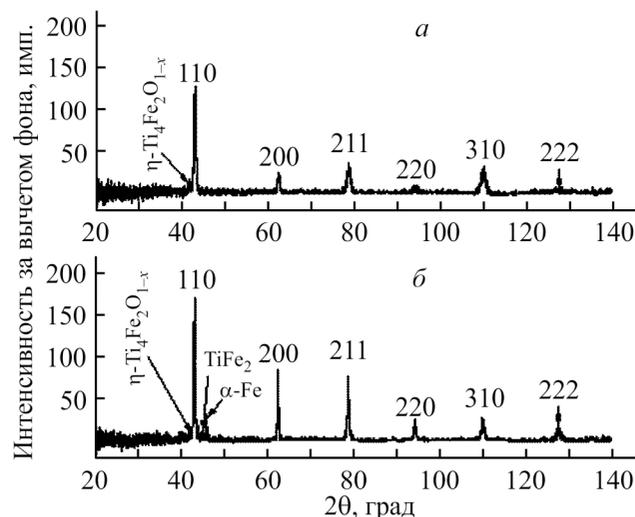


Рис. 1. Дифрактограммы смеси выплавленного сплава TiFe без последующего отжига (TiFe^*) с 30 мас% $\text{TiFeH}_{0.1}$, прогидрированной при 300°C под давлением водорода 3 МПа в течение 12 ч (а), и выплавленного сплава TiFe без последующего отжига (TiFe^*) (б).

ной хемосорбции молекул H_2 (кластеры железа) [5, 16]. Дальнейшие эксперименты по гидрированию порошка сплава TiFe^* проводили на его смесях с добавкой 20–30 мас% твердого раствора водорода в TiFe при температурах $20\text{--}300^\circ\text{C}$ и давлении водорода 2.5–3.5 МПа. Дегазацию проводили вакуумированием образцов при различных температурах в течение 1 ч (табл. 1).

Для определения продолжительности (τ) и моментов завершения процессов гидрирования, проведенных в различных условиях, был применен метод циклирования, заключающийся в многократном повторении процесса нагревания автоклава при температуре синтеза в течение 2 ч с последующим охлаждением до комнатной температуры. В процессах циклирования при разогревании смеси происходит постепенное выделение из гидридной фазы интерметаллида активного водорода, способствующего началу гидрирования интерметаллида в сплаве. Скорость этого процесса со временем уменьшается практически до нуля, но с началом нового цикла процесс повторяется.

Смесь состава $\text{TiFe}^* + 25 \text{ мас\% TiFeH}_{0.1}$ (табл. 1, образец 1), дегазированная при комнатной температуре в течение 1 ч и выдержанная в атмосфере водорода под давлением 3.5 МПа в течение 24 ч, поглощает ограниченное количество водорода, соответствующее превращению твердого раствора в дигидрид, сам сплав TiFe^* в данных условиях не гидрируется. Проведение по одному циклу при 100 и

¹ Larson A. C., Von Dreele R. B. General Structure Analysis System (GSAS), Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748. 2004. <http://mill2.chem.ucl.ac.uk/ccp/web-mirrors/pssp/pdf/GSASManual.pdf>

Таблица 2
Результаты профильного анализа дифрактограмм

Образец (фактор расходимости R_p)	Фаза	Количество, мас%	Период решетки, нм		Объем элементарной ячейки, нм ³
			a	c	
TiFe* (0.0499)	TiFe	86.0(—)	0.297648(9)	—	0.02637(2)
	α -Fe	5.9(4)	0.27917(4)	—	0.021756(9)
	TiFe ₂	3.6(2)	0.4748(1)	0.7912(4)	0.15449(8)
	η -Ti ₄ Fe ₂ O _{1-x}	4.4(3)	1.1216(2)	—	1.4100(6)
TiFe* + 30 мас% TiFeH _{0.1} (0.0677)	TiFe	94.9(—)	0.29788(1)	—	0.026431(4)
	η -Ti ₄ Fe ₂ O _{1-x}	5.1(5)	1.1263(2)	—	1.4289(9)

Примечание. «—» — соединение кристаллизуется в кубической кристаллической решетке, имеющей только один параметр a ; TiFe* — сплав TiFe, приготовленный вакуумно-дуговой плавкой без последующего отжига.

200°C также не приводит к образованию дигирида из основной массы, но при повышении температуры до 300°C образуется дигирид интерметаллида TiFeH_{0.2}. Выделенный продукт реакции содержал около 0.1 мас% водорода, что соответствует составу TiFeH_{0.1} и свидетельствует о практически полном гидрировании исходного сплава TiFe* (за исключением соединения TiFe₂). Проведение синтеза по описанной методике при 200, 230 и 300°C в условиях циклирования не привело к заметному увеличению содержания водорода в выделенных продуктах реакции.

Все дальнейшие опыты по поиску оптимальных условий гидрирования сплава TiFe* заключались в изменении температуры дегазации и гидрирования, давления водорода, продолжительности синтеза и количества катализирующей добавки, проводились по методике, приведенной для образца 1 (табл. 1), кроме образцов 6–8 (табл. 1), не подвергавшихся циклированию при различных температурах, и заканчивались при снятии давления образованием твердого раствора водорода в TiFe. На дифрактограммах продуктов (типичный пример приведен на рис. 1, а) образование такой фазы проявляется в снижении интенсивности и уширении соответствующих пиков, относящихся к интерметаллиду TiFe. При этом пики примесей и даже слабые пики основной фазы (например, 220 и 222) становятся сравнимыми с шумом, что затрудняет проведение количественного анализа по рентгеновским данным. Результаты профильного анализа дифрактограмм TiFe* и образца 2 (табл. 1; рис. 1) приведены в табл. 2.

В качестве каталитической добавки использовались образцы 1, 3, 6 (табл. 1), что не повлияло на конечный состав продукта (табл. 1). Температура дегазации исходной смеси (табл. 1, образцы 3, 4) также

не влияет на состав конечного продукта. Приведенная в таблице температура гидрирования является оптимальной для данного состава смеси и указанных условий гидрирования. При уменьшении количества добавляемого к сплаву TiFe* твердого раствора до 10 мас% (температура гидрирования 280°C, давление водорода 3.0 МПа, 10 циклов) поглощение водорода не наблюдается.

По данным дифференциального термического анализа, все образцы, подвергнутые нескольким циклам гидрирования–дегидрирования, показывают слабый, но хорошо воспроизводимый эндоэффект между 150 и 200°C с пиком при 177°C, сопровождающийся потерей массы порядка 0.1%. В качестве примера на рис. 2 приведена дериватограмма образца 8 (табл. 1) (кривая ДСК показана после вычета базовой линии). Наблюдаемая потеря массы (0.1%) свидетельствует о полном разложении твердого раствора с образованием интерметаллида.

Все исследованные образцы гидрируются при указанных условиях с образованием продуктов, содержащих, по данным волюмометрии, 1.76 мас% водорода, что соответствует 94.6% содержания водорода в дигириде TiFeH₂, а при уменьшении давления в автоклаве продукт теряет водород, и при выгрузке получается продукт, содержащий около 0.1 мас% водорода, что соответствует составу твердого раствора TiFeH_{0.1}. Оптимальными условиями для успешного гидрирования сплава можно считать следующие: количество катализирующей добавки 20 мас%, температуры дегазации и гидрирования 20 и 280°C соответственно, давление водорода 3.0 МПа, общая продолжительность процесса 6 ч (3 цикла гидрирования–дегидрирования), размер частиц исходной шихты до 500 мкм (табл. 1, образец 8). Разработанная методика может являться способом гидрирования

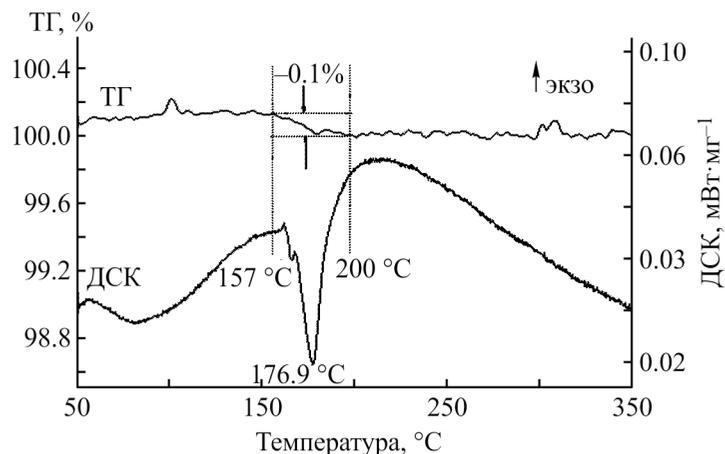


Рис. 2. Дериватограмма смеси выплавленного сплава TiFe без последующего отжига (TiFe*) с 20 мас% TiFeH_{-0.1}, прогидрированной при 280°C под давлением водорода 3 МПа в течение 6 ч.

неотожженных сплавов на основе TiFe при их крупномасштабном производстве.

Основной причиной наблюдаемого улучшения водородсорбционных свойств сплава TiFe* в присутствии добавки легко гидрируемого твердого раствора водорода, видимо, является появление «активированного» водорода в ходе гидрирования и дегидрирования добавки. Аналогичные эффекты, обуславливающие повышенную каталитическую активность металлгидридов в реакциях переноса водорода [17] и часто ассоциируемые с эффектом спилловера [18], обычно приписывают образованию атомарного водорода, дающего возможность не принимать во внимание лимитирующий гидрирование процесс диссоциативной хемосорбции молекул H₂ на дезактивированных активных центрах (кластеры железа в случае TiFe [16]). В условиях экспериментов, проводимых в данной работе (газофазная реакция гидрирования под давлением водорода выше 1 атм), перенос атомарного водорода из твердого раствора водорода к поверхности частиц сплава TiFe* представляется маловероятным вследствие быстрой рекомбинации атомов H на пути от места их генерации к поверхности гидрируемого сплава. В то же время в работах [19, 20] было показано, что процессы диссоциации молекул H₂ и рекомбинации атомов H, находящиеся в динамическом равновесии при абсорбции–десорбции водорода металлгидридами, сопровождаются эмиссией в приповерхностный слой газовой фазы колебательно-возбужденных молекул водорода. Последние являются более долгоживущими, чем атомарный водород, и могут играть определяющую роль в гидрировании частиц TiFe, поверхность которых пассивирована. Также не исключена возможность переноса атомарного водорода по механизму спилловера через

образующиеся на поверхности пассивированных частиц TiFe оксиды титана [18].

Другим фактором, облегчающим гидрирование сплава TiFe* в присутствии твердого раствора водорода, может быть локальный разогрев участков реакционной смеси за счет выделяющегося тепла реакции перехода фазы твердого раствора в дигидрид. Этого тепла оказывается достаточно для инициирования начала гидрирования порошка TiFe* [21]. Начало гидрирования также сопровождается растрескиванием частиц сплава с обнажением новых, неокисленных поверхностей TiFe.

Таким образом, общая сумма факторов составляет синергический эффект, способствующий быстрому началу гидрирования интерметаллида, которое заканчивается в процессе охлаждения реактора в атмосфере водорода до комнатной температуры практически полным образованием дигирида TiFeH₂.

Дальнейшие работы могут быть связаны с поиском возможности и условий уменьшения температуры гидрирования.

Выводы

Эффективное гидрирование сплава на основе интерметаллического соединения TiFe, получаемого в условиях крупномасштабного производства, возможно в присутствии добавки твердого раствора водорода в интерметаллиде состава TiFeH_{-0.1}.

Благодарности

В работе использовано оборудование Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

Финансирование работы

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

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

В. Н. Фокин — синтез гидридных фаз интерметаллида TiFe; П. В. Фурсиков — обработка и анализ данных рентгенофазового анализа, Э. Э. Фокина — подготовка образцов для исследований, М. В. Лотоцкий — концепция статьи; Б. П. Тарасов — анализ литературы и обсуждение результатов.

Информация об авторах

Фокин Валентин Назарович, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4364-598X>
Фурсиков Павел Владимирович, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5602-2258>
Фокина Эвелина Эрнестовна
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1360-6621>
Лотоцкий Михаил Владимирович, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8387-2856>
Тарасов Борис Петрович, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1062-3063>

Список литературы

- [1] Amirthan T., Perera M. S. A. The role of storage systems in hydrogen economy: A review // *J. Natural Gas Sci. Eng.* 2022. V. 108. ID 104843. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2022.104843>
- [2] Reilly J. J., Wiswall R. H. Formation and properties of iron titanium hydride // *Inorg. Chem.* 1974. V. 13. N 1. P. 218–222.
- [3] Qureshi F., Yusuf M., Arham K. M., Ibrahim H., Ekeoma B. C., Katyab H., Rahman M. M., Nadda A. K., Chelliapan S. A state-of-the-art review on the latest trends in hydrogen production, storage, and transportation techniques // *Fuel*. 2023. V. 340. ID 127574. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127574>
- [4] 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 // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. P. 13647–13657. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.085>
- [5] Лотоцкий М. В., Дэвидс М. В., Фокин В. Н., Фокин Э. Э., Тарасов Б. П. Водород-аккумулирующие материалы на основе сплавов титана с железом (обзор) // *Теплоэнергетика*. 2024. № 3. С. 85–101. <https://doi.org/10.56304/S0040363624030032> [Lototsky 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. N 3. P. 264–279. <https://doi.org/10.1134/S0040601524030030>].
- [6] Reidinger F., Lynch J. F., Reilly J. J. An X-ray diffraction examination of the FeTi–H₂ system // *J. Phys. F: Metal Phys.* 1982. V. 12. P. L49–L55.
- [7] Ulate-Kolitsky E., Tougas B., Huot J. Hydrogenation of Ti_xFe_{2-x}-based alloys with overstoichiometric Ti ratio (x = 1.1, 1.15 and 1.2) // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. P. 38363–38369. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.077>
- [8] Sandrock G. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view // *J. Alloys Compd.* 1999. V. 293–295. P. 877–888. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00384-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00384-9)
- [9] Santhosh A., Kang S., Keilbart N., Wood B. C., Klassen T., Jerabek P., Dornheim M. Influence of near-surface oxide layers on TiFe hydrogenation: Mechanistic insights and implications for hydrogen storage applications // *J. Mater. Chem. A*. 2023. V. 11. P. 18776–18789. <https://doi.org/10.1039/D3TA02205F>
- [10] Bratanich T., Solonin S., Skorokhod V. Hydrogen sorption peculiarities of mechanically activated intermetallic TiFe and TiFe–MmNi₅ (LaNi₅) mixtures // *Int. J. Hydrogen Energy*. 1996. V. 21. P. 1049–1051. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(96\)00042-0](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(96)00042-0)
- [11] Zhang H. F., Lu M. Q., Li W. Activation of TiFe–LaNi₅ compound particles // *Acta Metall. Sinica A*. 1997. V. 10. N 2. P. 131–133. <https://amse.org.cn/EN/Y1997/V10/I2/131>
- [12] Kim H., Faisal M., Lee S.-I., Jung J. Y., Kim H.-J., Hong J., Lee Y.-S., Shim J.-H., Cho Y. W., Kim D. H., Suh J.-Y. Activation of Ti–Fe–Cr alloys containing identical AB₂ fractions // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 864. ID 158876. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158876>
- [13] 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 // *ЖПХ*. 2020. Т. 93. № 9. С. 1332–1339. <https://doi.org/10.31857/S0044461820090108> [Son V. B., Shimkus Yu. Ya., Mozzhukhin S. A., Bocharnikov M. S., Fokina E. E., Tarasov B. P. Application of intermetallics (La,Ce)Ni₅ in hydrogen energy storage systems // *Russ. J. Appl. Chem.* 2020. V. 93. N 9. P. 1380–1386. <https://doi.org/10.1134/S1070427220090104>].

- [14] *Melnyk G. A., Tremel W.* The titanium-iron-antimony ternary system and the crystal and electronic structure of the interstitial compound Ti_5FeSb_2 // *J. Alloys Compd.* 2003. V. 349. P. 164–171. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00921-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00921-0)
- [15] *Davids M. W., Lototsky M.* Influence of oxygen introduced in TiFe-based hydride forming alloy on its morphology, structural and hydrogen sorption properties // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2012. V. 37. N 23. P. 18155–18162. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.09.106>
- [16] *Züchner H., Kirch G.* Auger electron spectroscopy investigation of the activation of TiFe for hydrogen uptake // *J. Less-Common Met.* 1984. V. 99. P. 143–150. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(84\)90344-8](https://doi.org/10.1016/0022-5088(84)90344-8)
- [17] *Kato S., Matam S. K., Kerger P., Bernard L., Battaglia C., Vogel D., Rohwerder M., Züttel A.* The origin of the catalytic activity of a metal hydride in CO_2 reduction // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. P. 6028–6032. <https://doi.org/10.1002/anie.201601402>
- [18] *Lalik E., Parker S. F., Irvine G., da Silva I., Gutmann M. J., Romanelli G., Druzbecki K., Kosydar R., Krzystyniak M.* Hydrogen spillover in tungsten oxide bronzes as observed by broadband neutron spectroscopy // *Energies.* 2023. V. 16. ID 5496. <https://doi.org/10.3390/en16145496>
- [19] *Shmal'ko Yu. F., Lototsky M. V., Klochko Ye. V., Solovey V. V.* The formation of excited H species using metal hydrides // *J. Alloys Compd.* 1995. V. 231. N 1–2. P. 856–859. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)01772-0](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)01772-0)
- [20] *Shmal'ko Yu. F., Klochko Ye. V., Lototsky M. V.* Influence of isotopic effect on the shift of the ionization potentials of hydrogen desorbed from the metal hydride surface // *Int. J. Hydrogen Energy.* 1996. V. 21. P. 1057–1059. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(96\)00040-7](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(96)00040-7)
- [21] *Бабак В. Н., Фокина Э. Э., Бабак Т. Б., Фокин В. Н.* Механизм гидрирования переходных металлов в смеси с интерметаллическими соединениями // *ЖПХ.* 1993. Т. 66. № 4. С. 721–731 [*Babak V. N., Fokina E. E., Babak T. B., Fokin V. N.* Hydrogenation of transition metals in mixtures with intermetallic compounds // *Russ. J. Appl. Chem.* 1993. V. 66. N 4. Part 1. P. 595–603].
-