

ГИДРИРОВАНИЕ TiFe В ПРИСУТСТВИИ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА CeCo₃ КАК АКТИВИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ

© В. Н. Фокин¹, П. В. Фурсиков¹, Э. Э. Фокина¹, М. В. Лотоцкий^{1,2}, Б. П. Тарасов¹

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

E-mail: fvn@icp.ac.ru

Поступила в Редакцию 10 июля 2024 г.

После доработки 23 сентября 2024 г.

Принята к публикации 27 сентября 2024 г.

Практическое использование TiFe как обратимо сорбирующего водород вещества сдерживается рядом факторов — отрицательным влиянием на сорбцию водорода примесей, содержащихся и в сплаве, и в водороде, жесткими условиями активации и др. Одним из способов устранения этих препятствий может быть использование легко гидрируемых интерметаллидов как активирующей добавки к исходному интерметаллиду и сплавам на его основе. В качестве такой добавки исследовано использование интерметаллического соединения CeCo₃, гидрирующегося до тетрагидрида CeCo₃H₄ в мягких условиях. Установлено, что в присутствии 10–20 мас% активирующей добавки при температуре гидрирования 120–150°C под давлением водорода 30 атм при общей продолжительности гидрирования 6–8 ч превращение интерметаллидов в соответствующие гидриды происходит на 97–98%. Экспериментально показано, что смесь интерметаллидов TiFe + CeCo₃ может применяться как рабочее вещество в металлогидридных аккумуляторах водорода многократного действия, являющихся источником водорода высокой чистоты (99.999 мас%) для лабораторных работ.

Ключевые слова: водород; гидрид; интерметаллическое соединение; металлогидридный водородный аккумулятор; TiFeH₂; CeCo₃H₄

DOI: 10.31857/S0044461824050074; EDN: MMOYFF

Водородная энергетика, являющаяся важным этапом перехода к «безуглеродной энергетике», основана на использовании водорода как экологически чистого энергоносителя, что в свою очередь требует эффективной разработки способов и технологий компактного, безопасного и экономически выгодного хранения и транспортировки водорода [1, 2]. Широко известны способы хранения водорода как в жидком (ожижение при сверхнизких температурах — –253°C), так и в газообразном состоянии (компримирование до высоких

давлений — 150–700 атм) [2, 3], но вследствие многочисленных недостатков (высокие энергозатраты, проблемы безопасности, дороговизна вспомогательного оборудования и конструкционных материалов и т. д.) наиболее приемлемым способом для малого и среднего масштаба признан метод твердотельного хранения водорода в химически связанном состоянии — в виде обратимых «низкотемпературных» металлогидридов [4–6], которыми являются главным образом гидриды интерметаллических соединений

различных типов — AB₅, AB₃, AB₂, AB и некоторых других [6]. Такие металлгидриды являются основой систем хранения водорода, характеризующихся высокой плотностью хранения, приемлемыми рабочими диапазонами температур и давлений, возможностью сочетания нескольких функций (хранение, компримирование и очистка водорода) и др.

Одним из обратимо сорбирующих водород интерметаллических соединений является TiFe, водород-аккумулирующие свойства которого хотя и известны с 1974 г. [7], но и в настоящее время интерес к этому соединению не уменьшается, о чем свидетельствуют опубликованные в отечественной и зарубежной литературе многочисленные обзоры и статьи прикладной и теоретической направленности (например, [8–10]). Практическое значение этого интерметаллида как водород-аккумулирующего вещества определяется низкой стоимостью исходных металлов, сравнительно высокой обратимой водородоемкостью его дигидрида TiFeH₂ (1.86 мас%), достигаемой при практически комнатной температуре и умеренных давлениях водорода.

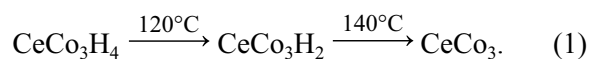
Практическое использование TiFe как водород-аккумулирующего вещества сдерживается рядом факторов, из которых наиболее серьезными являются следующие: высокая чувствительность к содержанию примесей, например кислорода, как в самом сплаве, так и в водороде [11], что приводит к резкому ухудшению кинетики абсорбции водорода и водородоемкости; жесткие условия активации сплава [7, 10]; гистерезис и наличие двух плато на изотермах сорбции–десорбции водорода [7]. Поэтому на первый план исследований в настоящее время выходит проблема улучшения водородсорбционных свойств интерметаллида TiFe, а также сплавов на его основе и устранения препятствий к практическому использованию таких соединений.

Основные пути преодоления отрицательных эффектов, препятствующих промышленному использованию TiFe, связаны с легированием сплава различными металлами [12, 13]. Одним из подходов может быть использование активирующей добавки к исходному интерметаллиду легко гидрируемых интерметаллидов разных типов [14, 15]. По нашему мнению, в качестве такой добавки можно использовать интерметаллическое соединение CeCo₃, гидрирование–дегидрирование которого протекает в мягких условиях [16, 17].

Тетрагидрид CeCo₃H₄ ($a = 4.956$, $c = 32.69$ Å), содержащий 1.25 мас% водорода, образуется при комнатной температуре под давлением водорода 20–30 атм с сохранением структурного типа метал-

лической матрицы PuNi₃ [16, 17] и отсутствием гидрогенолиза.

Синтезированный при давлении водорода 10 атм состав CeCo₃H_{4.0} при хранении в условиях комнатной температуры разлагается в течение недели практически полностью [17]. Согласно данным дифференциального термического анализа, разложение тетрагидрида, полученного при комнатной температуре и под давлением водорода не более 50 атм, происходит по схеме (1) с полным выделением водорода [16]:



Цель работы — выяснение возможности эффективного гидрирования интерметаллического соединения TiFe как перспективного обратимо сорбирующего водород материала в присутствии интерметаллида CeCo₃ как активирующей добавки и определение оптимальных условий проведения этого процесса.

Экспериментальная часть

Интерметаллид TiFe готовили методом вакуумно-дуговой плавки в медном, охлаждаемом водой кристаллизаторе полупромышленной вакуумной дуговой печи. Компоненты шихты включали титан чистотой 99.98% (марка ВТ1-00, ООО «РедМетСплав») и железо чистотой 99.9% (Арко Тип-1, ООО «Сталь-Сервис»). По данным химического анализа на универсальном элементном CHNOS анализаторе Vario MICRO cube (Elementar) полученный сплав содержал до 0.25 мас% кислорода, но рентгенофазовым анализом подтверждена его однородность и кристаллическая структура типа CsCl с периодом решетки $a = 0.2973$ нм ($a = 0.2975$ нм).*

Образцы интерметаллического соединения CeCo₃ готовили сплавлением шихты из металлов Се чистотой 99.9% (марка ЦеЭ-0, АО «Уралредмет») и Со чистотой 99.98% (марка К0, ООО «НКМ Норд») в электродуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом под давлением очищенного аргона 2 атм (марка 4.8, ООО «НИИ КМ»). Термическую обработку сплавов проводили при 800°C в течение 250 ч с последующей закалкой в холодной воде. Рентгенофазовым анализом установлена однофазность сплава и его соответствие интерметаллическому соединению CeCo₃, кристаллизующемуся в

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

ромбоэдрической сингонии с параметрами ячейки $a = 0.4956$, $c = 2.475$ нм ($a = 0.496$, $c = 2.481$ нм).*

Для гидрирования использовали высокочистый водород (99.999 мас%), выделяемый при нагревании изготовленного в нашей лаборатории металлгидридного аккумулятора на основе интерметаллического соединения LaNi_5 . Конструкция, принцип действия и методика работы аккумулятора описаны в [18].

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

Порошки сплавов TiFe и CeCo_3 для дальнейшего гидрирования готовили измельчением слитков в металлической ступке с последующим отсевом фракций с размером частиц до 500 мкм. Для приготовления образцов для дальнейших исследований навески порошков (около 6 г), соответствующие определенному количественному составу смеси, перемешивали механически и высыпали в металлический стакан, который помещали в реактор-автоклав металлической лабораторной установки высокого давления типа Сивертса емкостью 60 мл.

Перед гидрированием автоклав с реагентами вакуумировали (10^{-3} мм рт. ст.) при 20°C или нагревании в течение 1 ч. Дальнейшее гидрирование смесей $\text{TiFe} + \text{CeCo}_3$ различного состава проводили при температуре вакуумирования, непосредственно после которого автоклав заполняли водородом до давления 15–30 атм. Состав смеси и условия гидрирования приведены в таблице. Экспериментально показано, что в процессе гидрирования в течение 1 ч (непосредственно после окончания вакуумирования) происходит поглощение водорода интерметаллидом CeCo_3 с образованием тетрагидрида CeCo_3H_4 . При этом интерметаллическое соединение TiFe во взаимодействие с водородом практически не вступает, что объясняет необходимость дальнейшего продолжения процесса в режиме цикличности. Метод циклирования заключается 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 CeCo_3H_4 активного водорода, способствующего началу гидрирования второго, не взаимодействующего с водородом интерметаллида TiFe . Скорость этого процесса со временем уменьшается практически до нуля, но с

началом нового цикла процесс повторяется. Методом циклирования определяется также продолжительность (τ) и момент завершения процессов гидрирования, проведенных в различных условиях.

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

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на порошковом дифрактометре ARLX'TRA (Thermo Fisher Scientific) с использованием CuK_α -излучения в диапазоне брэгговских углов $2\theta = 30^\circ\text{--}100^\circ$ при комнатной температуре. Погрешность определения периодов кристаллических решеток не превышала $0.005 \text{ \AA}$.

Термическую устойчивость продуктов реакций исследовали на установке синхронного анализа STA 409 Luxx (Netzsch), регистрацию кривых потери веса термогравиметрическим анализом (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) проводили при программируемом нагреве со скоростью $10 \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$ в потоке аргона.

Давление водорода измеряли образцовым манометром МО класса точности 0.4 (ООО «Манометр»).

Обсуждение результатов

Все эксперименты по поиску оптимальных условий гидрирования сплава TiFe в присутствии интерметаллида CeCo_3 как активирующей добавки заключались в изменении температуры гидрирования ($20\text{--}200^\circ\text{C}$), давления водорода (15–30 атм), продолжительности синтеза и количества CeCo_3 (5–30 мас%). При уменьшении давления в автоклаве до 1 атм продукты содержали твердый раствор водорода в TiFe состава $\text{TiFeH}_{0.1}$ и тетрагидрид на основе CeCo_3 состава CeCo_3H_4 .

При комнатной температуре процесс гидрирования смеси 80 мас% TiFe :20 мас% CeCo_3 под давлением водорода 22 атм происходит очень медленно: при условии циклирования при общей продолжительности синтеза 72 ч полученный продукт содержал только 1.10 мас% H, что соответствует 63%-ному прохождению реакции. Практически в тех же условиях, но при проведении гидрирования образца 80 мас% TiFe :20 мас% CeCo_3 при нагревании (200°C) и небольшом начальном повышении давления (до 30 атм) процесс значительно ускоряется и за 6 ч (3 цикла) достигает 98%-ного превращения исходной смеси интерметаллидов в смесь гидридов состава $\text{TiFeH}_2 + \text{CeCo}_3\text{H}_4$. При сохранении температуры гидрирования 200°C обнаружено небольшое влияние коли-

* Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / Под общей ред. акад. Н. П. Лякишева. Т. 1. М.: Машиностроение, 1996. С. 894–897.

Условия и результаты гидрирования

Состав TiFe:CeCo ₃ , мас%	Условия гидрирования			Продукт гидрирования H, мас%	
	T, °C	P, атм	количество циклов/ч	найдено*	вычислено**
80:20	20	22	72 ч	1.10	1.74
70:30	200	25	2/4	1.65	1.68
80:20	200	30	3/6	1.71	1.74
90:10	200	30	3/6	1.77	1.80
95:5	200	30	5/10	1.79	1.83
80:20	150	30	3/6	1.71	1.74
90:10	150	30	3/6	1.75	1.80
80:20	120	30	4/8	1.71	1.74
90:10	120	25	4/8	1.75	1.80
80:20	120	15	5/10	1.57	1.74
70:30	100	25	4/8	1.63	1.68
80:20	100	30	5/10	1.69	1.74

* При давлении гидрирования.

** При условии 100%-ного гидрирования.

чества каталитической добавки на продолжительность процесса (смеси 70 мас% TiFe:30 мас% CeCo₃, 90 мас% TiFe:10 мас% CeCo₃, 95 мас% TiFe:5 мас% CeCo₃): при 30%-ной добавке процесс ускоряется и проходит за 4 ч, а уменьшение количества добавки CeCo₃ до 5 и 10 мас% увеличивает продолжительность полного гидрирования (~98%) до 10 и 6 ч соответственно.

При сохранении интервала рабочего давления водорода, но с изменением количества активирующей добавки была исследована возможность снижения температуры гидрирования без затрагивания продолжительности процесса или его уменьшения. Так, поглощение водорода при 150 и 120°C смесью состава 80 мас% TiFe:20 мас% CeCo₃ сопровождалось образованием смеси соответствующих гидридов практически за одно и то же время (6–8 ч) с ~97–98%-ным превращением. Аналогичная картина наблюдалась для гидрирования смеси состава 90 мас% TiFe:10 мас% CeCo₃ — при 150 и 120°C превращение исходных интерметаллидов в соответствующие гидриды составляло 97–98%.

При попытке дальнейшего уменьшения температуры до 100°C (смеси 70 мас% TiFe:30 мас% CeCo₃, 80 мас% TiFe:20 мас% CeCo₃) гидрирование отличалось значительной продолжительностью и составляло для состава 70 мас% TiFe:30 мас% CeCo₃ 8 ч, а для состава 80 мас% TiFe:20 мас% CeCo₃ — 10 ч, но с практически полным гидрированием исходной смеси. Как показало гидрирование образца состава 90 мас%

TiFe:10 мас% CeCo₃, уменьшение исходного давления в автоклаве до 15 атм влияет на продолжительность процесса, которое увеличивается до 10 ч с 90%-ным выходом продукта.

По данным дифференциального термического анализа, все образцы, подвергнутые нескольким циклам гидрирования–дегидрирования, показывают два хорошо воспроизводимых эндоэффекта между 100 и 150°C, соответствующих ступенчатому разложению тетрагидрида CeCo₃H₄. В качестве примера на рис. 1 приведена дериватограмма образца 70 мас% TiFe:30 мас% CeCo₃ (см. таблицу) с эндотермическими пиками на кривой ДСК при 108.3 и 134.1°C.

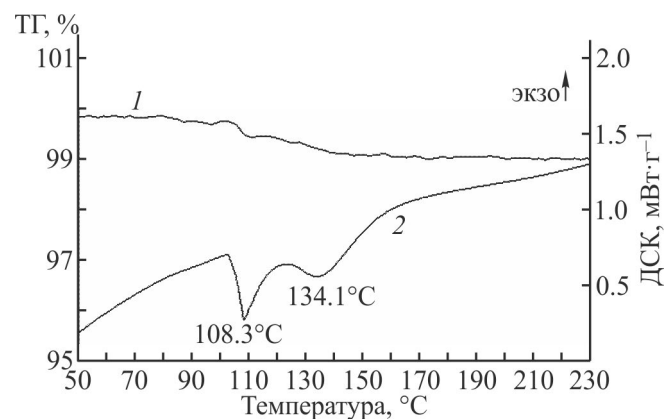


Рис. 1. Результаты термического анализа продуктов гидрирования смеси состава 70 мас% TiFe:30 мас% CeCo₃ при 100°C: кривые термогравиметрии (1) и дифференциальной сканирующей калориметрии (2).

Все исследованные образцы гидрируются при указанных в таблице условиях с образованием продуктов, содержащих, по данным волюмометрии, до 1.8 мас% водорода, что соответствует 97–98%-ному превращению исходных интерметаллидов в соответствующие гидриды, а при уменьшении давления в автоклаве продукт теряет водород, и при выгрузке получается смесь твердого раствора водорода в TiFe состава $\text{TiFeH}_{0.1}$ и тетрагидрида состава CeCo_3H_4 , который при стоянии при комнатной температуре выделяет значительную часть водорода.

Результат гидрирования подтверждается данными рентгенофазового анализа. В качестве типичного примера на рис. 2 приведена дифрактограмма продуктов гидрирования смеси 90 мас% TiFe + 10 мас% CeCo_3 . На ней присутствуют рефлексы, отвечающие четырем фазам.

1. TiFe соответствует твердому раствору водорода в интерметаллиде TiFe с кубической структурой металлической подрешетки (пространственная группа $Pm\bar{3}m/\text{№ } 221$). Значение периода решетки данной фазы, рассчитанное при индентировании дифрактограммы, составляет $a = 0.2979$ нм, что несколько выше периода решетки исходного интерметаллида ($a = 0.2972$ нм [19]) и соответствует значению $a = 0.2979$ нм для твердого раствора состава $\text{TiFeH}_{0.06}$ [20].

2. «Моногидрид» состава TiFeH соответствует гидриду $\text{TiFeH}_{\approx 1}$ с орторомбической структурой металлической подрешетки (пространственная группа $P222_1/\text{№ } 17$). Рассчитанные значения периодов решетки — $a = 0.2965(1)$ нм, $b = 0.4517(3)$ нм,

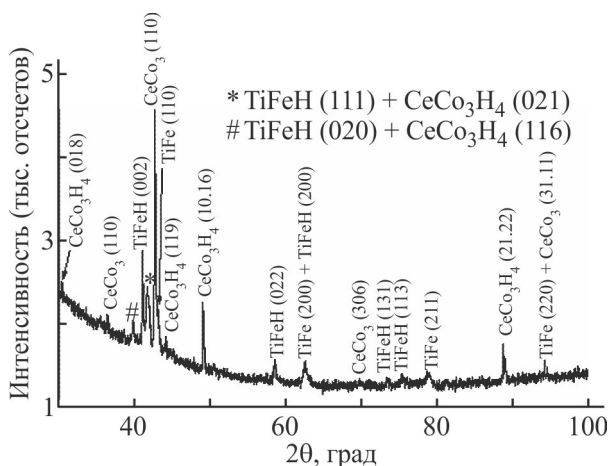


Рис. 2. Дифрактограмма продуктов гидрирования образца 90 мас% TiFe + 10 мас% CeCo_3 (обозначения дифракционных пиков приведены в тексте, в скобках указаны индексы Миллера).

$c = 0.4376(2)$ нм — хорошо соответствуют литературным данным [21].

3. CeCo_3 соответствует твердому раствору водорода в интерметаллиде CeCo_3 с тригональной структурой металлической подрешетки (пространственная группа $R\bar{3}m/\text{№ } 166$). Рассчитанные периоды решетки — $a = 0.499(1)$ нм, $c = 2.50(1)$ нм — находятся в хорошем соответствии с литературными данными [22].

4. Гидрид CeCo_3H_4 с той же структурой металлической подрешетки, что и CeCo_3 , но «растянутой» в направлении оси z : $a = 0.495(2)$ нм, $c = 3.25(2)$ нм.

Оптимальными условиями для успешного гидрирования смеси интерметаллидов можно считать следующие: количество катализирующей добавки 10–20 мас%, температура гидрирования 120–150°C, давление водорода 30 атм, общая продолжительность процесса 6–8 ч, размер частиц исходных порошков до 500 мкм (смеси 80 мас% TiFe + 20 мас% CeCo_3 , 90 мас% TiFe + 10 мас% CeCo_3).

Основной причиной наблюдаемого улучшения водородсорбционных свойств сплава TiFe в присутствии катализирующей, легко гидрируемой добавки интерметаллида CeCo_3 , видимо, является появление «активированного» водорода в ходе дегидрирования CeCo_3H_4 . Аналогичные эффекты, обуславливающие повышенную каталитическую активность металлгидридов в реакциях переноса водорода и часто ассоциируемые с эффектом спилловера [23], обычно приписывают образованию атомарного водорода, дающего возможность не принимать во внимание лимитирующий гидрирование процесс диссоциативной хемосорбции молекул H_2 на дезактивированных активных центрах (кластеры железа в случае TiFe [24]). Также не исключена возможность переноса атомарного водорода по механизму спилловера через образующиеся на поверхности пассивированных частиц TiFe оксиды титана [23].

Другим фактором, облегчающим гидрирование сплава TiFe, может быть локальный разогрев участков реакционной смеси за счет выделяющегося тепла реакции перехода фазы CeCo_3 в гидрид. Этого тепла оказывается достаточно для инициирования начала гидрирования порошка TiFe [25]. 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 TiFe, которое заканчивается в процессе охлаждения реактора в атмосфере водорода до комнатной температу-

ры практически полным образованием дигидрида TiFeH₂.

Практическое применение полученных результатов по гидрированию интерметаллида TiFe в присутствии гидрида CeCo₃H₄ связано с перспективностью использования TiFe в системах хранения водорода. Смесь TiFe + 10–20 мас% CeCo₃ может применяться как рабочее вещество в металлгидридных аккумуляторах водорода многократного действия, являющихся источником водорода высокой чистоты (99.999 мас%) для мелкомасштабных работ. Экспериментально показано, что после проведения 10-кратного процесса зарядки–разрядки водородоемкость аккумулятора сохраняется.

Выводы

Эффективное гидрирование интерметаллического соединения TiFe возможно в присутствии гидрида интерметаллида CeCo₃H₄ как катализирующей и активирующей добавки, образующейся на первом этапе гидрирования смеси.

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 интерметаллидов TiFe и CeCo₃; П. В. Фурсиков — обработка и анализ данных рентгенофазового анализа; Э. Э. Фокина — подготовка образцов для исследований; М. В. Лотоцкий — постановка задачи; 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] Qureshi F., Yusuf M., Khan M. A., Hussameldin I., Ekeoma B. C., Kamyab H., Rahman M. M., Nadda 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>
- [2] Usman M. R. Hydrogen storage methods: Review and current status // *Ren. Sust. Energy Revs*. 2022. V. 167. ID 112743. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112743>
- [3] Morales-Ospino R., Celzard A., Fierro V. Strategies to recover and minimize boil-off losses during liquid hydrogen storage // *Ren. Sust. Energy Revs*. 2023. V. 182. ID 113360. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113360>
- [4] Lototsky M. V., Tolj I., Pickering L., Sita C., Barbir F., Yartys V. The use of metal hydrides in fuel cell applications // *Progress in Natural Science: Mater. Int*. 2017. V. 27. N 1. P. 3–20. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2017.01.008>
- [5] Cetinkaya S. A., Disli T., Soyuturk G., Kizilkan O., Colpan C. O. A review on thermal coupling of metal hydride storage tanks with fuel cells and electrolyzers // *Energies (Basel)*. 2023. V. 16. N 1. ID 341. <https://doi.org/10.3390/en16010341>
- [6] Lototsky M. V., Tarasov B. P., Yartys V. A. Gas-phase applications of metal hydrides // *J. Energy Storage*. 2023. ID 108165. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108165>
- [7] Reilly J. J., Wiswall R. H. Formation and properties of iron titanium hydride // *Inorg. Chem*. 1974. V. 13. N 1. P. 218–222.
- [8] Guo F., Namba K., Miyaoka H., Jain A., Ichikawa T. Hydrogen storage behavior of TiFe alloy activated by different methods // *Mater. Lett. X*. 2021. V. 9. ID 100061. <https://doi.org/j.mlbux.2021.100061>
- [9] Zhang Y.-H., Li C., Yuan Z.-M., Qi Y., Guo S.-H., Zhao D.-L. Research progress of TiFe-based hydrogen storage alloys // *J. Iron Steel Res. Int*. 2022. V. 29. P. 537–551. <https://doi.org/10.1007/s42243-022-00756-w>
- [10] Лотоцкий М. В., Дэвидс М. В., Фокин В. Н., Фокина Э. Э., Тарасов Б. П. Водород-аккумулирующие материалы на основе сплавов тита-

- на с железом: проблемы и решения (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 Eng. 2024. V. 71. N 3. P. 264–279.
<https://doi.org/10.1134/S0040601524030030>].
- [11] Liu H., Zhang J., Sun P., Zhou C., Liu Y., Fang Z. Z. Effect of oxygen on the hydrogen storage properties of TiFe alloys // J. Energy Storage. 2022. V. 55. ID 105543.
<https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105543>
- [12] Dematteis E. M., Berti N., Cuevas F., Latroche M., Baricco M. Substitutional effects in TiFe for hydrogen storage: A comprehensive review // Mater. Advances. 2021. V. 2. N 8. P. 2524–2560.
<https://doi.org/10.1039/d1ma00101a>
- [13] Faddonougbo J. O., Park K. B., Na T.-W., Park C.-S., Park H.-K., Ko W.-S. An integrated computational and experimental method for predicting hydrogen plateau pressures of TiFe_{1-x}M_x-based room temperature hydrides // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. P. 17673–17682.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.03.240>
- [14] 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>
- [15] 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>
- [16] Фокин В. Н., Сон В. Б., Фокина Э. Э., Тарасов Б. П. Гидрирование интерметаллических соединений ACo₃ (A = Ce, Y) водородом и аммиаком // ЖПХ. 2020. Т. 93. № 12. С. 1734–1739.
<https://doi.org/10.31857/S004446182012004X>
 [Fokin V. N., Son V. B., Fokina E. E., Tarasov B. P. Hydrogenation of intermetallic compounds ACo₃ (A = Ce, Y) with hydrogen and ammonia // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. N 12. P. 1829–1834.
<https://doi.org/10.1134/S1070427220120046>].
- [17] Лушников С. А., Филиппова Т. В. Гидриды LaNi₅ и RT₃ (R — Ce, Nd, Gd, Er; T — Co, Ni, Fe), полученные при низких температуре и давлении H₂ // Неорган. материалы. 2013. Т. 49. № 8. С. 827–832.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X13080101>
 [Lushnikov S. A., Filippova T. V. LaNi₅- and RT₃-based (R = Ce, Nd, Gd, Er; T = Co, Ni, Fe) hydrides prepared at low temperatures and H₂ pressures // Inorg. Mater. 2013. V. 49. N 8. P. 770–774.
<https://doi.org/10.1134/S0020168513080104>].
- [18] 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., Mozhzhukhin 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>].
- [19] Van Der Kraan A. M., Buschow K. H. J. The ⁵⁷Fe Mössbauer isomer shift in intermetallic compounds of iron // Physica B + C (Amsterdam). 1986. V. 138. P. 55–62.
[https://doi.org/10.1016/0378-4363\(86\)90492-4](https://doi.org/10.1016/0378-4363(86)90492-4)
- [20] Reidinger F., Lynch J. F., Reilly J. J. An X-ray diffraction examination of the FeTi–H₂ system // J. Phys. F: Met. Phys. 1982. V. 12. P. L49–L55.
<https://doi.org/10.1088/0305-4608/12/3/007>
- [21] Cantrell J. S., Bowman R. C. Jr. Comparison of structures and electronic properties between TiCoH_x and TiFeH_x // J. Less-Common Met. 1987. V. 130. P. 69–78.
[https://doi.org/10.1016/0022-5088\(87\)90088-9](https://doi.org/10.1016/0022-5088(87)90088-9)
- [22] Lushnikov S. A., Verbetskii V. N., Glazkov V. P., Somenkov V. A. Structure, chemical bonds and anisotropy in hydrides IMC with CeNi₃ and PuNi₃ structure // J. Alloys Compd. 2007. V. 446–447. P. 28–33. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.01.027>
- [23] Lalik E., Parker S. F., Irvine G., Ivan da Silva, Gutmann M. J., Romanelli G., Druzbicki 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>
- [24] 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)
- [25] 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].