

УДК 661.961, 542.76

DOI: 10.17072/2223-1838-2019-2-106-125

Д.С. Надольский, Л.Р. Зиннатуллина, Н.А. Медведева

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

### ВОДОРОДАККУМУЛИРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

*В работе определен основной спектр методов аккумулирования водорода, применяемых на сегодняшний день в водородной энергетике, а также рассмотрены материалы, используемые в данных методах. Установлены перспективные материалы для будущего водородной энергетики. Из всего разнообразия их выделены самые перспективные, такие как металлогидриды и катодные материалы. Но также было отмечено, что на сегодняшний день не существует оптимального и универсального метода хранения водорода, и их выбор обусловлен целями и возможностями отдельных сфер водородной энергетики.*

**Ключевые слова:** водородная энергетика; методы хранения водорода; углеродные нанотрубки; металлогидриды; катодные материалы; электролиз

**D.S. Nadolskiy, L.R. Zinnatullina, N.A. Medvedeva**

Perm State University, Perm, Russia

### HYDROCARBON MATERIALS

*In this paper, the main spectrum of hydrogen storage methods used today in hydrogen energy is determined, and the materials used in these methods are considered. Established promising materials for the future of hydrogen energy. From the whole variety of them, the most promising ones, such as metal hydrides and cathode materials, are distinguished. But it was also noted that today there is no optimal and universal method of hydrogen storage, and their choice is determined by the goals and capabilities of individual areas of hydrogen energy.*

**Keyword:** hydrogen energy; hydrogen storage methods; carbon nanotubes; metal hydrides; cathode materials; electrolysis

## Введение

С ростом экологических проблем, вызванных использованием ископаемых видов топлива, все более актуальным становится переход к альтернативным источникам энергии. Одним из таких источников является водород [1], который на сегодняшний день считается перспективным ввиду его высокой теплоты сгорания 141,9 МДж/кг (практически в 3 раза превышает дизельное топливо и природный газ) [2], экологичности и практической неиссякаемости источников его получения. Именно на использовании водорода в качестве средства для аккумуляции, транспортировки и потребления энергии людьми, транспортной инфраструктурой и различными производственными направлениями базируется водородная энергетика. Данная область исследования относится к приоритетным направлениям развития науки и техники во многих развитых странах, в том числе и в России [3, 4].

Несмотря на то, что водород является экологически чистым энергоносителем и энергоемким веществом, его использование, хранение и транспортировка представляют неудобства, связанные с чрезвычайно низкой плотностью ( $8,99 \cdot 10^{-5}$  г/см<sup>3</sup>). Для того чтобы увеличить плотность водорода необходимо: охладить ниже температуры кипения (20 К), перевести в связанное состояние или компримировать до сотен атмосфер [5–7].

Для получения максимальной эффективности при использовании водорода в качестве энергоносителя необходимо решить задачу с технической и экономической выгодным хранением и транспортировкой полученного газа [8, 9]. На сегодняшний день известны физические, адсорбционные, химические и металлогидрид-

ный способы [10, 11]. К настоящему времени освоена промышленная реализация физических методов транспортировки и хранения водорода: газобаллонный и криогенный. Но эти методы малоэффективны вследствие больших энергозатрат на поддержание температуры и давления, в связи с чем использование водорода становится дорогостоящим и невыгодным. Еще одна проблема данных методов связана с охрупчиванием металлических частей рабочей установки, что приводит к использованию дополнительных методов защиты, либо высоколегированных материалов [5, 12].

С помощью физических методов водород хранится в свободном виде, а использование адсорбционных и химических методов предполагает нахождение водорода в связанном виде. Последние упомянутые методы на сегодняшний день рассматривают как более конкурентоспособные, компактные и безопасные [13].

## Адсорбционные методы хранения водорода

Возможно хранение водорода в адсорбированном виде, например на цеолите [9], высокопористых металлоорганических каркасах и углеродных нанотрубках и нановолокнах [17].

Для цеолитов характерны низкие значения водородоемкости – до 0,3 % (мас.) при комнатной температуре, что ставит под сомнение их конкурентоспособность в системах хранения водорода. Несколько лучшими показателями обладают широко исследуемые в последнее время высокопористые металлоорганические каркасы, например  $Zn_4O(O_2C - C_6H_4 - CO_2)_3$  высокой удельной поверхностью (до 3000 м<sup>2</sup>/г), при давлении водорода 2 МПа ад-

сорбирует до 1 % (мас.) водорода при комнатной температуре и до 4,5 % (мас.) водорода при 70 К [14].

Среди адсорбентов водорода особое внимание исследователей привлекают углеродные материалы. Еще в ранних работах [15] сообщалось, что активированный уголь низкой плотности способен поглощать до ~6 % (мас.) водорода при давлении 4 МПа и температуре 65–78 К (обратимая водородоемкость в интервале давлений 0,2–4 МПа и при тех же температурах составляет 4–5 %). Существенным недостатком в данном случае является низкая температура сорбции (криогенные условия). Однако углеродные материалы как адсорбенты водорода продолжают привлекать внимание исследователей. В конце 1990-х гг. появились работы [16, 17], в которых отмечалось, что высокая емкость по  $H_2$  может быть реализована на углеродных нанотрубоках и нановолокнах. Однако эти исследования оказались недостаточно достоверными и не вышли за рамки экспериментальных результатов и предположений, основанных на «общих соображениях» о структуре углеродных сорбентов. Данные о водородсорбционной емкости хорошо аттестованных углеродных наноматериалов, полученные в последнее время, свидетельствуют о том, что первоначальный оптимизм в отношении их использования для хранения водорода недостаточно обоснован [9].

В идеале адсорбент должен иметь высокую емкость по водороду при комнатной температуре, а также способность быстро поглощать и выделять водород. Для этого величина энергии взаимодействия адсорбент- $H_2$  должна составлять около 5 кДж/моль. Общая проблема при физической сорбции водорода заключается в

том, что энергия связи водорода с поверхностью слишком низкая для того чтобы обеспечить удовлетворительную сорбцию при температурах выше температуры жидкого азота. Полагаем, основное направление поиска эффективных сорбентов водорода должно быть связано с разработкой систем с более сильным взаимодействием поверхность –  $H_2$  [7].

Заметим, что из адсорбционных накопителей водорода в последнее время особое внимание уделяется углеродным наноструктурам.

### **Углеродные наноструктуры в качестве сорбентов водорода**

Углеродные нанотрубки (УНТ) давно привлекают внимание исследователей [18–20] как потенциальные кандидаты в эффективные сорбенты водорода. Существует два главных типа углеродных наноструктур – однослойные (ОСНТ) и многослойные (МСНТ) нанотрубки. Однослойные нанотрубки состоят из одного графитового слоя, завернутого в цилиндрическую форму. Многослойные, в свою очередь, состоят из нескольких завернутых графитовых слоев.

Именно уникальная структура УНТ определяет сорбционные свойства материалов данного рода. Главными характеристиками структуры УНТ являются высокая удельная поверхность, присущая всем поверхностным графитовым структурам, а также наличие замкнутой или полужамкнутой плоскости, размеры которой достаточны для расположения в них отдельных атомов и даже молекул.

В ранней работе [16] показано, что кристаллические ОСНТ способны запасать более 8 % (мас.), что на тот момент было больше обычных показателей для других углеродных

материалов. На основании полученных изотерм адсорбции в широких интервалах давлений и температур было выяснено, что при давлении выше 40 бар при температуре 80 К происходит фазовый переход, при котором нанотрубки расслаиваются, и физическая адсорбция происходит уже на открытых поверхностях углеродных слоев.

В другой работе [21] произведено исследование адсорбции различных газов на ОСНТ. Осуществлен теоретический расчет электронных свойств углеродных нанотрубок и анализ экспериментальных данных. Сделан вывод, что адсорбция водорода протекает заметно лучше в случаях, когда имеется связка из множества нанотрубок, в отличие от адсорбции на одной ОСНТ. Это объяснили наличием канав, в которые атом водорода проникает в качестве атома внедрения.

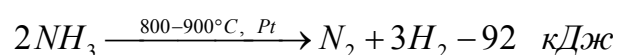
Одним из значительных преимуществ УНТ в качестве материалов запасаения водорода является кинетика десорбции водорода, что было показано в работах [17, 22]. ОСНТ не требуют высоких нагреваний для выделения водорода, и в целом такие материалы показывают низкую энергию процесса активации десорбции. Также была показана возможность хранения водорода при комнатных температурах и достаточно высоких давлениях (около 10 МПа), хоть и результаты массовых показателей запасаения водорода не превысили в данных опытах 3,3 % (мас.).

Главным препятствием в исследовании сорбционных свойств УНТ была и остается проблема синтеза таких сложных наноструктур. Впервые МСНТ были получены методом дугового разряда [23], которым долгое время получали углеродные волокна и фуллерены. С

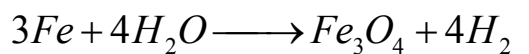
внедрением металлических катализаторов этот метод начали использовать и для получения ОСНТ [24]. Позже были применены такие методы как лазерная абляция [25] и газофазный каталитический синтез [26]. В настоящее время ведутся работы по модернизации этих существующих методов [27–30], но принципиально новых идей и прорывов в данной области не было уже давно. С другой стороны, УНТ характеризуют себя как перспективные материалы для хранения водорода, поэтому использование углеродных нанотрубок в данной области остается открытой для обсуждения темой.

#### **Химические методы хранения водорода**

Химические методы хранения основаны на запасаении водорода в химически связанном виде. Материалы, используемые в данных методах, можно разделить на две группы. К первой группе относятся материалы, непосредственно содержащие водород в своем составе, и способные при определенных условиях выделять его в процессе химических превращений. Примером такого процесса может служить каталитическое разложение аммиака на металлических катализаторах при повышенных температурах:



Вторая группа – энергоаккумулирующие вещества, которые не обязательно химически связаны с водородом, но выделяющие его через химические превращение, например окисление железа водяным паром при 550–600°C [31]:



Основным преимуществом химического связывания водорода является высокая плотность его содержания, а недостатком – затруднение многократного использования запасящей среды. Для металлов и гидридов массовая доля водорода к массе исходного материала может составлять 10–15 % [32, 33].

Большое распространение получили металлгидридные соединения как представители материалов первой группы, которые обладают набором характерных свойств, в том числе и высокой плотностью содержания водорода. Кроме того, металлгидриды являются хорошими проводниками, по внешним параметрам напоминают металлы или графитоподобные материалы [34]. Множество этих соединений ( $MH_n$ ) проявляют существенные отклонения от идеальной стехиометрии ( $n=1, 2, 3$ ) и могут существовать как многофазные системы. В настоящее время большое внимание уделяется гидридам таких металлов, как магний [35], алюминий [36], никель [37], а также их различным интерметаллическим модификациям [38].

Металлы 1, 2 и 3-й групп периодической системы, такие как литий, бор, магний и алюминий, могут образовывать большое разнообразие металл-водородных комплексов. Этот класс соединений вызывает особый интерес из-за небольшого веса и количества атомов запасяемого водорода на атом металла, которое часто достигает двух. Главное отличие металл-водородных комплексов от металлгидридов состоит в их переходе в ионное соединение при адсорбции водорода. Наиболее распространены комплексы с атомом алюминия

или бора в центре, имеющие вид  $M(BH_4)$  или  $M(AlH_4)$ . Среди известных комплексов особо выделяется  $LiBH_4$ , плотность запасания водорода у которого составляет 18 % (мас.) [39–41].

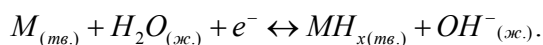
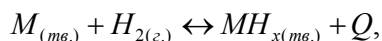
Водород также может быть получен путем взаимодействия определенных химических соединений и металлов с водой. Типичными представителями данных реакций могут служить взаимодействия натрия и лития с водой, но эти методы получения водорода не находят широкого распространения. На это есть целый ряд причин – относительно низкая плотность запасания водорода около 3 % (мас.) и, что более важно, тяжелый процесс восстановления металла в первоначальную форму. Подобный процесс подробно описан для системы  $Zn/ZnO$  [42].

### **Металлогидриды в хранении водорода**

Металлогидридные соединения являются представителями материалов, запасяющих водород в связанном химическом виде в форме гидридов металлов или интерметаллических соединений (ИМС). С того момента, когда было открыто явление запасания водорода металлами, внимание ученых обратилось к данному классу соединений. Причиной этого явились уникальные свойства металлгидридных систем – высокие объемные плотности запасания водорода в матрице металла; широкие диапазоны рабочих давлений и температур; изменения физических свойств металлов при поглощении водорода; селективность процесса поглощения, а также ряд многих других [43].

Обратимая реакция образования металлгидрида может быть осуществлена прямым

взаимодействием гидридообразующего металла электрохимическим путем или напрямую с газообразным водородом [44]:



Процесс (1) – газофазный – реализуется чаще всего, с ним сталкиваются в областях хранения и транспортировки водорода. Второй процесс (2) используется при электрохимическом получении гидридов металлов в химических источниках тока. Согласно первой реакции, процесс адсорбции водорода включает в себя следующие стадии: переход молекул водорода к поверхности металла, физическую адсорбцию, диссоциацию молекул H<sub>2</sub>, и дальнейший переход атомов водорода в объем металла с образованием гидридной фазы. Образующиеся в данном процессе фазы – это твердый раствор внедрения (α-фаза) и гидрид (β-фаза) [45].

Металлогидридные соединения можно подразделить на три класса по типу химической связи водород–металл, которые существенно различаются по своим физико-химическим свойствам: ионные, ковалентные и металлические гидриды.

Ионные гидриды – соединения с ионным типом связи, в которых металл представлен в виде катиона, а водород – в виде гидрид-аниона H<sup>-</sup>. Данные гидриды возможно рассматривать как соли. Типичными представителями являются гидриды щелочных и щелочно-земельных металлов, такие как CaH<sub>2</sub>, KH.

В ковалентных гидридах атомы водорода с атомами металла связаны ковалентной связью. К ним формально относят все соединения водорода с неметаллами. За редкими исключе-

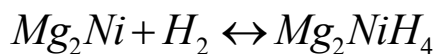
ниями, они не образуются при непосредственном взаимодействии водорода с металлом, для их синтеза используют методы препаративной химии.

С практической точки зрения наибольший интерес представляет класс металлических гидридов, в которых электрон атома водорода переходит в зону проводимости металла, вследствие чего образующуюся связь необходимо рассматривать как металлическую. Другими словами, такие соединения можно рассматривать как сплавы металлического водорода с исходным металлом. Практически все переходные металлы способны образовывать металлические гидриды, в частности те, которые реагируют с водородом обратимо.

Отметим, что более широко применяемым металлом по причинам доступности и дешевизны, а также из-за высокой плотности запаса водорода, является магний (MgH<sub>2</sub>). Его объемная плотность (0,11 г/см<sup>3</sup>) превышает таковую у жидкого водорода в полтора раза, в массовых долях содержание водорода составляет 7,6 %. MgH<sub>2</sub> может быть получен в не критических условиях, реакция протекает с минимальным гистерезисом и характеризуется практически полной обратимостью, что критически важно для материала, аккумулирующего водород. Сам по себе магний не является дорогостоящим или труднодоступным материалом. Главные препятствия на пути применения магния как главного запасящего металла – высокие температуры прямой и обратной реакции, высокие энергозатраты компенсации теплового эндотермического эффекта реакции дегидрирования (75 кДж/моль водорода). Это приводит к потере почти трети энергетической емкости [46].

По своей кристаллической структуре, свойствам, типу химической связи, гидрид магния кардинально отличается от переходных металлов, и гораздо ближе к гидридам щелочных и щелочноземельных металлов. Соединение  $MgH_2$  является строго стехиометрическим, атомное соотношение в нем составляет  $H/Mg=1,99\pm 0,01$ . По разным данным, предельное содержание водорода в твердом растворе увеличивается с температурой и колеблется от 10-2 до 1 % (ат.) [47–49]. Растворение водорода в магнии сопровождается выделением тепла.  $\alpha$ - $MgH_2$ , имеющий тетрагональную кристаллическую структуру по типу рутила, является равновесной при нормальных условиях модификацией. Плотность данной структуры 1,419 г/см<sup>3</sup>. Под действием высоких давлений с данной структурой происходят полиморфные превращения, которые приводят к образованию двух новых фаз:  $\gamma$ - $MgH_2$  и  $\beta$ - $MgH_2$ . Они имеют, соответственно, орторомбическую структуру типа  $\alpha$ - $PbO_2$  и гексагональную структуру флюоритного типа, при этом  $\gamma$ -гидрид является метастабильным при нормальных условиях [50].

Одним из классических подходов уменьшения температуры выделения водорода из бинарных соединений и уменьшения их термической стабильности является сплавление гидридообразующих металлов с металлами, которые не реагируют с водородом при нормальных условиях. При этом образуется новый класс интерметаллических соединений, или ИМС. Одним из таких соединений является  $Mg_2Ni$ , которое реагирует с водородом без диспропорционирования с образованием тернарного гидрида  $Mg_2NiH_4$  [51]:



Стандартное изменение энтальпии этой реакции составляет 65 кДж/моль  $H_2$  и равновесное давление превышает 0,1 МПа уже при 540 К. Водородная емкость  $Mg_2NiH_4$  достигает 3,7 % (мас.), что существенно больше, чем у классических интерметаллических гидридов типа  $LaNi_5$  и  $TiFe$ , хотя и вдвое ниже, чем емкость у гидрида магния.

Существует множество других легирующих добавок, улучшающих сорбционные характеристики гидрида магния. Например, выявлено, что добавление к магнию сплава  $Ti\alpha V\beta Cr\gamma$  ОЦК структурой, приводит к ускорению кинетики сорбции водорода магнием [52]. При этом не происходит образования бинарных соединений магний–переходный металл. Вероятно, наночастицы переходного металла являются «окном» для проникновения водорода в решетку магния [53–56]. В связи с чем возможно использование данной системы сплавов для транспортировки водорода в решетку магния, обладающего большей емкостью водорода.

Кроме того, серия сплавов системы  $Ti\alpha V\beta Cr\gamma$  ( $\alpha+\beta+\gamma=100$ ) могут также поглощать и хранить водород лучше, чем большинство металлических соединений [57, 58]. При сравнительно небольшой поглощательной способности, 3,8 % (вес.), температура выхода водорода в гидридах на основе  $Ti\alpha V\beta Cr\gamma$  существенно ниже, чем у других металлогидридов (в зависимости от состава сплава температура выхода составляет до 120 °С) и показывают достаточно высокую кинетику сорбции водорода [57].

Базовые элементы  $Ti\alpha V\beta Cr\gamma$  сплавов обладают широкой взаимной растворимостью в

твердом состоянии, что приводит к формированию твердого раствора. Однако оптимальные условия гидрирования сплавов  $Ti_{\alpha}V_{\beta}Cr_{\gamma}$  находятся под влиянием различных внешних факторов, таких как метод получения и дальнейшая термообработка [59, 60].

Следует указать тот факт, что только оптимизированные по составу композиции демонстрируют максимальный уровень поглощения водорода (3,8 % (вес.)) [61]. Реверсивное поглощение водорода при нормальных условиях полностью зависит от  $(Ti+V)/Cr$  соотношения. Для высоких обратимых свойств сплава особенно важно наличие стабильной исходной структуры. Это способствует улучшению устойчивых свойств при реверсивном циклировании (сорбция/десорбция водорода).

В работе [62] исследователями было установлено, что даже незначительное (около 4 % (ат.)) добавление катализаторов  $Zr_7Ni_{10}$  или  $Hf_7Ni_{10}$  к сплавам на основе  $Ti_{\alpha}V_{\beta}Cr_{\gamma}$  приводит к микроструктурированию (~10 мкм) сплавов,

что сопровождается ускорением сорбции водорода. Данный эффект обусловлен тем, что катализаторы  $Zr_7Ni_{10}$  и  $Hf_7Ni_{10}$  обладают гораздо более низкой температурой плавления, чем исследуемые сплавы. Следовательно, после добавления  $Zr_7Ni_{10}$  или  $Hf_7Ni_{10}$  в  $Ti_{\alpha}V_{\beta}Cr_{\gamma}$  при последующем охлаждении происходит рекристаллизация исходного сплава под влиянием катализатора.

Каждый вышеописанный метод на сегодняшний день имеет свои ограничения и требуется проведение более детальных исследований для их устранения. Криогенный метод требует больших энергозатрат перевода и содержания водорода в жидкой форме, а адсорбционное запасание часто не удовлетворяет емкостным требованиям. Содержание водорода в виде металлгидридов, как видно из рис. 1, предоставляет широкий выбор характеристик емкостного содержания, но требует дальнейшего изучения механизмов и кинетики реакций выделения водорода.



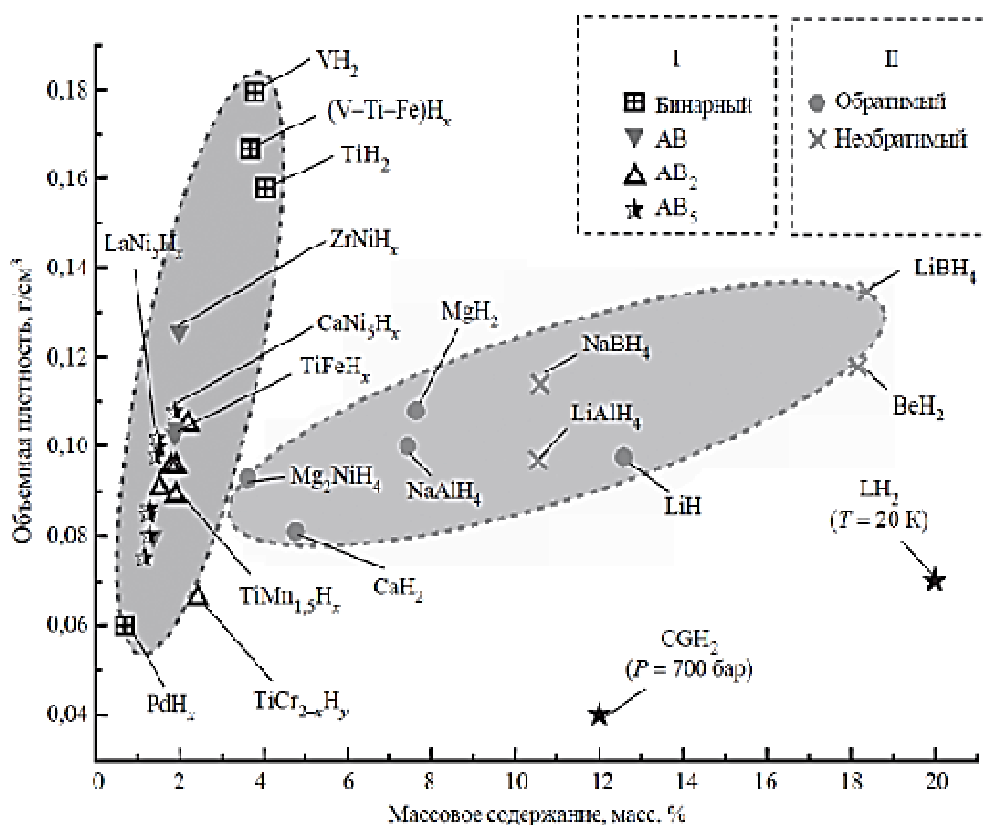


Рис. 1. Соотношение между содержанием и объемной плотностью для бинарных и интерметаллических гидридов на основе переходных металлов (I) и бинарных и комплексных гидридов легких элементов (II)

### Катодное получение водорода

Многие исследования, проводимые в мире, посвящены поиску сплавов (в частности, интерметаллидов), обладающих высокой каталитической активностью в реакциях выделения водорода. К наиболее изученным относят такие материалы, как Fe-W, Fe-Mo, Ni-Re, Ni-Ir, Ni-Ru, Ni-Ti, Ni<sub>3</sub>-Zr, Ni<sub>3,6</sub>Co<sub>0,75</sub>Mn<sub>0,4</sub>Al<sub>0,27</sub>, LaNi<sub>4,9</sub>Si<sub>0,1</sub>, которые имеют высокую каталитическую активность, но их практическое применение затруднено из-за склонности к наводороживанию при длительных испытаниях (2000–4000 ч – ресурс топливных элементов), приводящему к механическим разрушениям.

Следовательно, именно подобранный катодный материал характеризует эффективность данного метода получения водорода.

Поэтому в литературе много внимания уделено поиску перспективных электродных материалов.

Ряд исследований посвящен катодным материалам на основе металлов группы железа [63], таким как кобальт [64], никель [65], а также молибдену [66]. В работе [67] изучена кинетика реакции выделения водорода на переходных металлах в сернокислом водном растворе, выявлены влияния материала, перенапряжения и среды на кинетические параметры реакции.

В работах [68–71] было показано, что силициды данной группы металлов показывают себя как перспективные материалы. Была исследована зависимость катодных характеристик от состава материала, а также изучена реакция выделения водорода в растворах раз-

личного состава. Помимо силицидов была изучена электрохимическая активность дигерманида железа в реакциях выделения водорода в кислых и щелочных средах [72, 73].

В работе изучены коррозионные характеристики Ni-P-TiO<sub>2</sub> покрытий, их активность в реакции выделения водорода. Подобные исследования были проведены также для покрытий Ni-P-Ni<sub>5</sub>La<sub>x</sub>Ce<sub>(1-x)</sub> [75]. Так, установлено, что включение TiO<sub>2</sub> [74] и Ni-P-Ni<sub>5</sub>La<sub>x</sub>Ce<sub>(1-x)</sub> [75] в Ni-P матрицу приводит к ускорению реакции выделения водорода в щелочных средах.

### Заключение

В данной работе рассмотрены основные методы хранения водорода и приведены достоинства и недостатки, которые тем или иным образом оказывают влияние на широкое использование описанных материалов и методов.

Стоит подчеркнуть, что в настоящий момент не найден «идеальный» способ хранения и транспортировки водорода. Характеристики хранения водорода в виде криогенной жидкости относительно удовлетворяют емкостным требованиям, однако данный метод является высокочувствительным с точки зрения энергии и как следствие экономики. Что касается менее энергоемких методов, то они характеризуются недостаточными количественными характеристиками, такими как объемная плотность и массовое содержание.

Важно отметить, что металлогидридный метод хранения и транспортировки водорода является компактным, менее энергозатратным и безопасным. Возможность варьирования составов, структур и других показателей (в зависимости от предъявляемых требований) позво-

ляет считать данный метод одним из самых перспективных.

Кроме того, комбинирование различных методов хранения и транспортировки водорода также представляется интересным с практической точки зрения. Следует упомянуть пример, который уже реализован в космической технике, а именно: поглощение испаряющегося водорода и его перевод в жидкое состояние в криогенных системах [76].

### Список литературы

1. *Felderhoff M.* Hydrogen storage: the remaining scientific and technological challenges // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. Vol. 9, № 21. P. 2643–2653.
2. *Selvam P., Viswanathan B., Swamy C.S., Srinivasan V.* Magnesium and magnesium alloy hydrides // *Int. J. Hydrogen Energy.* 1986. Vol. 11, № 3. P. 169–192.
3. *Sakintuna B., Lamari-Darkrim F., Hirscher M.* Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. *Int. J. of Hydrogen Energy.* 2007. Vol. 32, № 9. P. 1121–1140.
4. *Hofman M.S., Wang D.Z., Yang Y., Koel B.E.* Interactions of incident H atoms with metal surfaces // *Surface Science Reports.* 2018. DOI: 10.1016/j.surfrep.2018.06.001.
5. *Гаврилова Н.В., Шалимов Ю.Н., Харченко Е.Л.* Перспективы использования водорода в энергетике // *Электрохимические комплексы и системы управления.* 2008. № 1. С. 60–65.
6. *Handbook of hydrogen storage* // ed. Hirscher M. Wiley-VCH Verlag, 2010. P. 373.
7. *Цыганкова Л.Е., Гладышева И.Е., Алехина О.В., Зверева А.А.* Катодное выделение водорода и его поглощение углеродными на-

- нотрубками, модифицирующими пресованные микрографитовые катоды // Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки. 2011. Т. 16, №3. С. 855–859.
8. *Kustov L.M., Tarasov A.L., Jae Sung, Godovsky D.Y.* Hydrogen storage materials // Журнал Mendeleev Communications. 2014. Т. 24, № 1. С. 1–8.
9. *Исаева В.И., Кустов Л.М.* Металлоорганические каркасы – новые материалы для хранения водорода // Рос. хим. журн. 2006. Т. 50, № 6. С. 56–72.
10. *Тарасов Б.П.* Водородная энергетика: прошлое, настоящее, виды на будущее / Б.П. Тарасов, М.В. Лотоцкий // Рос. хим. журн. 2006. № 6. С.5–18.
11. *Спивак Л.В.* Водород в металлах: учеб. пособие в 2 ч. Пермь: Перм. гос. ун-т. 2011. Ч. 2. С. 108–146.
12. *Zeng K., Klassen T., Oelerich W., Bormann R.* Thermodynamics of the Ni–H system // J. Alloys Comp. 283. 1999. P. 213–224.
13. *Yartys V.A., Lototsky M.V.* In: Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials. Eds. T.N. Veziroglu, S.Yu. Zaginai-chenko, D.V. Schur, B. Baranowski, A.P. Shpak, V.V. Shorokhod. KluwerAcademicPublishers. 2004. P. 75–104.
14. *Rosi N.I., Ecker J., Eddaoudi M., Vodak D.T., Kim J., O’Keeffe M., Yaghi O.M.* Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks // Science. 2003. Vol. 300. P. 1127–1129.
15. *Гамбург Д.Ю., Семенов В.П., Дубовкин Н.Ф., Смирнова Л.Н.* Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение. М.: Химия, 1989.
16. *Ye Y., Ahn C.C., Witham C. et al.* Hydrogen adsorption and cohesive energy of single-walled carbon nanotubes // J. Applied Physics Letters. 1999. Vol. 74(16). P. 2307–2309.
17. *Liu C., Fan Y.Y. et al.* Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature // J. Science. 1999. Vol. 286(5442). P. 1127–1129.
18. *Baughman R.H., Zakhidov A.A., de Heer W.A.* Carbon nanotubes - the route toward applications // J. Science. 2002. Vol. 297(5582). P. 787–792.
19. *Popov V.N.* Carbon nanotubes: properties and application // Materials Science & Engineering R: Reports. 2004. Vol. 43(3). P. 61–102.
20. *Arico A.S., Bruce P. et al.* Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices // J. Nature Mat. 2005. Vol. 4(5). P. 366–377.
21. *Zhao J.J., Buldum A., Han J., Lu J.P.* Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles // J. Nanotechnology. 2002. Vol. 13(2). P. 195–200.
22. *Dillon A.C., Jones K.M., Bekkedahl T.A., et al.* Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes // J. Nature. 1997. Vol. 386(6623). P. 377–379
23. *Iijima S.* Helical microtubules of graphitic carbon // J. Nature. 1991. Vol. 354. P. 56.
24. *Bethune D.S., Kiang C.H., deVries M.S., Gorman G., Savoy R., Vazquez J., Beyers R.* Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls // Nature. 1993. Vol. 363. P. 605.
25. *Thess A., Lee R., Nikolaev P., Dai H., Petit P., Robert J., Xu C., Lee Y.H., Kim S.G., Rinzler A.G., Colbert D.T., Scuseria G.E., Tomane’k D., Fischer J.E., Smalley R.E.* Crystalline

- ropes of metallic carbon nanotubes // J. Science. 1996. Vol. 273. P. 483.
26. Li W.Z., Xie S.S., Qian L.X., Chang B.H., Zou B.S., Zhou W.Y., Zhao R.A., Wang G. Large-scale synthesis of aligned carbon Nanotubes // J. Science. 1996. Vol. 274. P. 1701.
27. Mustonen K., Laiho P., Kaskela A., et al. Gas phase synthesis of non-bundled, small diameter single-walled carbon nanotubes with near-armchair chiralities // J. Applied Physics Letters. 2015. Vol. 107(1), № 013106.
28. Kim Y., Nishikawa E., Watanabe Y. Carbon Nanotube Synthesis and Dispersion Using Arc Discharge in Foam Made with a Surfactant // J. E-Journal of Surface Science and Nanotechnology. 2018. Vol. 16. P. 382–386.
29. Fang X.Q., Shashurin A., Teel G., Keidar M. Determining synthesis region of the single wall carbon nanotubes in arc plasma volume // J. Carbon. 2016. Vol. 107. P. 273–280.
30. Al-Zanganawee J., Katona A., Mois C., Wojin D., Enachescu M. Krypton gas for high quality single wall carbon nanotubes synthesis by KrF excimer laser ablation // Journal of Nanomaterials. 2015. № 909072.
31. Трошенькин В.Б. Термодинамика процесса получения водорода при взаимодействии алюминия, кремния и железа с водой. Харьков: Вестник НТУ «ХПИ», 2005. Вып. 6. 181–189 с.
32. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В., Яртысь В.А. Проблема хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумуляции водорода // Рос. хим. журн. 2006. Т. 50, № 6. С. 34–48.
33. Schuth F., Bogdanovica B. and Felderhoffa M. Light metal hydrides and complex hydrides for hydrogen storage // Chem. Commun. 2004. P. 2249–2258.
34. Zuttel A. Materials for hydrogen storage // Materials Today. 2003, September. P. 24–33.
35. Rusman N.A.A., Dahari M. A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage applications // International Journal of Hydrogen Energy. 2016, № 41 (28). P. 12108–12126.
36. Niaz S., Manzoor T., Pandith A.H. Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives // Renewable and Sustainable Energy Reviews. № 50. P. 457–469.
37. Звягинцева А.В., Артемьева А.О. Современные накопители водорода на основе гибридных функциональных материалов // Вестник воронежского государственного технического университета. 2017. Т. 13, № 5. С. 133–138.
38. Гвоздков И.А., Беляев В.А., Потанов С.Н., Вербецкий В.Н., Митрохин С.В., Тепанов А.А. Разработка химического источника водорода на основе гидридов магниевых сплавов // Материаловедение. 2018. № 11. С. 27–31.
39. Callini E., Atakli Z.O.K., Hauback B.C. et al. Complex and liquid hydrides for energy storage // Applied Physics A: Materials Science & Processing. 2016. Vol. 122(4), № 353.
40. Li H.W., Yan Y.G., et al. Recent Progress in Metal Borohydrides for Hydrogen Storage // Energies. 2011. M. Vol. 4(1). P. 185–214.
41. Ley M.B., Jepsen L.H., et al. Complex hydrides for hydrogen storage - new perspectives // Materials Today. 2014. Vol. 17(3). P. 122–128.
42. Steinfeld A. Solar hydrogen production via a two-step water-splitting thermochemical cycle based on Zn/ZnO redox reactions // Interna-

- tional Journal of Hydrogen Energy. 2002. Vol. 27(6). P. 611–619.
43. *Sandrock G.* Hydrogen Energy System. Production and Utilization of Hydrogen and Future aspects // Kluwer Academic Publishers. 1994. Vol. 295. P. 135–166.
44. *Sandrock G.J.* A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view // Alloys and Compounds. 1999. Vol. 293–295. P. 877–888.
45. *Тарасов Б.П.* Физикохимия водородоаккумулирующих материалов // Водородные энергетические технологии. 2017. Вып. 1. С. 78–100.
46. *Клямкин С.Н.* Металлогидридные композиции на основе магния как материалы для аккумуляции водорода // Рос. хим. ж. 2006. Т. L, № 6. С. 49–56.
47. *Stampfer J.F., Holley C.E., Suttle J. F.* The Magnesium-Hydrogen System // J. Am. Chem. Soc. 1960. Vol. 82, № 7. P. 3504–3508.
48. *Лукашев Р.В., Клямкин С.Н., Тарасов Б.П.* Получение и свойства водородоаккумулирующих композитов в системе  $MgH_2$ -C // Неорганические материалы. 2006. Т. 42, № 7. С. 803–810.
49. *Popovic Z.D., Piercy G.R.* Measurement of the solubility of hydrogen in solid magnesium // Met. Trans. 1975. Vol. 6A, № 10. P. 1915–1917.
50. *Boriz M., Bertheville B., Bottger G., Yvon K.* Structure of the high pressure phase  $\gamma$ - $MgH_2$  by neutron powder diffraction // J. Alloys Comp. 1999. Vol. 287. P. L4–L6.
51. *Кузубов А.А., Елисеева Н.С., Краснов П.О., Куклин А.В., Сержантова М.В.* Моделирование процесса диффузии водорода по вакансионному механизму в интерметаллическом гидриде  $Mg_2NiH_4$  // Сибирский журнал науки и технологий. 2013. №3 (49). С. 199–203.
52. *Nachev S. et al.* Correlation between microstructural and mechanical behavior of nanostructured  $MgH_2$  upon hydrogen cycling // J. Alloys Compd. 2013. Т. 580. С. S183–S186.
53. *de Rango P. et al.* Nanostructured magnesium hydride for pilot tank development // J. Alloys Compd. 2007. Т. 446–447. С. 52–57.
54. *Checchetto R. et al.* Catalytic properties on the hydrogen desorption process of metallic additives dispersed in the  $MgH_2$  matrix // J. Alloys Compd. 2007. Т. 446–447. С. 58–62.
55. *Tan X. et al.* Body centered cubic magnesium niobium hydride with facile room temperature absorption and four weight percent reversible capacity // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. Т. 14, № 31. С. 10904. 98.
56. *Huot J. et al.* Investigation of dehydrogenation mechanism of  $MgH_2$ -Nb nanocomposites // J. Alloys Compd. 2003. Т. 348, № 1-2. С. 319–324.
57. *Akiba E. and Iba H.* Hydrogen absorption by Laves phase related BCC solid solution // Intermetallics. 1998. Vol. 6, № 6. P. 461–470.
58. *Kamegawa A. et al.* Protium absorption-desorption properties of Ti-Cr-Mo bcc solid solution alloys // J. Alloys Comp. 2003. Vol. 356–357. P. 447–451.
59. *Itoh H., Arashima H., Kubo K. and Kabutomori T.* The influence of microstructure on hydrogen absorption properties of Ti-Cr-V alloys // J. Alloys Comp. Vol. 330–332. 2002. P. 287–291.
60. *Kabutomori T., Takeda H., Wakisaka Y. and Ohnishi K.* Hydrogen absorption properties of Ti-Cr-A (A = V, Mo or other transition metal)

- BCC solid solution alloys // *J. Alloys & Comps.* 231 (1995) 528–532.
61. *Skryabina N.E., Fruchart D., Miraglia S., de Rango P. and Shelyapina M.G.* Phase transformations in Ti-V-Cr-H composition // *Solid State. Vol 170.* P. 302–306.
62. *Харьков Б.Б., Шеляпина М.Г., Скрыбина Н. Е., Fruchart D., Miraglia S.* Влияние каталитических добавок  $Zr_7Ni_{10}$  и  $Hf_7Ni_{10}$  на структуру и подвижность водорода в  $TiV_{0.8}Cr_{1.2}$ . 5-я зимняя молодёжная школа-конференция «Магнитный резонанс и его приложения». СПб., 2008. С. 90–92.
63. *Wang J.H., Cui W., Liu Q., et al.* Recent Progress in Cobalt-Based Heterogeneous Catalysts for Electrochemical Water Splitting // *J. Adv. Mat.* 2016. Vol. 28(2). P. 215–230.
64. *Gao M.R., Liang J.X., et al.* An efficient molybdenum disulfide/cobalt diselenide hybrid catalyst for electrochemical hydrogen generation // *J. Nature Communications.* 2015. Vol. 6. P. 59–82.
65. *Решетников С.М., Харанжевский Е.В. и др.* Наноразмерные композиты, полученные лазерным спеканием порошков железоникель-углерод, как эффективные катоды для электрохимического получения водорода // *Химическая физика и мезоскопия.* 2012. Т. 14, № 4. С. 617–625.
66. *Кузнецов В.В., Голянин К.Е. и др.* Электроосаждение сплава Fe-Mo и перспективы его использования в качестве катодного материала при электрохимическом получении водорода // *Гальванотехника и обработка поверхности.* 2013. Т. 21, № 4. С. 18–23.
67. *Введенский А. В., Гуторов И. А., Морозова Н. Б.* Эффекты газофазной нуклеации в кинетике реакции выделения водорода на переходных металлах // *Электрохимическая энергетика.* 2008. Т. 8, № 4. С. 227–236.
68. *Габов А. Л., Белослудцев И. С., Медведева Н. А., Скрыбина Н. Е., Фрушар Д.* Влияние микроструктуры сплавов на основе магния на катодное выделение водорода // *Chimica Techno Acta.* 2014. Vol. 1, № 2. С. 61–66.
69. *Кичигин В.И., Шеин А.Б., Шамсутдинов А.Ш.* Кинетика катодного выделения водорода на моносилициде железа в кислых и щелочных средах // *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2016. Т. 18, № 3. С. 326–337.
70. *Кичигин В.И., Шеин А.Б., Шамсутдинов А.Ш.* Кинетика реакции выделения водорода на моносилициде никеля в кислом и щелочном растворах // *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2017. Т. 19, № 2. С. 222–231.
71. *Kichigin V.I., Shein A.B.* Kinetics and mechanism of hydrogen evolution reaction on cobalt silicides in alkaline solutions // *Electrochimica Acta.* 2015. Vol. 164. P. 260–266.
72. *Кузьминых М.М., Костров А.И., Пантелеева В.В., Шеин А.Б.* Электрохимическая активность дигерманита железа в реакции выделения водорода. I. Кислая среда // *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2015. Т. 17, № 3. С. 341–348.
73. *Кузьминых М.М., Костров А.И., Пантелеева В.В., Шеин А.Б.* Электрохимическая активность дигерманита железа в реакции выделения водорода. II. Щелочная среда // *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2015. Т. 17, № 3. С. 349–357.
74. *Subakova I.R., Petukhov I.V., Medvedeva N.A.* Obtaining of Ni-P-TiO<sub>2</sub> Composite Coatings with TiO<sub>2</sub> sol and Surfactants and Their Prop-

erties // Mater. Manuf. Process. 2015. Vol. 30, № 6. P. 766–770.

75. Тунова И.А., Медведева Н.А., Петухов И.В. Получение, свойства Ni-P-Ni<sub>5</sub>La<sub>x</sub>Ce<sub>(1-x)</sub> покрытий и их электрохимическая активность в реакции выделения водорода // Вестник Пермского университета. Вып. 3, № 11. С. 53–60.

76. Bowman R.C. Development of metal hydride beds for sorption cryocoolers in space applications // Journal of Alloys and Compounds. 2003. Vol. 356–357. P. 789–793.

### References

1. Felderhoff, M. (2007), “Hydrogen storage: the remaining scientific and technological challenges”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 21, pp. 2643–2653.
2. Selvam, P., Viswanathan, B., Swamy, C. S. and Srinivasan, V. (1986), “Magnesium and magnesium alloy hydrides”, *Int. Journal of Hydrogen Energy*, vol. 11, no. 3, pp. 169–192.
3. Sakintuna, B., Lamari-Darkrim, F. and Hirscher, M. (2007), “Metal hydride materials for solid hydrogen storage”, *Int. Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 9, pp. 1121–1140.
4. Hofman, M.S., Wang, D.Z., Yang, Y. and Koel, B.E. (2018), “Interactions of incident H atoms with metal surfaces”, *Surface Science Reports*, doi: 10.1016/j.surfrep.2018.06.001.
5. Gavrilova, N.V., Shalimov, Yu.N. and Kharченко, E.L. (2008), “Prospects for the use of hydrogen in the energy sector”, *Elektrokhimicheskiye komplekсы i sistemy upravleniya*, no. 1, pp. 60–65.
6. Hirscher, M. (ed.) (2010), *Handbook of hydrogen storage*, WILEY-VCH Verlag, Hoboken, USA.
7. Tsygankova, L.E., Gladysheva, I.E., Alekhina, O.V. and Zvereva, A.A. (2011), “Cathode release of hydrogen and its absorption by carbon nanotubes modifying compressed micrographite cathodes”, *Vestnik Tambovskogo universiteta*, vol. 16, no. 3, pp. 855–859.
8. Kustov, L.M., Tarasov, A.L., Sung, J. and Godovsky, D.Y. (2014), “Hydrogen storage materials”, *Mendeleev Communications*, vol. 24, no. 1, pp. 1–8.
9. Isaeva, V.I. and Kustov, L.M. (2006), “Organometallic carcasses - new materials for hydrogen storage”, *Russkii Khimicheskii Zhurnal*, vol. 50, no. 6, pp. 56–72.
10. Tarasov, B.P. and Lototsky, M.V. (2006), “Hydrogen energy: past, present, future views”, *Russkii i Khimicheskii Zhurnal*, no. 6, pp. 5–18.
11. Spivak, L.V. (2011), “Vodorod v metallah” [Hydrogen in metals], Permiskij gosudarstvennyj universitet, Perm, Russia.
12. Zeng, K., Klassen, T., Oelerich, W. and Bormann, R. (1999), “Thermodynamics of the Ni-H system”, *Alloys Comp.*, vol. 283, pp. 213–224.
13. Yartys, V.A. and Lototsky, M.V. (2004), *Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials*. in Vezirogli, T.N., Zaginaichenko, S.Yu., Schur, D.V., Baranowski, B., Shpak, A.P. and Shorokhod, V.V. (ed), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands.
14. Rosi, N.I., Ecker, J., Eddaoudi, M., Vodak, D.T., Kim, J., O’Keeffe, M. and Yaghi, O.M. (2003), “Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks”, *Science*, vol. 300, pp. 1127–1129.

15. Gamburg, D. Yu, Semenov, V. P., Dubovkin, N.F. and Smirnova, L.N. (1989), *Vodorod. Svoystva, poluchenie, hranenie, transportirovanie, primenenie*. [Hydrogen. Properties, receipt, storage, transportation, application.], Himiya, Moskva, Russia.
16. Ye, Y., Ahn, C.C. and Witham, C. (1999), "Hydrogen adsorption and cohesive energy of single-walled carbon nanotubes", *Applied Physics Letters*, vol. 74(16), pp. 2307-2309.
17. Liu, C. and Fan, Y.Y. (1999), "Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature", *Science*, vol. 286(5442), pp. 1127-1129.
18. Baughman, R.H., Zakhidov, A.A. and de Heer, W.A. (2002), "Carbon nanotubes - the route toward applications", *Science*, vol. 297(5582), pp. 787-792.
19. Popov, V.N. (2004), "Carbon nanotubes: properties and application", *Materials Science & Engineering R: Reports*, vol. 43(3), pp. 61-102.
20. Arico, A.S. and Bruce, P. (2005), "Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices", *Nature Mat.*, vol. 4(5), pp. 366-377.
21. Zhao, J.J., Buldum, A., Han, J. and Lu, J.P. (2002), "Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles", *Nanotechnology*, vol. 13(2), pp. 195-200.
22. Dillon, A.C., Jones, K.M. and Bekkedahl, T.A. (1997), "Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes", *Nature*, vol. 386(6623), pp. 377-379.
23. Iijima, S. (1991), "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature*, vol. 354, pp. 56.
24. Bethune, D.S., Kiang, C.H., deVries, M.S., Gorman, G., Savoy, R., Vazquez, J. and Beyers, R. (1993), "Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls", *Nature*, vol. 363, pp. 605.
25. Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P., Dai, H., Petit, P., Robert, J., Xu, C., Lee, Y.H., Kim, S.G., Rinzler, A.G., Colbert, D.T., Scuseria, G.E., Tomaneč, D., Fischer, J.E. and Smalley, R.E. (1996), "Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes", *Science*, vol. 273, pp. 483.
26. Li, W.Z., Xie, S.S., Qian, L.X., Chang, B.H., Zou, B.S., Zhou, W.Y., Zhao, R.A. and Wang, G. (1996), "Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes", *Science*, vol. 274, pp. 1701.
27. Mustonen, K., Laiho, P. and Kaskela, A. (2015), "Gas phase synthesis of non-bundled, small diameter single-walled carbon nanotubes with near-armchair chiralities", *Applied Physics Letters*, vol. 107(1), no. 013106.
28. Kim, Y., Nishikawa, E. and Watanabe, Y. (2018), "Carbon nanotube synthesis and dispersion using arc discharge in foam made with a surfactant", *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, vol. 16, pp. 382-386.
29. Fang, X.Q., Shashurin, A., Teel, G. and Keidar, M. (2016), "Determining synthesis region of the single wall carbon nanotubes in arc plasma volume", *Carbon*, vol. 107, pp. 273-280.
30. Al-Zanganawee, J., Katona, A., Mois, C., Bojin, D. and Enachescu, M. (2015), "Krypton gas for high quality single wall carbon nanotubes synthesis by KrF excimer laser ablation", *Journal of Nanomaterials*, no. 909072.
31. Troshenkin, V.B. (2005), "Thermodynamics of the process of hydrogen production in the interaction of aluminum, nitrogen and iron with water", *Vestnik NTU*, vol. 6, pp. 181-189.



32. Tarasov, B.P., Lototskiy, M.V. and Yartys, V.A. (2006), "The problem of hydrogen storage and the prospects for the use of hydrides for hydrogen storage", *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*, vol. 50, no. 6, pp. 34-48.
33. Schuth, F., Bogdanovica, B. and Felderhoffa, M. (2004), "Light metal hydrides and complex hydrides for hydrogen storage", *Chem. Commun.*, pp. 2249-2258.
34. Zuttel, A. (2003), "Materials for hydrogen storage", *Materials Today*, pp. 24-33.
35. Rusman, N. A. A. and Dahari, M. (2016), "A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage applications", *Int. Journal of Hydrogen Energy*, no. 41(28), pp. 12108-12126.
36. Niaz, S., Manzoor, T. and Pandith, A.H. (2015), "Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives", *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, no. 50, pp. 457-469.
37. Zvyagintseva, A.V. and Artemyeva, A.O. (2017), "Modern hydrogen storage based on hybrid functional materials", *Vestnik voronezhskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*, vol. 13, no. 5, pp. 133-138.
38. Gvozdikov, I.A., Belyayev, V.A., Potapov, S.N., Verbetskiy, V.N., Mitrokhin, S.V. and Tepanov, A.A. (2018), "Development of a chemical source of hydrogen based on hydrides of magnesium alloys", *Materialovedeniye*, no. 11, pp. 27-31.
39. Callini, E., Atakli, Z.O.K. and Hauback, B.C. (2016), "Complex and liquid hydrides for energy storage", *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 122(4), no. 353.
40. Li, H.W. and Yan, Y.G. (2011), "Recent Progress in Metal Borohydrides for Hydrogen Storage", *Energies*, vol. 4(1), pp. 185-214.
41. Ley, M.B. and Jepsen, L.H. (2014), "Complex hydrides for hydrogen storage - new perspectives", *Materials Today*, vol. 17(3), pp. 122-128.
42. Steinfeld, A. (2002), "Solar hydrogen production via a two-step water-splitting thermochemical cycle based on Zn/ZnO redox reactions", *Int. Journal of Hydrogen Energy*, vol. 27(6), pp. 611-619.
43. Sandrock, G. (1994), "Hydrogen Energy System. Production and Utilization of Hydrogen and Future aspects", *Kluwer Academic Publishers*, vol. 295, pp. 135-166.
44. Sandrock, G.J. (1999), "A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 293-295, pp. 877-888.
45. Tarasov, B.P. (2017), "Physical chemistry of hydrogen-accumulating materials", *Vodorodnye ehnergeticheskie tekhnologii*, vol. 1, pp. 78-100.
46. Klyamkin, S.N. (2006), "Magnesium-based metal hydride compositions as materials for hydrogen storage", *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*, vol. L, no. 6, pp. 49-56.
47. Stampfer, J.F., Holley, C.E. and Suttle, J. F. (1960), "The Magnesium-Hydrogen System", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 82, no. 7, pp. 3504-3508.
48. Lukashev, R.V., Klyamkin S.N. and Tarasov, B.P. (2006), "Preparation and properties of hydrogen-accumulating composites in the system MgH<sub>2</sub>-C", *Neorganicheskie materialy*, vol. 42, no. 7, pp. 803-810.
49. Popovic, Z.D. and Piercy G.R. (1975), "Measurement of the solubility of hydrogen in solid magnesium", *Met. Trans.*, vol. 6A, no. 10, pp. 1915-1917.

50. Boriz, M., Bertheville, B., Yvon, K. and Bottger, G. (1999), "Structure of the high-pressure phase  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub> by neutron powder diffraction", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 287, pp. L4-L6.
51. Kuzubov, A.A., Eliseeva, N.S., Krasnov, P.O., Kuklin, A. V. and Serzhantova, M. V. (2013), "Modeling of the process of hydrogen diffusion by the vacancy mechanism in the intermetallic hydride Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>", *Sibirskij zhurnal nauk i itekhnologij*, vol. 3, no. 49, pp. 199-203.
52. Nachev, S., de Rango, P., Fruchart, D., Skryabina, N. and Marty, Ph. (2013), "Correlation between microstructural and mechanical behavior of nanostructured MgH<sub>2</sub> upon hydrogen cycling", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 580, pp. S183-S186.
53. de Rango, P., Chaise, A., Charbonnier, J., Fruchart, D., Jehan, M., Marty, Ph., Miraglia, S., Rivoirard, S. and Skryabina, N. (2007), "Nanostructured magnesium hydride for pilot tank development", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 446, pp. 52-57.
54. Checchetto, R., Bazzanella, N., Miotello, A. and Mengucci, P. (2007), "Catalytic properties on the hydrogen desorption process of metallic additives dispersed in the MgH<sub>2</sub> matrix", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 446, pp. 58-62.
55. Tan, X., Wang, L., Holt, C., Zahiri, B., Eikerling, M. and Mitlin, D. (2012), "Body centered cubic magnesium niobium hydride with facile room temperature absorption and four weight percent reversible capacity", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 31, pp. 10904-10909.
56. Huot, J., Pelletier, J.F., Lurio, L.B., Sutton, M. and Schluz, R. (2003), "Investigation of dehydrogenation mechanism of MgH<sub>2</sub>-Nb nanocomposites", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 348, no. 1-2, pp. 319-324.
57. Akiba, E. and Iba, H. (1998), "Hydrogen absorption by Laves phase related BCC solid solution", *Intermetallics*, vol. 6, no. 6, pp. 461-470.
58. Kamegava, A., Tamura, T., Takamura, H. and Okada, M. (2003), "Protium absorption-desorption properties of Ti-Cr-Mo BCC solid solution alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 356-357, p. 447-451.
59. Itoh, H., Arashima, H., Kubo, K. and Kabutomori, T. (2002), "The influence of microstructure on hydrogen absorption properties of Ti-Cr-V alloys", *Journal of Alloys and Compound*, vol. 330-332, pp. 287-29.
60. Kabutomori, T., Takeda, H., Wakisaka, Y. and Ohnishi, K. (1995), "Hydrogen absorption properties of Ti-Cr-A (A = V, Mo or other transition metal) BCC solid solution alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 231, pp. 528-532.
61. Skryabina, N.E., Fruchart, D., Miraglia, S., de Rango, P. and Shelyapina, M.G. (2011), "Phase transformations in Ti-V-Cr-H composition", *Solid State Phenomena*, vol. 170, pp. 302-306.
62. Har'kov, B.B., Shelyapina, M.G., Skryabina, N.E., Fruchart, D. and Miraglia, S. (2008), "Effect of catalytic additives Zr<sub>7</sub>Ni<sub>10</sub> and Hf<sub>7</sub>Ni<sub>10</sub> on the structure and mobility of hydrogen in TiV<sub>0.8</sub>Cr<sub>1.2</sub>", *Magnitnyj rezonans i ego prilozheniya [Magnetic resonance and its applications]*, 5-aya zimnyaya molodyezhnaya shkola-konferenciya [5th winter youth conference school], St. Petersburg, Russia, 1-5 December 2008, pp. 90-92.

63. Wang, J.H., Cui, W. and Liu, Q. (2016), "Recent Progress in Cobalt-Based Heterogeneous Catalysts for Electrochemical Water Splitting", *Adv. Mat.*, vol. 28(2), pp. 215-230.
64. Gao, M.R. and Liang, J.X. (2015), "An efficient molybdenum disulfide/cobalt diselenide hybrid catalyst for electrochemical hydrogen generation", *Nature Communications*, vol. 6, pp. 59-82.
65. Reshetnikov, S.M., Kharanzhevskiy, E.V. and dr. (2013), "Nanoscale composites obtained by laser sintering iron-nickel-carbon powders as effective cathodes for electrochemical hydrogen production", *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya*, vol. 14, no. 4, pp. 617-625.
66. Kuznetsov, V.V., Golyanin, K.E. and dr. (2013), "Electrodeposition of Fe-Mo alloy and the prospects for its use as a cathode material in the electrochemical production of hydrogen", *Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti*, vol. 21, no. 4, pp. 18-23.
67. Vvedenskij, A.V., Gutorov, I. A. and Morozova, N.B. (2008), "Effects of gas-phase nucleation in the kinetics of hydrogen evolution on transition metals", *Elektrohimicheskaya energetika*, vol. 8, no. 4, pp. 227-236.
68. Gabov, A.L., Belosludtsev, I.S., Medvedeva, N.A., Skryabina, N.E. and Frushar D. (2014), "The effect of the microstructure of magnesium-based alloys on cathodic hydrogen evolution", *Chimica Techno Acta*, vol.1, no. 2, pp. 61-66.
69. Kichigin, V.I., Shein, A.B. and Shamsutdinov, A.Sh. (2016), "Kinetics of cathodic evolution of hydrogen on iron monosilicide in acidic and alkaline media", *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy*, vol. 18, no. 3, pp. 326-337.
70. Kichigin, V.I., Shein, A.B. and Shamsutdinov, A.Sh. (2017), "Kinetics of the reaction of hydrogen evolution on nickel monosilicide in acidic and alkaline solutions", *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy*, vol. 19, no. 2, pp. 222-231.
71. Kichigin, V.I. and Shein, A.B. (2015), "Kinetics and mechanism of hydrogen evolution reaction on cobalt silicides in alkaline solutions", *Electrochimica Acta*, vol. 164, pp. 260-266.
72. Kuzminykh, M.M., Kostrov, A.I., Panteleyeva, V.V. and Shein, A.B. (2015), "Electrochemical activity of iron digide in the reaction of hydrogen evolution. I. Sour environment", *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy*, vol. 17, no. 3, pp. 341-348.
73. Kuzminykh, M.M., Kostrov, A.I., Panteleyeva, V.V. and Shein, A.B. (2015), "Electrochemical activity of iron digide in the reaction of hydrogen evolution. II. Alkaline environment", *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy*, vol. 17, no. 3, pp. 349-357.
74. Subakova, I.R., Petukhov, I.V. and Medvedeva, N.A. (2015), "Obtaining of Ni-P-TiO<sub>2</sub> Composite Coatings with TiO<sub>2</sub> sol and Surfactants and Their Properties", *Mater. Manuf. Process.*, vol. 30, no. 6, pp. 766-770.
75. Tiunov, I.A., Medvedeva, N.A. and Petukhov, I.V. (2013), "Production, properties of Ni-P-Ni<sub>5</sub>La<sub>x</sub>Ce<sub>(1-x)</sub> coatings and their electrochemical activity in the reaction of hydrogen evolution", *Vestnik permskogo universiteta*, vol. 3, no. 11, pp. 53-60.
76. Bowman, R.C. (2003), "Development of metal hydride beds for sorption cryocoolers in space applications", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 356-357, pp. 789-793.

**Об авторах**

Надольский Дмитрий Сергеевич,  
студент  
Пермский государственный  
национальный исследовательский университет  
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15  
kadzitsusenpai@gmail.com

Зиннатуллина Лиана Рушановна,  
магистрант  
Пермский государственный  
национальный исследовательский университет  
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15  
l.zinnatullina2014@yandex.ru

Медведева Наталья Александровна,  
кандидат химических наук  
Пермский государственный  
национальный исследовательский университет  
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15  
nata-kladova@yandex.ru

**About the authors**

Nadolskiy Dmitriy Sergeevich,  
student  
Perm State University  
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990  
kadzitsusenpai@gmail.com

Zinnatullina Liana Rushanovna,  
master's degree  
Perm State University  
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990  
l.zinnatullina2014@yandex.ru

Medvedeva Natalia Aleksandrovna,  
candidate of chemistry  
Perm State University  
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990  
nata-kladova@yandex.ru

**Информация для цитирования**

*Д.С. Надольский, Л.Р. Зиннатуллина, Н.А. Медведева* Водородаккумулирующие материалы // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2019. Т. 9, вып. 2. С. 106–125. DOI: 10.17072/2223-1838-2019-2-106-125.

D.S. Nadolskii, L.R. Zinnatullina, N.A. Medvedeva Vodorodakkumuliruiushchie materialy [Hydrocarbon materials] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2019. Vol. 9. Issue 2. P. 106–125 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2019-2-106-125.