

06

Концепция оптимизации твердотельного аккумулятора водорода на основе магния для мобильного транспорта

© Б.М. Зыков, Т.М. Красненкова,[¶] Б.А. Лазба, А.И. Марколия

Сухумский физико-технический институт АН Абхазии,

Сухум, Абхазия

[¶] e-mail: kras1946@mail.ru

Поступило в Редакцию 11 декабря 2019 г.

В окончательной редакции 11 декабря 2019 г.

Принято к публикации 11 января 2019 г.

Изучены порошки магния с малыми добавками других металлов для выяснения оптимальных условий гидрирования и дегидрирования с целью применения в качестве твердотельного аккумулятора водорода для мобильного транспорта. Найден оптимальный состав с весовой формулой $Mg_{10}Ni$. Только этот состав при циклировании не подвержен деградации обратимой водородной емкости. Установлено, что максимальной обратимой емкости соответствует минимальная температура гидрирования. Предложена концепция выбора оптимальной добавки к магнию, обоснованная на атомном и электронном уровнях.

Ключевые слова: водород, аккумулятор, магний, добавка, состав смеси, гидрирование, оптимизация, концепция.

DOI: 10.21883/JTF.2020.06.49288.395-19

Введение

Уменьшение на Земле разведанных запасов нефти, значительное удорожание ее поиска и добычи на шельфе, а также все возрастающее ухудшение экологии от увеличения выбросов в атмосферу отработанных газов двигателями внутреннего сгорания (ДВС), в особенности в городах с населением более 1 млн. чел., которых становится все больше, отсутствие в ближайшем будущем альтернативы автомобильному транспорту приводят к необходимости поиска для ДВС другого экологически чистого топлива. Им, вне конкуренции, является водород (H_2) [1–8]. Его запасы, в частности, в составе воды на Земле практически неисчерпаемы [9,10]. Что касается экологичности, то продуктом сгорания H_2 в воздухе и кислороде является вода.

Но применение H_2 в баллонах высокого давления или в жидком виде, во-первых, экономически не выгодно, так как в твердотельных гидридных системах при тех же массогабаритных характеристиках для обеспечения одного и того же пробега (обычно 300–400 km) без дозаправки можно запасти больше H_2 [11]. Во-вторых, применение баллонов высокого давления (P) на 70–100 МПа для сохранения необходимого для этого пробега запаса H_2 представляет большую опасность при дорожно-транспортных происшествиях (ДТП), а применение жидкого H_2 требует дорогого и сложного криогенного оборудования, обеспечивающего безопасное хранение H_2 в отсутствие его расхода из-за самопроизвольного повышения температуры (T) и, как следствие, P_{H_2} из-за орто-пара перехода [11]. Следовательно, для мобильного транспорта (маневровые тепловозы, автодрезины, автомобильный, шахтный, внутрискладской и, в перспективе, возможно, авиационный [4]

транспорт) более всего подходят твердотельные аккумуляторы H_2 [4,8,11–19].

1. Требования к аккумуляторам водорода

Исходя из того, что удельная теплота сгорания H_2 (в cal/kg) в три раза выше, чем у бензина и дизельного (в том числе и биодизельного) топлива, и что 70–90% энергии топлива в ДВС теряется, применение в автомобилестроении энергосберегающих водородных технологий может стать хорошим способом дальнейшего совершенствования автомобиля. В настоящее время наиболее привлекательно применение H_2 в качестве как основного, так и дополнительного топлива для ДВС. Например, даже 10% добавка H_2 к бензину позволяет поднять топливную экономичность на 30–40% и, самое главное, снизить уровень токсичности выхлопных газов, улучшив экологическую обстановку в крупных городах [20].

Выбор твердотельной системы для хранения H_2 должен обеспечивать минимальную массу при удовлетворительных эксплуатационных характеристиках. При этом большую роль при создании аккумуляторов H_2 для мобильного транспорта играют следующие параметры:

- удельный вес аккумулирующего H_2 вещества;
- обратимая водородная емкость вещества (процент выхода H_2);
- температура гидрирования (T_{hyd});
- давление H_2 при гидрировании (P_{H_2});
- время гидрирования;

- температура выделения основной части (80–90%) H_2 . Это одна из важнейших характеристик аккумулятора;
- температура выхлопных газов. В зависимости от числа оборотов двигателя может изменяться от 375 до 725 К;
- равновесное давление дегидрирования (не менее 0.1 МПа);
- время (скорость) выделения H_2 ;
- температура активации аккумулирующего состава (не выше 725 К);
- число циклов гидрирование-дегидрирование без снижения характеристик (ресурс аккумулятора);
- безопасность в аварийных ситуациях.

2. Поиск аккумулирующего состава

На начальном этапе исследований особое внимание уделялось низкотемпературным составам, поглощающим H_2 в интервале 295–365 К. Наиболее приемлемыми оказались интерметаллические соединения весовых составов типов AB_5 (A — La, мишметалл из смеси редкоземельных металлов Mm, Ce; B — Fe, Co, Ni, Cu, Mn, Al); AB_2 (A — Ti, Zr; B — Mn, V, Cr, Fe); AB (A — Ti, Zr; B — Fe, Co) и композиты на основе V [11, 14–25]. Например, в Германии и США были созданы экспериментальные автомобили на составах FeTi и $LaNi_5$ [15]. Но из-за того, что обратимая водородная емкость всех упомянутых составов в оптимуме не превышала 3 mass%, вес так называемого гидридного бака был сравним с весом самого автомобиля. Кроме того, из-за высокой стоимости лучшего из них $LaNi_5$ (\$17 за кг в ценах 1980 г.) стало ясно, что с такими параметрами невозможно массовое производство подобных автомобилей. Поэтому в некоторых странах в качестве условия для открытия государственного финансирования соответствующих проектов были установлены критерии по массовому содержанию H_2 в материале. Так, например, в Японии — это 5.5%, в США — 6%, в России — 6.5% [22]. Следует отметить, что последний выбор не был обоснован экспериментально. В России наилучшее содержание H_2 в 5.5% было получено для смеси $Mg(72\%)Mm(8\%)Ni(20\%)$ [21, 24] и 5.8% для сплава $Mg_{10}Ni$ (80.6%Mg+19.4%Ni) [26]. Поэтому ясно, что следует переходить к высокотемпературным аккумулирующим составам.

3. Магний как основная компонента аккумулирующего состава

Первым трем вышеперечисленным требованиям лучше всего отвечает магний (Mg). Вначале считалось, что основную роль в накоплении H_2 играет гидрид магния MgH_2 . Это широко известное в неорганической химии соединение [12, 16, 19, 27–32]. Но оказалось, что компактный Mg в объеме H_2 не поглощает, и его надо

измельчать в порошок. Но из-за сильной окислительной способности это надо делать в инертных средах — аргоне (Ar), водороде или органических растворителях.

Было установлено, что гидрид MgH_2 содержит 7.6 mass.% H_2 . Он диссоциирует начиная с 555–565 К на Mg и H_2 . Растворимость H_2 в Mg возрастает с T и достигает атомной доли 0.1 при 835 К. Но Mg при этой T уже ощутимо испаряется. P паров Mg при этой T уже составляет $\sim 1.33 \cdot 10^2$ Па. Температура же плавления $Mg(T_{fus})$ составляет 923 К [33]. Начиная с $T = 565$ К Mg может быть прогидрирован полностью при $P_{H_2} = 0.1$ МПа за 10 h. Но он перед этим должен быть превращен в порошок с оптимальным размером частиц в 30–50 μm . Кроме того, порошок Mg должен быть активирован в вакууме при 675–775 К в течение 1–2 h. Цель этой операции — удаление или, по крайней мере, растрескивание оксидной пленки и удаление адсорбированной воды (так называемое обезгаживание). При соблюдении этих условий затем гарантируется получение водородной емкости в 80–90% от рассчитанной. Эту емкость принято измерять в литрах на килограмм (l/kg) вещества или в массовых %. Процесс активирования порошка можно значительно ускорить применяя циклический отжиг в вакууме в присутствии H_2 при $P_{H_2} \sim 0.05$ –0.1 МПа. Цикличность необходима для того, чтобы в одном цикле гарантированно удалить хотя бы один монослой воды, образующейся при восстановлении Mg из его оксида MgO. При этом производится отжиг порошка в H_2 при 700–725 К в течение трех минут с последующей откачкой H_2 без снижения T . Для очистки Mg от оксидов или углеродных загрязнений (в последнем случае образуется метан CH_4 , который и откачивается) обычно достаточно 30–50 циклов.

Однако не следует считать, что H_2 запасается в Mg только в виде MgH_2 . H_2 проникает в металл (Me), отдавая один электрон с каждого атома в зону проводимости Me, занятую его делокализованными s -электронами, и диффундируя в него уже в виде протона. Поэтому при наличии сплошной пленки MgH_2 (также, как и MgO) диффузия H_2 в Mg прекращается, так как при наличии насыщенных химических связей в пленках вновь поступающему H_2 уже некуда отдавать свои электроны. Следовательно, 7.6 mass.% H_2 в Mg после образования сплошной пленки MgH_2 никогда не были бы получены. Однако на практике получается и бо́льшая водородная емкость. Например, в этой работе нами при $T_{hyd} = 685$ К за 7 h при $P_{H_2} = 2.5$ МПа и T дегидрирования 635–700 К получена обратимая емкость в 7.8 mass.% H_2 (869 l/kg). Для уменьшения времени гидрирования P_{H_2} увеличивали до 5 МПа (табл. 1–3). P_{H_2} изменяли таким образом, чтобы экспозиция в H_2 (т.е. произведение $P \cdot t$, где t — время гидрирования) во всех случаях была приблизительно одинаковой. Следовательно, поскольку весь Mg (а порошок — это тоже твердое тело) не может превратиться в гидрид, основная часть поглощенного H_2 определяется его адсорбцией на стенках дефектов, абсорбцией в объемных дефектах и окклюзией. Последнее

Таблица 1. Максимальный выход H_2 из сплавов на основе Mg

Состав (mass.), $d = 0.9 \text{ g/cm}^3$	Мах выход, l/kg	Мах выход, mass. %	Выход отн. Mg, %	Условия гидрирования: $T, K; t, h; P, \text{MPa}$
Mg	869	7.81	100	685 K, 7 h, 2.5 MPa
Mg ₂ Ni	443	3.98	51.0	660 K, 7 h, —
Mg ₄ Ni	565	5.08	65.0	660 K, 7 h, —
Mg ₆ Ni	449	4.03	51.7	660 K, 7 h, —
Mg ₁₀ Ni	643	5.78	74.0	660 K, 7 h, —
Mg ₁₄ Ni	638	5.74	73.4	660 K, 7 h, —
Mg ₂₀ Ni	636	5.71	73.2	660 K, 7 h, —
Mg ₃ Fe	319	2.87	36.8	675 K, 6 h, 3 MPa
Mg ₅ Fe	314	2.83	36.3	675 K, 6 h, —
Mg ₁₀ Fe	487	4.37	56.0	660 K, 7 h, 2.5 MPa
Mg ₂ Cu	291	2.61	33.5	660 K, 7 h, —
Mg ₆ Cu	592	5.32	68.2	660 K, 7 h, —
Mg ₁₀ Cu	627	5.63	72.2	660 K, 7 h, —
Mg ₁₄ Cu	598	5.37	68.8	660 K, 7 h, —
Mg ₃ Al	462	4.15	53.2	685 K, 5 h, 3.5 MPa
Mg ₅ Al	576	5.18	66.3	685 K, 5 h, —
Mg ₁₀ Al	588	5.29	67.7	685 K, 5 h, —
Mg ₁₀ Ni _{0.5} Cu _{0.5}	608	5.46	70.0	660 K, 7 h, 2.5 MPa
Mg ₁₀ Ni _{0.5} Fe _{0.5}	605	5.44	69.7	660 K, 7 h, —
Mg ₁₀ Ni _{0.5} Ti _{0.5}	546	4.90	62.8	660 K, 7 h, —
Mg ₁₀ Fe _{0.5} Ti _{0.5}	542	4.87	62.4	685 K, 7 h, —
Mg ₁₀ AlCu	448	4.03	51.6	685 K, 6 h, 3 MPa
Mg ₁₀ AlFe	430	3.86	49.5	685 K, 5 h, 3.5 MPa
Mg ₁₀ AlNi	378	3.39	43.5	685 K, 5 h, —
Mg ₁₀ AlTi	358	3.21	41.2	685 K, 6 h, 3 MPa
Mg ₁₀ AlZn	354	3.18	40.7	660 K, 6 h, —
Mg ₁₀ AlNb	349	3.13	40.1	660 K, 6 h, —

явление представляет значительное накопление H_2 в закрытых порах материала [19] (естественно, перекрытых чистым Me) после его адсорбции на стенках пор, приводящее к значительному увеличению P_{H_2} внутри пор (до сотен и тысяч МПа). Это вызывает растрескивание материала — так называемую водородную коррозию, или „водородную болезнь“ металлов. Этим, в частности, и объясняется значительное увеличение дисперсности порошка (уменьшение размера его зерен) и „распухание“ брикета, достигающее после обезгаживания, активирования в H_2 и 7 циклов гидрирование-дегидрирование 100% первоначального объема.

Хотя с уменьшением размера зерен порошка растет его поверхность и водородная емкость вроде бы должна увеличиваться, тем не менее от цикла к циклу (гидрирование-дегидрирование) при всех прочих равных внешних условиях она в основном деградирует. Это можно объяснить ухудшением теплопроводности порошка из-за увеличения его дисперсности и, как следствие, выходом его из оптимального режима гидрирования. Отсюда следует, что не нужно стремиться к чрезмерной дисперсности порошка уже на стадии его приготовления. Таким образом, окклюзия играет существенную роль в поглощении H_2 материалом, и термин „гидрирование“ при этом становится в большой степени условным.

Т.е. под ним теперь следует понимать все процессы поглощения H_2 , а не только образование химического соединения — гидрида.

Для существования явления окклюзии закрытая пора, как указано выше, с внешней стороны должна быть перекрыта чистым Me или токопроводящей пленкой, иначе становятся невозможными диссоциация молекул H_2 , его последующая автоионизация и поглощение в объем материала. Поэтому операция восстановления Mg перед гидрированием становится необходимой.

4. Выбор состава для водородного аккумулятора

Исходя из T_{\max} выхлопных газов ДВС, оптимальная T_{hyd} чистого Mg (685 K), естественно, является очень высокой. Поэтому с помощью добавок к нему других веществ (в основном Me) пытаются снизить оптимальную T_{hyd} с желательным сохранением большой обратимой водородной емкости. Если снижения температуры почти всегда удается достичь, то практика показывает, что любая добавка к Mg уменьшает водородную емкость состава таким образом, как будто часть его исключается из гидрирования. Причина этого рассмотрена ниже.

Таблица 2. Максимальный выход H_2 из смесей на основе Mg

Состав (mass.), $d = 0.9 \text{ g/cm}^3$	Мах выход, l/kg	Мах выход, mass. %	Выход отн. Mg, %	Условия гидрирования: $T, K; t, h; P, \text{MPa}$
Mg	869	7.81	100	685 K, 7 h, 2.5 MPa
Mg ₃ Fe	459	4.12	52.8	675 K, 6.5 h, 2.75 MPa
Mg ₅ Fe	586	5.27	67.5	685 K, 7 h, 2.5 MPa
Mg ₇ Fe	683	6.14	78.6	685 K, 7 h, — —
Mg ₉ Fe	709	6.37	81.6	685 K, 7 h, — —
Mg ₁₀ Fe (Fe не восп.)	559	5.02	64.4	685 K, 7 h, — —
Mg ₁₀ Fe (Fe восп. в H ₂)	712	6.39	81.9	685 K, 7 h, — —
Mg ₁₂ Fe	748	6.72	86.1	675 K, 6.5 h, 2.75 MPa
Mg ₁₄ Fe	638	5.73	73.4	675 K, 7.5 h, 2.5 MPa
Mg ₁₀ Ni	714	6.41	82.1	650 K, 7 h, — —
Mg ₁₀ X18H10T	703	6.32	80.9	675 K, 6.5 h, 2.75 MPa
Mg ₁₀ V	601	5.40	69.2	680 K, 7 h, — —
Mg ₁₀ Ti	542	4.87	62.4	660 K, 4.5 h, 4 MPa
Mg ₂₀ Pd	695	6.24	80.0	660 K, 8 h, 2.5 MPa
Mg ₈ Fe(CO) ₅	398	3.58	45.9	660 K, 6 h, 3 MPa
Mg ₁₀ Fe(CO) ₅	480	4.32	55.4	650 K, 5 h, 3.5 MPa
Mg ₁₆ Fe(CO) ₅	513	4.61	59.1	660 K, 5 h, — —
Mg ₂₄ Fe(CO) ₅	517	4.65	59.6	660 K, 7 h, 2.5 MPa
Mg ₂₀ FeTi	735	6.61	84.6	685 K, 9 h, — —
Mg ₂₀ FeV	541	4.86	62.3	660 K, 7.5 h, — —
Mg ₂₀ FeNi	671	6.03	77.2	685 K, 7 h, — —
Mg ₂₀ NiTi	668	6.01	77.0	685 K, 3.5 h, 5 MPa
Mg ₂₀ NiCu	643	5.78	74.0	675 K, 7 h, 2.5 MPa
Mg ₂₀ NiV	434	3.90	50.0	650 K, 7 h, — —
Mg ₂₀ NiX18H10T	582	5.23	67.0	660 K, 7 h, — —
Mg ₂₀ TiV	631	5.67	72.6	660 K, 8 h, — —
Mg ₂₀ VX18H10T	476	4.28	54.8	660 K, 8 h, — —
Mg ₃₀ NiPd	568	5.10	65.0	660 K, 7.5 h, — —

Таблица 3. Зависимость максимального выхода H_2 от начальной плотности брикета для смеси Mg₁₀Ni

Начальные условия			Мах выход, l/kg	Мах выход, mass. %	Выход отн. Mg, %	Условия гидрирования: $T, K; t, h; P, \text{MPa}$
Избыточное P , MPa	T , K	D , g/cm^3				
Mg — 1.0	295	0.902	869	7.81	100	685 K, 7 h, 2.5 MPa
0.0	295	0.482	663	5.96	76.3	650 K, 4.5 h, 4 MPa
1.0	295	0.902	672	6.04	77.4	650 K, 4 h, 4.5 MPa
2.5	295	1.453	663	5.95	76.3	635 K, 6 h, 3 MPa
3.5	295	1.604	668	6.00	76.9	635 K, 3 h, 5.5 MPa
4.5	295	1.701	646	5.80	74.3	630 K, 6 h, 3 MPa
5.0	295	1.722	646	5.80	74.3	635 K, 6 h, — —
6.0	295	1.732	646	5.80	74.3	635 K, 6 h, — —
6.5	295	1.758	687	6.17	79.1	650 K, 5.5 h, 3.25 MPa
5.5	525	1.770	710	6.38	81.7	650 K, 6 h, 3 MPa
6.0	525	1.790	699	6.28	80.4	650 K, 6 h, — —
2.5	705	1.835	681	6.12	78.4	650 K, 5 h, 3.5 MPa
3.5	705	1.878	683	6.13	78.6	650 K, 6 h, 3 MPa
4.5	705	2.008	666	5.98	76.7	650 K, 5.5 h, 3.25 MPa
5.5	705	2.089		нет поглощения нет выделения		650 K, 6 h, 3 MPa

Исходя из этой компромиссной ситуации и руководствуясь к тому же экономическими соображениями и массогабаритными характеристиками, нами изучен следующий ряд добавок к Mg с различными отчасти обоснованными массовыми соотношениями: Fe, Ni, Cu, Zn, Al, Ti, V, Nb, Pd, нержавеющая сталь марки X18H10T, карбонил железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в виде порошков той же дисперсности, что и Mg. Добавки In, La, Ce, Eu, Pt не применялись из экономических соображений, хотя для сравнения применялась добавка Pd как наиболее растворяющего H_2 материала. Применялись также двойные добавки из перечисленных Me в различных их сочетаниях и соотношениях с Mg. Результаты по максимальной водородной емкости приведены в табл. 1 и 2.

5. Методы исследования

5.1. Приготовление порошков и смесей

Для приготовления аккумулирующих H_2 составов применяется Mg чистотой 99.9%, полученный помолу в вихревой мельнице стружки от фрезерования слитка с соблюдением правил вакуумной гигиены. При этом содержание в полученном порошке зерна методом ситового анализа составляет: $400 \mu\text{m}$ — 0.6%, $315 \mu\text{m}$ — 80.7%, $200 \mu\text{m}$ — 10.1%, $160 \mu\text{m}$ — 3.5%, $63 \mu\text{m}$ — 4.5%, остальное — более $400 \mu\text{m}$ и менее $50 \mu\text{m}$ — 0.6%. Добавка Ni представляет собой мелкодисперсный ($\leq 30 \mu\text{m}$) порошок анодного электролитического Ni марки ПНЭ-1 чистотой 95%. Ti и Zr порошки готовятся аналогично Mg из слитков, полученных в вакууме по газофазной йодидной технологии. Порошок Cu восстановлен в вакууме в среде H_2 до появления красной окраски. Fe опилки фирмы Schering A.G., Berlin предварительно подвергаются помолу в той же мельнице, а затем восстанавливаются в вакууме в H_2 . Процесс восстановления — циклический при $T = 715 \pm 10 \text{ K}$ и $P_{\text{H}_2} = (2.66-4.0) \cdot 10^4 \text{ Pa}$ в течение 3 min с последующей откачкой H_2 до $P_{\text{res}} \sim 1.33 \text{ Pa}$ без снижения T . Процедура восстановления производится в заранее откачанном до $P \leq 6.65 \cdot 10^{-1} \text{ Pa}$ объеме. Число циклов составляет ~ 50 . Порошок V получен помолу монокристаллической стружки в той же мельнице, а Pd — размолу обрезков тонкостенной трубки $\text{O}2 \times 0.1 \text{ mm}$ и Zn — из электродного материала. Порошок Al получен аналогично Mg из слитка чистотой 99.9%. Применяется также мелкодисперсный ($\leq 30 \mu\text{m}$) порошок карбонила железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$ химической чистоты. От попытки применения Zr пришлось отказаться, так как из-за большого содержания в нем O, скорее всего, из-за недостаточного вакуума при газофазном йодидном процессе его получения, при помолу в вихревой мельнице для создания состава с Mg эта смесь самовоспламеняется с детонацией.

5.2. Приготовление сплавов

Смесь помещается в контейнер из нержавеющей стали марки X18H10T, утрамбовывается до достижения плотности $d = 0.9 \text{ g/cm}^3$ начиная с насыпной $d = 0.48 \text{ g/cm}^3$ и затем закрывается невакуумноплотной крышкой из стальной жести той же марки, что и контейнер. Последний помещается в вакуумный контейнер из такой же стали, который способен прогреваться в наружной муфельной печи. Перед плавкой шихты или напуском H_2 для гидрирования смеси с Mg производится обезгаживание состава при $T = 725 \text{ K}$ до достижения вакуума лучше 1 Pa , затем циклическая очистка в H_2 при $P_{\text{H}_2} = 0.05-0.1 \text{ MPa}$ и $T = 700-725 \text{ K}$. При приготовлении сплавов плавка шихты производится при $T = 1025-1075 \text{ K}$ в течение 1.5 h под давлением аргона $P_{\text{Ar}} \sim 2 \text{ MPa}$ в предварительно откачанном объеме. После самопроизвольного охлаждения контейнер со сплавом извлекается, сплав высверливается, его стружка подвергается помолу в указанной выше мельнице и затем готовится состав с плотностью $d = 0.9 \text{ g/cm}^3$ в другом подобном контейнере с крышкой из указанной нержавеющей стали. Для исследований берется 5g состава.

5.3. Экспериментальный прибор

На рисунке приведена схема экспериментального прибора. В вакуумном контейнере применено медное уплотнение типа Conflat, в вакуумных кранах — также медные типа конус-цилиндр, в кранах для напуска газов — плоские из фторопласта. Измерительный объем (3.891) и вакуумные коммуникации из нержавеющей стали X18H10T обезгажены после изготовления и в процессе дальнейшей работы не обезгаживаются, так как больше контакта с атмосферой не имеют. Кроме измерительного, в работе учитываются также объемы вакуумных коммуникаций, кранов и манометров, открытые при

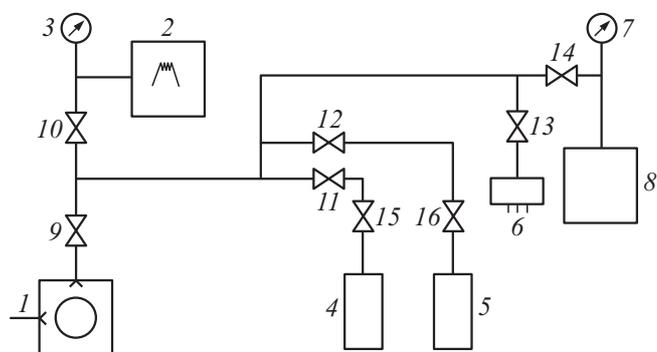


Схема установки для гидрирования порошков: 1 — форвакуумный насос, 2 — муфельная печь, 3 — манометр высокого давления (5 МПа), 4 — баллон с водородом, 5 — баллон с аргоном, 6 — датчик низкого давления ($1.33 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$), 7 — манометр низкого давления (0.1 МПа), 8 — измерительный объем (3.891), 9–14 — вакуумные клапаны, 15, 16 — редукторы.

дегидрировании. В измерительном объеме применяется мановакуумметр типа 11201(250 делений на 0.1 МПа), а при измерениях в вакууме — датчик ПМТ-6-3М-1 с вакуумметром типа ВИТ-19ИТ-1. T составов измеряется с помощью трех хромель-алюмелиевых термодпар как усредненная из трех различных точек контейнера с составом с точностью 1 К приборами 24461A Keysight (2 входа) и Fluke 179, а T окружающей среды — прецизионным ртутным термометром с точностью 0.1 К. При гидрировании применяется манометр МП4-У на 5 МПа с точностью $2.5 \cdot 10^{-2}$ МПа. Для откачки применяется форвакуумный насос типа 2НВР5ДМ.

5.4. Гидрирование

После установления какой-либо из выбранных T гидрирования — 575, 605, 635, 650, 660, 675 или 685 К в откачанный до $P \leq 1$ Па вакуумный контейнер напускается H_2 . В зависимости от поставленной задачи, P_{H_2} варьируется от 2.5 до 5 МПа, а время гидрирования от 3 до 9 часов. Применяется H_2 марки В второго сорта чистотой не хуже 95%. После экспозиции в H_2 состав в контейнере самопроизвольно охлаждается, а H_2 затем откачивается. Далее перекрывается откачка, открывается заранее откачанный измерительный объем и производится последовательный нагрев состава до прекращения изменения P_{H_2} в этом объеме при каждой из выбранных $T_h = 475, 525, 555, 575, 585, 675$ и 705 К с фиксацией величины P_{H_2} по измерительному мановакуумметру (в делениях) и окружающей T_r (в °С). Для каждой из этих T_h производится расчет водородной емкости в l/kg и в mass.%, приведенной к нормальным условиям ($P = 0.1$ МПа, $T = 273$ К) по формулам (1) и (2). Установлено, что повышение T_h при дегидрировании до 725 К с большой точностью уже не приводит к увеличению выхода H_2 . Поэтому выход H_2 при 705 К считается полным.

5.5. Определение водородной емкости

Водородная емкость (удельный объем) при дегидрировании определяется по формуле

$$V_{H_2} = (P_{\text{beg}} - P_{\text{fin}}) / P_{\text{beg}} \cdot V_C \cdot 273 / (273 + T_r) \cdot 1000 / P_m, \quad (1)$$

где V_{H_2} — удельный объем выделившегося H_2 , [l/kg]; P_{beg} — начальное показание (остаточное давление) измерительного манометра типа 11201, делений; P_{fin} — конечное показание измерительного манометра, делений; V_C — измерительный объем, [l]; T_r — окружающая T , [°C]; P_m — вес состава, [g].

Массовое содержание H_2 в составе рассчитывается по формуле

$$H_m = \rho \cdot V_{H_2} / 1000 \cdot 100\%, \quad (2)$$

где H_m — массовое содержание H_2 , [%]; ρ — плотность H_2 , [g/l] (0.08987); V_{H_2} — удельный объем выделившегося водорода, [l/kg].

6. Результаты исследования

Во-первых, установлено, что механические смеси порошков с плотностью 0.9 g/cm^3 при насыпной плотности 0.48 g/cm^3 дают в большой степени сходные результаты по оптимальной T_{hyd} и водородной емкости, даже смеси — несколько лучшие (табл. 1 и 2). Это позволяет значительно упростить процесс приготовления состава, исключив плавку шихты в вакууме под давлением Ar и последующее измельчение сплава.

Во-вторых, исследуя составы с различными весовыми формулами Mg_nX , где $n = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 10, 12, 14, 20$ и 30, а X — добавка, удалось установить, что оптимальной весовой формулой является $Mg_{10}X$, что упрощает задачу, исключая другие соотношения в смеси (табл. 1 и 2). Т.е. содержание добавки должно, в зависимости от ее плотности, составлять от 16 до 22%. Наиболее исследованный в литературе состав Mg_2Ni при этом показывает наихудшие результаты по водородной емкости. Следует отметить, что другие соотношения, кроме Mg_2X , в литературе почти неизвестны.

Руководствуясь требованиями, предъявляемыми к величинам водородной емкости в США (6 mass%), укажем лишь те составы, для которых нами получена большая емкость. К ним относятся: $Mg_{12}Fe$ (6.72%), $Mg_{20}FeTi$ (6.61%), $Mg_{10}Ni$ (6.41), $Mg_{10}X18H10T$ (6.32%), $Mg_{20}FeNi$ (6.03%) и $Mg_{20}NiTi$ (6.01%). При этом для всех составов, кроме $Mg_{10}Ni$, оптимальная T_{hyd} составляет 675 К (для $Mg_{20}FeTi$ — 685 К) и лишь для $Mg_{10}Ni$ — 648 К. Температура же почти полного (90%) выхода H_2 для всех исследованных составов составляет 625 К. Следует отметить, что максимальная емкость выхода H_2 (обратимая) для всех составов, кроме $Mg_{10}Ni$, сохраняется только для первого цикла гидрирования, деградируя после 5 цикла более, чем на 10%. И только для $Mg_{10}Ni$ после 23 циклов не отмечено деградации емкости. Поэтому последующие испытания этого состава на ресурс, занявшие 2 месяца работы, были прекращены.

Причины деградации емкости до конца не ясны до сих пор. Как оказалось на примере $Mg_{10}Ni$, они заключаются не только в потере составом теплопроводности из-за увеличения его дисперсности при гидрировании (водородной коррозии) и его „распухания“, достигающего через 7 циклов 100% начального объема — ведь условия эксплуатации всех составов одинаковы. По-видимому, причина все же состоит в весовых соотношениях составов. Об этом достаточно убедительно свидетельствуют результаты исследования системы Mg_nNi (табл. 1). Чтобы разобраться в первой причине, для выяснения влияния начальной плотности состава на водородную емкость проведены специальные исследования с составом $Mg_{10}Ni$ (табл. 3), которые показали, что в широких пределах плотности практически не существует зависимости между нею и емкостью до тех пор, пока состав не начинает приобретать свойства массивного твердого тела ($d > 2 \text{ g/cm}^3$). В последнем случае из-за

образования на поверхности в меру сплошной пленки химического соединения (не важно — оксида или гидрида) и уменьшения количества пор растворимость H_2 в объеме прекращается. На то, что это было известно и ранее, указано выше.

Поскольку в настоящее время нам не известны методы исследования порошков, которые бы прояснили причины деградации их водородной емкости, нам представляется, что следует пойти статистическим путем, исследуя составы с гидридообразующими добавками; с добавками, не образующими гидридов; с сильными поглотителями H_2 , например, с Pd (табл. 2); с сильными поглотителями кислорода (например, Ag), поскольку O является наиболее активной компонентой остаточных газов в вакууме, парциальное P_O которого лишь не более, чем на 1.5–2 порядка величины меньше P_{res} , с учетом T_{hyd} и дегидрирования, являющихся оптимальными и для окисления Me, и величины парциального P_O в рабочем вакууме, вполне достаточной для окисления Me [34–36]; с сильными восстановителями (раскислителями, например, Mn); с наиболее инертными к кислороду элементами (например, Au) и т.п. Таким образом, можно приблизиться и к пониманию того, в чем состоит влияние на состав химически почти подобных элементов, например, Fe, Co и Ni. Только поняв причины процессов деградации можно пытаться ими управлять.

7. Роль добавки и возможные принципы оптимизации составов на основе магния

В литературе нам не известны подробные описания роли добавки к Mg. Некоторые авторы считают ее раскислителем, другие — катализатором, причем без разъяснения процесса катализа на уровне переноса электронов. Достоверно установлены лишь два противоречивых факта ее влияния — снижение оптимальной T_{hyd} и уменьшение водородной емкости по сравнению с чистым Mg. Хотя последний факт говорит о том, что добавка как бы исключает часть Mg из процесса образования гидрида MgH_2 , вносящего, как и окклюзия, вклад в накопление H_2 .

Попробуем разобраться в роли добавки на атомном уровне. Установлено, что лучше всего работают добавки из переходных Me, т.е. имеющих на уровне атомов вакантные и (или) полузаполненные (лучше первые) d -орбитали, т.е. Me III, IV, V, VI, VII и VIII b-групп Периодической системы элементов. С другой стороны, выше показано, что основную роль в накоплении H_2 в твердом Mg (порошок — это тоже твердое тело) играет не образование гидрида MgH_2 , а окклюзия, т.е. накопление H_2 в закрытых порах [19]. Но при этом со стороны поверхности пбра должна быть перекрыта чистым Me (в общем случае — проводящей пленкой). В противном случае, т.е. при наличии на поверхности

пленки химического соединения с насыщенными связями (например, оксида или гидрида, что в данном случае наиболее вероятно), молекулярный H_2 , во-первых, не сможет на поверхности Me матрицы диссоциировать на атомы (все химические взаимодействия чужеродных частиц с твердым телом начинаются именно с поверхности — особого состояния вещества [34–36]) и, во-вторых, атом H затем не сможет отдать свой единственный $1s$ -электрон в зону проводимости Me, образованную его делокализованными s -электронами, т.е. подвергнутся автоионизации. Только после этого оставшийся протон, согласно закону Кулона, может диффундировать в объем Me, в том числе и в его кристаллическую решетку. Но для этого необходимо сохранение поверхностью жаростойкости, т.е. инертности к окислению, поскольку, как указано выше, через пленку оксида H_2 не проходит. Это тем более важно, что T_{hyd} и дегидрирования являются оптимальными и для окисления Me [34–36].

Жаростойкость Me сплавов (например, сталей) достигается следующим образом. В расплав (для равномерного распределения компонент) основного Me вводится малая добавка (или несколько их для получения еще и необходимых механических свойств) какого-либо из переходных Me, имеющих дополнительно к полузаполненным (по правилу Хунда) еще и вакантные d -орбитали (например, Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) или из лантаноидов, имеющих вакантные f -орбитали (Ce, Pr, Nd, Pm, Sm) с целью образования одной или двух донорно-акцепторных связей с одной или двумя полностью заполненными sp^3 -гибридными орбиталями атомов O. Две же другие полузаполненные sp^3 -орбитали атома O образуют химические связи с полузаполненными орбиталями двух соседних атомов переходного Me (в данном случае Fe). Известно, что при вступлении в химическую связь внешняя электронная конфигурация изолированного атома $O-2s^22p^4$, для выравнивания энергии электронов в орбиталях с целью образования максимально возможного числа химических связей гибридизируется в 4 одинаковых по форме sp^3 -гибридные орбитали — две заполненные и две полузаполненные. Эти sp^3 -гибридные орбитали в результате кулоновского взаимного отталкивания приобретают в образующейся молекуле оксида уже тетраэдрическую внешнюю электронную конфигурацию. Две полузаполненные sp^3 -орбитали O всегда могут образовать две ковалентные связи с двумя соседними атомами переходного Me (трехцентровую мостиковую связь), отчего O и считается в основном двухвалентным. Но при наличии у других соседних атомов другого переходного Me (или этого же) вакантных d -орбиталей появляется возможность дополнительного образования еще одной или двух донорно-акцепторных химических связей. И тогда O может стать уже 3- или 4-валентным. Таким образом, учитывая, что на поверхности переходного Me из-за релаксации ее верхнего слоя атомов (экспериментально установлено, что на 10–12%), всегда у атома такого

Me есть еще и вакантная d -орбиталь, такой Me, даже не имея для изолированного атома вакантных (хотя бы даже одной) орбиталей, может при взаимодействии с O образовывать (хотя бы на поверхности) субоксид типа Me_3O , а имеющий хотя бы одну вакантную орбиталь — типа Me_4O [37], причем в последнем случае даже в объемной кристаллической решетке [38]. Последним явлением и объясняется сильная растворимость O в Sc, Y, La и лантаноидах (в последних за счет вакантных f -орбиталей), Ti, Zr, Hf, V, Nb и Ta и отсутствие ее глубже второго слоя атомов в совершенных монокристаллах Cr, Mo и W [39]. Установлено, что совершенный монокристалл W с внешней электронной конфигурацией изолированных атомов $5d^46s^2$ не растворяет кислород, как Cr ($3d^54s^1$) и Mo ($4d^55s^1$) (имеющие „провал“ одного s -электрона в d -оболочку), глубже второго слоя атомов подложки. Поэтому следует считать, что при образовании твердого тела из изолированных атомов, приводящем к уменьшению энергии, и у атомов W происходит „провал“ s -электрона, приводящий их к конфигурации $5d^56s^1$. Растворимость же O в кристаллической решетке Me связана, как указано выше, с наличием у атомов последнего вакантных и достаточно локализованных орбиталей. На практике установлена релаксация верхнего слоя атомов на плотноупакованной грани (110) монокристалла W на 10–12%. С другой стороны, также установлено наличие на этой грани вакантной d -орбитали, вероятнее всего, перпендикулярной грани, т.е. d_{z^2} , т.е. провал поверхностного d -электрона из полузаполненной орбитали в такую же объемную. Т.е. первое связано с уменьшением энергии при образовании твердого тела вообще, а на любой поверхности в частности, а второе является следствием первого. Нам представляется, что не существует ограничений для этого эффекта и для других граней монокристалла, т.е. вообще для поверхности переходных Me. Т.е. растворимость O под верхним слоем их атомов обеспечена всегда. Это подтверждается установленным явлением реконструкции поверхности переходных Me при их взаимодействии с O вне зависимости от характера заполнения d -орбиталей [34–36,38,39]. При наличии же малой добавки другого переходного Me таким же образом может образовываться интерметаллический субоксид, в зависимости от числа вакантных d -орбиталей добавки типов $Me_2^I Me^{II}O$ или $Me_2^I Me_2^{II}O$ [40]. Из-за большой насыщенности химических связей (O — 3- или 4-валентен), субоксиды металлов высокотермоустойчивы и диссоциируют часто только вблизи T_{fus} основного Me [34–37,40,41]. Из-за того, что часть атомов основного Me (16.7% для типа $Me_2^I Me_2^{II}O$ и 25% для $Me_2^I Me^{II}O$ [34,35,38]) теперь связана химически с металлом добавки, первый теряет способность к окислению, а распределенной и связанной добавки также мало для ее окисления, сплав в результате становится жаростойким, не теряя при этом электропроводности, т.к. s -электроны обоих Me не вступают в химическую связь, и поэтому делокализованы. Таким образом, при нали-

чи дефектов и в особенности закрытых пор материал обладает способностью к автоионизации чужеродных атомов, в частности, сохраняет способность пропускать в объем H_2 .

Образование субоксида на основе Mg происходит несколько иным способом, но по тем же принципам. Атом Mg с внешней электронной конфигурацией $3s^2$, имея 3 вакантные $3p$ -орбитали с повышенной относительно $3s$ -оболочки энергией при образовании химического соединения переходит в возбужденное состояние, образуя 3 гибридные sp -орбитали, одна из которых вакантна, а две — полузаполнены. Последние легко образуют двойную связь с двумя полузаполненными sp^3 -орбиталями атома O. При этом образуется молекула оксида MgO с одной вакантной sp -орбиталью Mg и двумя заполненными sp^3 -орбиталями O. Легко видеть, что, добавляя к MgO переходной Me с вакантными d -орбиталями и, в зависимости от их числа, образуя донорно-акцепторную связь с одной или двумя заполненными sp^3 -орбиталями атома O, можно получить молекулу субоксида типов MgOMe или MgOMe₂ с учетом того, что донорно-акцепторные связи обычно не бывают двойными [42]. За счет делокализации s -электронов добавки сохраняется электропроводность субоксида, что необходимо для поглощения H_2 .

Но у атомов добавки остаются еще неспаренные d -электроны (полузаполненные d -орбитали), способные к образованию химической связи, поэтому образовавшееся соединение нельзя считать высшим оксидом. Эта связь с O исключается из-за того, что энергия двойной связи Mg с O больше энергии связи d -орбитали материала добавки с sp^3 -орбиталью O, и к тому же Mg в составе всегда больше, чем добавки. Поэтому естественно, что при увеличении содержания добавки начнется образование в ней δ -связей Me–Me, характерных для переходных Me, приводящих к кристаллизации (образованию на этих связях решеток ОЦК, ГЦК или ГПУ типов). Этот процесс исключает часть добавки из состояния субоксида и способствует ее собственному окислению и, как следствие, уменьшает способность материала к поглощению H_2 . Вот почему для получения максимальной емкости необходимо вполне определенное и к тому же не очень большое количество добавки. В этом можно убедиться на примере составов типа Mg_nNi (табл. 1).

Образование субоксида с добавкой переходного Me, не имеющего вакантных d -орбиталей, происходит в основном по описанной схеме, но с небольшим различием. Оно заключается в том, что донорно-акцепторная связь добавки с оксидом MgO происходит не с его атомом O, а с оставшейся вакантной третьей sp -орбиталью Mg. И в этом случае увеличение количества добавки сверх номинального также приводит к уменьшению водородной емкости.

Кроме того, на поверхности не следует исключать и указанное выше явление ее реконструкции при взаимодействии с O. Т.е. нельзя исключать образование на

поверхности субоксида с Mg по первому вышеописанному варианту. Тем более уже ясно, что для начала поглощения H_2 важно состояние именно поверхности закрытых верхних пор, а затем уже закрытых объемных.

Так как поверхность на фундаментальном уровне определяется как слой атомов вещества в конденсированном состоянии (т.е. жидкости или твердого тела), граничащий, с одной стороны, с атомами объема, а с другой — с вакуумом или средой иной химической природы, стенки объемных дефектов твердого тела (трещин, границ зерен, бороздок, канавок, выходов линейных дислокаций и т.п.) также следует считать поверхностью. Т.е. поверхность вообще на атомном уровне можно считать особым состоянием вещества. Поэтому следует различать поглощение чужеродных атомов в объем кристаллической решетки от поглощения в объем материала. Последнее обычно происходит по дефектам и по большому счету относится все же к явлениям на поверхности.

Деградацию же обратимой емкости для химически подобных Me добавок, например, Fe и Ni (для первого она наблюдается, а для второго можно добиться ее отсутствия) при всех прочих равных условиях пока можно объяснить неоптимальным для Fe количеством добавки, хотя даже весовые соотношения выбирались одинаковыми (типа $Mg_{10}Me$). Если же экспериментально будет показано, что на ресурсоспособность состава (т.е. на стабильность обратимой емкости) с добавкой без вакантных d -орбиталей влияет еще и количество заполненных (у Fe — 6, а у Ni — 8), то последний фактор станет фундаментальным. Это вполне может составить предмет дальнейших исследований.

Не менее сложной задачей является и установление фундаментального принципа обнаруженного снижения T_{hyd} при использовании некоторых добавок к Mg. В этой работе подобные исследования не проведены, и они также могут представлять интерес для дальнейших исследований. Ясно, что для прекращения статистического характера исследований, проводимых до сих пор, необходимо разработать фундаментальные принципы получения максимальной обратимой емкости и минимально возможных температур гидрирования рабочего состава твердотельного водородного аккумулятора.

Заключение

Таким образом, к настоящему времени наиболее подходящим для применения в твердотельных водородных аккумуляторах, в том числе и из экономических соображений, является состав с весовой формулой $Mg_{10}Ni$ (80.6% Mg+19.4% Ni). На его основе уже вполне можно создавать полномасштабный экспериментальный гидридный бак. В меру высокая оптимальная T_{hyd} $Mg_{10}Ni$ — 650 K не должна являться препятствием на этом пути, так как на водородозаправочной станции можно направлять бак предварительно нагретым до необходимой

T водородом. А для почти полного выделения H_2 вполне достаточно T выхлопных газов ДВС. При этом различная скорость выделения H_2 при различных T выхлопных газов может компенсироваться применением накопительного баллона (ресивера), снабженного обычным автомобильным компрессором, аналогичным применяемому для пневматических тормозов. Напуск же H_2 в цилиндры ДВС производится уже из ресивера с помощью газораспределительной системы при необходимом для этого давлении дросселированием. При переменном же (осциллирующем) давлении становится необходимой еще и система автоматического опережения зажигания.

Для дальнейшего усовершенствования водородного аккумулятора необходимо решить указанные выше проблемы деградации обратимой емкости, например, ориентируясь не на весовую, а на брутто-стехиометрическую формулу состава, и, кроме того, исследовать составы при различных плотностях брикетов для выбора оптимальной начальной плотности с учетом „распухания“ при гидрировании для того, чтобы получить минимальный объем гидридного бака. Некоторые исследования в этой области нами уже проведены (табл. 3).

Приведем данные о требуемом количестве аккумулирующего H_2 состава для пробега автомобиля в 300 km. Для этого требуется 5 kg H_2 [11,15]. С учетом плотности H_2 в 0.08987 g/dm^3 получаем, что при обратимой емкости состава 300 l/kg (2.7 mass. %) требуется $\sim 186 \text{ kg}$ состава. Соответственно для 400 l/kg (3.59 mass. %) $\sim 139 \text{ kg}$, для 500 l/kg (4.49 mass. %) $\sim 111 \text{ kg}$, для 600 l/kg (6.39 mass. %) $\sim 93 \text{ kg}$, для 700 l/kg (6.29 mass. %) $\sim 80 \text{ kg}$ и для 750 l/kg (6.74 mass. %) $\sim 75 \text{ kg}$.

Выводы

Исходя из результатов этой работы можно прийти к следующим выводам и рекомендациям:

- компактный Mg и сильно спрессованный его порошок H_2 не поглощают;
- следует определить оптимальную дисперсность порошка. Он не может быть чрезмерно мелким во избежание ухудшения теплопроводности и, как следствие, выхода из оптимального режима гидрирования;
- основным фактором поглощения H_2 является окклюзия, а не образование гидрида;
- прессование порошка в брикет до определенной степени не влияет на водородную емкость и с учетом „распухания“ при гидрировании необходимо лишь для оптимальной загрузки гидридного бака;
- широко исследовавшийся ранее состав Mg_2Ni не является оптимальным по водородной емкости;
- добавка к Mg необходима для сохранения поверхности электропроводности и снижения T гидрирования;
- наиболее желательна добавка к Mg из переходного Me, имеющего вакантные d - или f -орбитали атомов (Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm);

— из экономических соображений может быть выбрана добавка к Mg из переходных Me, имеющих заполненными и (или) полузаполненными все *d*-орбитали атомов (Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni);

— соотношение Mg и добавки для получения оптимального состава должно быть вполне определенным;

— от весовой формулы для выбора состава следует отказаться в пользу стехиометрической;

— составу с максимальной обратимой водородной емкостью без ее деградации соответствует минимальная *T* гидрирования.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Подгорный А.Н., Варшавский И.Л., Макаров А.А., Мищенко А.И. Применение водородного топлива в двигателях внутреннего сгорания. Препринт-45. ИП Маш АН УССР. Харьков, 1977. 32 с.
- [2] Варшавский И.Л., Мищенко А.И., Степанов В.Ю. Малотоксичный Автомобиль. Сб. докл. Всесоюз. конф. „Защита воздушного бассейна от загрязнения токсичными выбросами транспортных средств“. Харьков: Изд-во ИП Маш АН УССР, Т. 1. Харьков 1977. С. 83–92.
- [3] Варшавский И.Л. Применение водорода в тепловых двигателях. Атомно-водородная энергетика и технология. Вып. 3. М.: Атомиздат, 1980. 272 с.
- [4] Кузнецов Н.Д. Использование водорода в качестве топлива в авиации. Атомно-водородная энергетика и технология. Вып. 3. М.: Атомиздат, 1980. 272 с.
- [5] Мищенко А.И. Применение водорода для автомобильных двигателей. Киев: Наукова думка, 1984. 143 с.
- [6] Коротеев А.С., Миронов В.В., Смоляров В.А. // Альтернативная энергетика и экология. 2004. № 1. С. 5–13.
- [7] Вахрушев А.В., Яновский Ю.Г., Шестаков И.А., Федотов А.Ю. Альтернативная энергетика и экология. 2004. 34. С. 41–48.
- [8] Байбиков А.С. // Альтернативная энергетика и экология. 2009. № 10. С. 30–32.
- [9] Топливо из воды. Московская правда. № 247(16954) от 21.10.75.
- [10] Конарев Ф.М. Вода — новый источник энергии. 3-е изд. Краснодар, 2001. 200 с.
- [11] Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение (справочник). / Под ред. Д.Ю. Гамбурга, Н.Ф. Дубовкина. М.: Химия, 1989. 672 с.
- [12] Мищенко А.И., Черкашин Ю.В. // Автомобильная промышленность, 1980. № 9. С. 21–28.
- [13] Черников А.С., Фадеев В.Н., Савин В.И. Атомно-водородная энергетика и технология. М.: Атомиздат, 1980. Вып. 3. 272 с.
- [14] Шанин Ю.И. // Альтернативная энергетика и экология. 2002. № 3. С. 50–53.
- [15] Штильрайн Э.Э., Мальшенко С.П., Кулешов Г.Г. Введение в водородную энергетiku. М.: Энергоатомиздат, 1984. 264 с.
- [16] Carter G.C., Carter F.L. // Metal-hydrogen systems. / Ed. T.N. Veziroglu. Pergamon Press, 1982. P. 503–529.
- [17] Turillon P.P. Hydr. Energ. Progress IV. / Ed. T.N. Veziroglu. Pergamon Press, 1982. Vol. 3. P. 1289–1305.
- [18] Buchner H. Hydr. Energ. Progress IV. / Ed. T.N. Veziroglu, W. Seifritz. Pergamon Press, 1978. Vol. 4. P. 1749–1792.
- [19] Антонова М.М. Соединения магния — аккумуляторы водорода. Препринт 93—№ 1. АН Украины. Ин-т проблем материаловед. Киев, 1992. 41 с.
- [20] Захаров А.И., Иванков Вас.В., Иванков Вяч.В., Терехов В.Н., Милованова О.А. // ISJAEЕ. 2002. № 2. С. 20–24.
- [21] Тарасов Б.П., Фокин В.Н., Борисов Д.Н., Гусаченко Е.И., Клямкин С.Н., Яковлева Н.А., Шилкин С.П. // ISJAEЕ. 2004. № 1 (9). С. 47–52.
- [22] Тарасов Б.П. // ISJAEЕ. 2006. № 2(34). С. 11–17.
- [23] Ажсажа В.М., Тихоновский М.А., Шепелев А.Г., Курило Ю.П., Пономаренко Т.А., Виноградов Д.В. // ВАИТ. 2006. № 1. С. 145–152.
- [24] Металлогидридные аккумуляторы водорода многократного // действия. ISJAEЕ. 2008. № 3 (59). С. 160.
- [25] Belkbir L., Gerard N., Percheron-Guegan A. // Intern. J. Hydr. Energ. 1978. Vol. 4. P. 541–557.
- [26] Джамагидзе Ш.З., Зыков Б.М., Сабо Е.П., Швангирадзе Р.Р. // Наука и технологии в промышленности. 2008. № 4. С. 35–37.
- [27] Дымова Т.Н., Стерлядкина З.К., Сафронов В.Г. // ЖНХ. 1961. Т. 6. Вып. 4. С. 763–767.
- [28] Гидриды металлов. / Под ред. В. Мюллера, Д. Блекледжа, Дж. Либовица. М.: Атомиздат, 1973. 426 с.
- [29] Гидриды переходных металлов. / Под ред. Э.М. Мьюттериза. М.: Мир, 1975. 311 с.
- [30] Антонова М.М., Морозова Р.А. Препаративная химия гидридов. Справочник. Киев. Наукова думка, 1976. 98 с.
- [31] Водород в металлах. / Под ред. Г. Алефельда, И. Фелькля. Т. 2. Прикладные спектры. М.: Мир, 1981. Т. 1. 480 с; Т. 2. 432 с.
- [32] Булычев Б.М., Стороженко П.А. // ISJAEЕ. 2004. № 4. С. 5–10.
- [33] Физико-химические свойства элементов. / Под ред. Г.В. Самсонова. Киев, Наукова думка, 1965. 808 с.
- [34] Зыков Б.М., Иконников Д.С., Цхакая В.К. // ФТТ. 1975. Т. 17. Вып. 1. С. 274–279.
- [35] Зыков Б.М., Иконников Д.С., Цхакая В.К. // ФТТ. 1977. Т. 19. Вып. 12. С. 3672–3676.
- [36] Зыков Б.М., Кобяков В.П., Нардая Ю.И. // Высокочистые вещества. 1991. № 1. С. 71–80.
- [37] Корнилов И.И., Глазова В.В. Взаимодействие тугоплавких металлов переходных групп с кислородом. М.: Наука, 1967. 256 с.
- [38] Зыков Б.М., Сабельников А.М. // Поверхность. 1988. № 10. С. 61–70.
- [39] Carrol J.J., Melmed A.J. // Surf. Sci. 1969. Vol. 16. P. 251–264.
- [40] Браварец А.В., Зыков Б.М., Зыкова В.Н., Лебедев В.Н., Удовиченко Ю.К. // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 9. С. 112–118.
- [41] Зыков Б.М., Зыкова В.Н., Лебедев В.Н., Удовиченко Ю.К. // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 6. С. 90–100.
- [42] Кукушкин Ю.Н., Маслов Е.И. Строение атома и химическая связь. Л.: Изд-во Лен. ун-та, 1973. 80 с.