

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

ЛЮЙ ЦЗИНЬЧЖЭ

**ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ АЛЮМИНИЯ НА ПРОЦЕССЫ НАКОПЛЕНИЯ И
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА В МАГНИИ**

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор
Лидер Андрей Маркович

Томск – 2023

Введение	4
Глава 1. Современное состояние разработок материалов для хранения водорода.....	11
1.1 Способы хранения водорода.....	11
1.2 Металлические гидриды для хранения водорода.....	15
1.3 Способы улучшения водородсорбционных свойств гидрида магния.....	22
1.3.1 Системы хранения водорода в виде порошка на основе гидридов магния	22
1.3.1.1 Добавки чистых металлов	22
1.3.1.2 Добавки оксидов металлов.....	24
1.3.1.3 Добавки галогенидов переходных металлов.....	25
1.3.1.4 Углеродные добавки	27
1.3.1.5 Интерметаллические соединения как добавки	28
1.3.2 Водородсорбционные пленки на основе магния	30
1.3.2.1 Пленка на основе чистого Mg.....	31
1.3.2.2 Pd-покрытая тонкая пленка Mg	32
1.3.2.3 Беспалладиевая тонкая пленка Mg.....	35
1.3.2.4 Пленки на основе сплавов Mg	36
1.4 Теоретические расчеты систем на основе гидрида магния и примесей.....	37
Глава 2. Приборы и методы исследования	44
2.1 Методы теоретического расчета.....	44
2.1.1 Основные замечания.....	44
2.1.2 От волновой функции к электронной плотности	45
2.1.3 Обменно-корреляционный функционал.....	47
2.1.4 Энергия обрезания (Energy Cutoffs) и псевдопотенциал	47
2.1.5 <i>Ab Initio</i> расчет	49
2.2 Методы формирования систем Mg и Mg-Al	51
2.2.1 Установка и метод осаждения	51
2.2.2 Подготовка пленок на основе магния и алюминия	53
2.3 Экспериментальные методы исследования взаимодействия водорода с системой Mg и Mg-Al	55

2.3.1 Анализ микроструктуры и толщины полученных пленок на основе магния и алюминия.....	56
2.3.2 Исследование структурно-фазового состояния пленок на дифрактометре XRD 7000S	56
2.3.3 Определение содержания водорода на анализаторе RHEN602	56
2.3.4 Исследование распределения водорода по глубине при помощи спектрометра плазмы тлеющего разряда Profiler 2	58
2.3.5 Получение спектров термодесорбции водорода на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller с квадрупольным масс-спектрометром RGA100 и системой индукционного нагрева EASYHEAT	59
2.3.6 Наводораживание пленок на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller и определение зависимости скорости сорбции водорода и максимальной емкости по водороду от температуры в диапазоне 100 ÷ 550 °C	59
Глава 3. Теоретические и экспериментальные исследования влияния Al-примеси на твердый раствор Mg-H.....	60
3.1 Теоретические исследования твердого раствора водорода в системе Mg и Mg-Al.....	60
3.2. Экспериментальное исследование твердого раствора водорода в системе Mg и Mg-Al.....	65
4. Теоретическое и экспериментальное исследование влияния примеси Al на свойства гидридной системы Mg-H.....	69
4.1 Теоретическое исследование влияния примеси Al на процесс фазового перехода из ГПУ α -фазы на ОЦТ β -фазу.....	69
4.2 Теоретическое исследование влияния примеси Al на Mg-H взаимодействие	76
4.3 Экспериментальное исследование влияния примеси Al на накопление и десорбцию водорода в гидриде Mg.....	83
Заключение.....	92
Список использованных источников и литературы	93

Введение

Актуальность темы исследования. Вследствие быстрого роста населения мира и развития экономической глобализации спрос на энергию растет день ото дня, что приводит к нехватке традиционных ископаемых энергоресурсов. В то же время использование традиционных ископаемых топлив приводит к возникновению парниковых газов и тем самым ухудшению состояния окружающей среды, таким как парниковый эффект и кислотные дожди. В этом контексте разработка возобновляемых, чистых и эффективных новых источников «зеленой» энергии срочно необходима, чтобы облегчить двойной кризис, связанный с истощением ископаемых топлив и ухудшением состояния окружающей среды. Как «чистая» энергия водород привлек широкое внимание, однако для более широкого использования водородной энергии необходимо преодолеть некоторые ограничения в ее производстве, хранении и транспортировке. В частности, разработка подхода к твердотельному хранению водорода с умеренной рабочей температурой, низкой стоимостью, хорошей кинетикой гидрирования/дегидрирования и высокой водородоемкостью является узким местом в практическом применении водородной энергии.

MgH₂ является одним из наиболее перспективных металлических гидридов для хранения водорода благодаря его высокой гравиметрической и объемной водородоемкости (7,65 масс.% и 110 кг Н₂ · м⁻³ соответственно) [1]. Кроме того, элемент Mg присутствует в земной коре в изобилии и составляет ~ 2,35% земной коры. Несмотря на высокую водородоемкость, существует несколько основных препятствий на пути практического использования MgH₂ для хранения водорода: (1) С точки зрения термодинамики гидрирования/дегидрирования смесь ионных и ковалентных связей в матрице MgH₂ отвечает за высокую стабильность MgH₂ [2], и, таким образом, приводит к очень низкому плато давления при комнатной температуре и высокой энтальпии дегидрирования до 75 кДж·моль⁻¹ Н₂ намного больше, чем практические требования для металлических гидридов (20 ÷ 40 кДж моль⁻¹ Н₂) [3-6]. В результате чего для десорбции водорода из MgH₂ необходима высокая температура. Экспериментально при давлении водорода (1 бар) для реализации реакции дегидрирования MgH₂ потребуется температура выше 573 К [7]. Кроме того, отсутствие *d*-электронов в Mg, которые могут способствовать диссоциации молекул водорода на атомы Н, приводит к высокой энергии диссоциации до 432 кДж·моль⁻¹ Н₂ [8,9]; (2) С точки зрения кинетики, исходя из результатов расчета процесса гидрирования, энергетический барьер активации для диссоциации Н₂ на Mg (0001) составляет 1,42 эВ (137 кДж·моль⁻¹ Н₂) [10], и энергия адсорбции молекул Н₂ над Mg (0001) составляет -0,114 эВ (-11 кДж·моль⁻¹ Н₂) [11]. Проникновение через поверхность часто является этапом, ограничивающим скорость диффузии атомов Н из-за того, что энергетический барьер составляет до 0,69 эВ (67 кДж·моль⁻¹ Н) для Mg (0001) [10]. Энергия активации диффузии атома водорода в рутиле MgH₂ также очень высока до

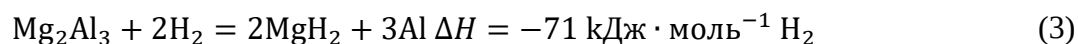
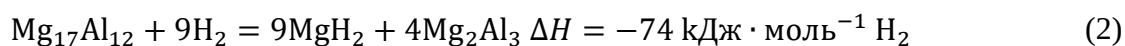
2,21 эВ ($213 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ Н}$) [12]. Высокий энергетический барьер также наблюдается при дегидрировании MgH_2 , например, экспериментальные энергетические барьеры для чистых материалов MgH_2 составляют около $161 \div 188 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [7,13-16], следовательно, кинетика сорбции водорода в системе Mg/MgH_2 является медленной ниже 573 К [17], и в результате наблюдается гораздо более низкое плато десорбции, чем плато абсорбции в PCT (pressure-composition-temperature) диаграмме MgH_2 , демонстрирующей высокий гистерезис [5]; (3) Термодинамически реакция металлического Mg с водородом должна протекать при значительно низком давлении (< 1 бар) и низких температурах (ниже 323 К) [4,18,19]. Однако на практике реакция между металлическим Mg и водородом не наблюдается при низких температурах даже при давлении водорода 100 бар [18]. Из-за медленной кинетики превращение магния в гидрид магния очень сложно при температуре ниже 623 К, даже если магний приготовлен в виде очень мелкого порошка [20]. Таким образом, обычно гидрирование Mg без каких-либо добавок требует температуры и давления до 623 К и 70 бар H_2 [21]. Это явление возникает из-за того, что оксидный пассивирующий слой может быть легко сформирован на Mg, даже когда Mg хранится в перчаточном боксе, что создает чрезвычайно высокий энергетический барьер активации ($2,34 \div 2,94$ эВ или $226 \div 284 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) к диссоциативной адсорбции водорода [22] и может препятствовать проникновению атома Н, тем самым уменьшая водородоемкость в Mg из-за слабого взаимодействия между H_2 и кластерами оксида магния [23]. Следовательно, для абсорбции водорода Mg требует начальной активации, чтобы вызвать трещины пассивирующей пленки, так чтобы оголенные поверхности Mg стали доступны для водорода. Однако даже после активации кинетика сорбции все еще может быть довольно медленной [20], например, полное гидрирование чистого магния при 673 К занимает несколько часов [24]; (4) В металлах повышенная концентрация водорода приводит к снижению коэффициента диффузии водорода из-за недоступной части путей миграции, обусловленной тем, что атомы водорода занимают больше мест [12]. Коэффициент диффузии водорода в MgH_2 уменьшается до $10^{-18} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ при 573 К [25-27], который по крайней мере на три порядка меньше, чем в Mg [8,28,29]. Таким образом, по мере протекания реакции гидрирования слой гидроксида, который растет на поверхности Mg, ограничивает способность атомов водорода диффундировать в объем. Низкие коэффициенты диффузии H_2 в системе MgH_2/Mg , с одной стороны, являются еще одной причиной медленной кинетики [8], с другой стороны, может служить одним из факторов, приводящих к проблеме неполного гидрирования объемного Mg из-за того, что рост колоний/зерен гидроксида приводит к уменьшению общей эффективной площади поперечного сечения для диффузии водорода в фазу магния и после столкновения между колониями/зернами гидроксида ограничение роста гидроксида диффузией водорода через гидрид сопровождается достижением максимальной водородоемкости [30]. Считается также, что проблема неполного гидрирования объемного Mg

связана с энергией деформации, препятствующей росту MgH_2 когда границы раздела $\text{MgH}_2\text{--Mg}$ растут в последние маленькие Mg островки, окруженные MgH_2 [28]. Чтобы преодолеть эти проблемы, были применены многочисленные методы модификации, такие как добавление катализатора [19], легирование [31,32] и нано-структурирование [17,33-35], для уменьшения неблагоприятных термодинамических и кинетических барьеров MgH_2 .

Высокая гравиметрическая (10,1 масс.% H_2) и объемная ($149 \text{ кг } \text{H}_2 \text{ м}^{-3}$) плотность, соответствующая целям 2025 US DOE (the United States Department of Energy), может быть достигнута в алане [36]. Кроме того, алан может десорбировать водород при низких температурах ($100 \div 200 \text{ }^\circ\text{C}$) [37]. Однако высокое давление гидрирования, превышающее 10^5 бар, необходимое для превращения алюминия в алан при комнатной температуре, как показано в уравнении (1), ограничивает применение алана в качестве обратимого материала для хранения водорода [36].



Сообщалось, что промежуточный слой Al толщиной 1 нм прерывисто растет на магнии, образуя изолированные островки Al , которые с меньшей вероятностью образуют сплав с Mg и, следовательно, служат гетерогенными центрами нуклеации для сбора атомов водорода [38,39]. Объемное расширение от промежуточного слоя Al до твердого раствора Al-H [40] может привести к объемному расширению присоединенной решетки Mg , что позволяет устранить накопленную упругую деформацию, вызванную расширением решетки примерно на $20\% \div 31\%$ от исходного металла Mg до тетрагональной фазы рутилового типа MgH_2 [41]. Блокирующий эффект слоя MgH_2 может быть ослаблен в результате более легкой диффузии водорода через островки Al или через дополнительные границы зерен между MgH_2 и островками Al , чем через MgH_2 . Легирование Mg алюминием приводит к образованию интерметаллидов с меньшей энтальпией гидрирования по сравнению с чистым магнием. Фаза $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ образуется в процессе гидрирования в результате реакции между Al и Mg . Процессы абсорбции и десорбции водорода фазой $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ полностью обратимы благодаря многостадийным реакциям. О фазовом превращении интерметаллида $\gamma\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ в процессах гидрирования и дегидрирования сообщает Андреасен [42]:



Диспергированный $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ изменяет процесс гидрирования, что снижает теплоту образования MgH_2 . Также считается, что $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ действует как катализатор для снижения энергии диссоциации H_2 и улучшения водородосорбционной кинетики Mg [43,44]. Как описано выше, водородосорбционные свойства Mg и Al дополняют друг друга, что предполагает возможность

снижения температуры десорбции водорода из матрицы Mg без значительной потери водородоемкости путем легирования атома Al в матрицу Mg.

В связи с этим, **целью настоящей работы являлось:** установление закономерностей влияния алюминия в системе Mg-Al-H на процессы накопления и распределения водорода.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Определение из первых принципов влияния примесных атомов алюминия на процессы растворения и особенности распределения водорода в магнии.
2. Анализ из первых принципов электронной структуры системы Mg-Al-H.
3. Формирование тонкопленочных пленок Mg и Mg-Al и изучение морфологии поверхности, фазового и элементного состава синтезированных пленок.
4. Экспериментальное изучение накопления и распределения водорода в тонкопленочных пленках Mg и Mg-Al при газофазном наводороживании.
5. Установление механизмов влияния алюминия на накопление и распределение водорода в магнии и гидриде магния.

Научная новизна работы.

1. Впервые определена влияние примесных атомов алюминия на характеристику распределения атомов водорода, растворимых в ГПУ решетке магния.
2. Впервые показано влияние примесных атомов алюминия на структурообразование и характеристику распределения водорода при формировании ОЦТ β -фазы из ГПУ α -фазы.
3. Впервые объяснен механизм повышения водородоемкости магния с примесными атомами алюминия по сравнению с чистым магнием.

Положения, выносимые на защиту.

1. В процессе фазового перехода от твердого раствора водорода в магнии в гидрид магния существует промежуточная фаза. Для чистого магния эта промежуточная фаза является ГЦК структурой с кластероподобным распределением водорода, а при наличии в магнии растворенного алюминия в промежуточную фазу входят ГЦК и ОЦК структуры с равномерным распределением водорода.
2. Пленки магния с растворенным алюминием накапливают в более чем в два раза больше водорода, и характеризуется более быстрой скоростью десорбции водорода на порядок по сравнению с пленками гидрида магния без алюминия, что обусловлено стабилизацией алюминием ГЦК и ОЦК структуры магния с равномерным распределением водорода, в которой коэффициенты диффузии водорода существенно выше, чем в ГЦК структуре магния с кластероподобным распределением водорода.

3. Наличие в гидриде магния растворенного алюминия снижает температуру десорбции водорода, что обусловлено снижением энергии связи водорода до $\sim 19\%$ в гидриде магния в присутствии алюминия.

Теоретическая значимость работы. Результаты, представленные в работе, вносят вклад в развитие физики взаимодействия водорода с металлами и имеют фундаментальный характер. Установлены закономерности влияния алюминия на накопление и распределение водорода в магнии.

Практическая значимость работы

Практическая значимость подтверждается выполнением следующих научно-исследовательских работ:

1. Научный проект «Выделение, очистка, компримирование и хранение водорода» в рамках дополнительного соглашения между ТПУ и Министерством науки и высшего образования Российской Федерации № 075-15-2021-1308/4 от 12 мая 2022 года Приоритет-2030-НИП/ЭБ-041-1308-2022.

2. Научный проект, финансируемый из средств субсидии Программы повышения конкурентноспособности Томского политехнического университета в 2020 году, "Формирование и исследование новых функциональных композитов на основе металл-органических каркасов (MOFs), углеродных наноматериалов и гидридообразующих металлов для разработки эффективных материалов-накопителей водорода".

3. Государственное задание «Наука», проект №FSWW-2020-0017 по теме: «Позитронная спектроскопия изменений дефектной структуры в процессе воздействия водорода на новые функциональные материалы».

Методология и методы исследования. Использовалась методология, заключающаяся в применении большого количества взаимодополняющих экспериментальных методов исследования и статистическая обработка результатов. В качестве объекта экспериментального исследования выступает тонкопленочная система Mg и Mg-10%Al. Осаждение пленок осуществлялось методом магнетронного распыления (физический метод осаждения из паровой фазы). Принцип метода заключается в конденсации на подложку (изделие) материала пленки из плазмы магнетронного (аномального тлеющего) разряда, генерируемого в скрещенных магнитном и электрическом полях. В качестве катодов для магнетронных систем использовались мишени из чистого магния марки МГ90, сплава Mg-10%Al и чистого алюминия марки А99 (99,99 %). Всё это осуществлялось непрерывно в одном эксперименте с использованием установки «Радуга- Спектр» отделения экспериментальной физики, инженерной школы ядерных технологий НИ ТПУ.

В данной работе использовались следующие методы исследования физико-химических свойств: сканирующая электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ и теория функционала плотности.

Определение содержания водорода в пленках на основе магния и алюминия осуществлялось методом нагрева или плавления в автономной электродной печи в среде инертного газа с использованием анализатора водорода RHEN 602 фирмы LECO.

Исследование распределения водорода в пленках осуществлялось методом оптической эмиссионной спектроскопии высокочастотного тлеющего разряда на спектрометре GD-Profiler 2, оснащенный высокочастотным импульсным генератором переменного тока.

Получение спектров термодесорбции водорода из тонких пленок на основе магния и алюминия осуществлялось на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller с квадрупольным масс-спектрометром RGA100.

Наводороживание пленок на основе магния и алюминия осуществлялось из среды водорода на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller.

Исследование влияния концентраций водорода и алюминия на их энергии связи в твердом растворе Mg-Al-H осуществлялось с использованием оптимизированного нормосохраняющего (norm-conserving) метода псевдопотенциала Vanderbilt, реализованного в коде ABINIT.

Достоверность результатов, полученных в работе, обеспечиваются правильностью постановки решаемых задач и их физической и практической обоснованностью, использованием комплекса современных методов исследования, большим количеством экспериментальных данных и их статистической обработкой, сопоставлением закономерностей с результатами, полученными другими исследователями.

Личный вклад автора заключается в выполнении всех расчетных работ самостоятельно и в проведении экспериментальных исследований в составе научного коллектива, обработке результатов измерений, их анализе на основе существующих представлений в области физики конденсированного состояния.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на ведущих международных журналах:

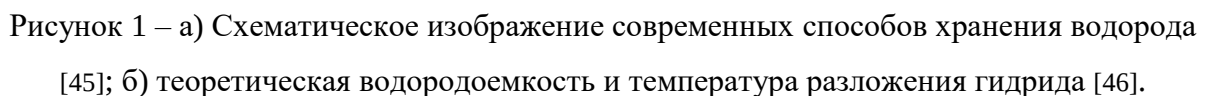
1. Lyu J., Kudiiarov V., Svyatkin L., Lider A., Dai K. On the Catalytic Mechanism of 3d and 4d Transition-Metal-Based Materials on the Hydrogen Sorption Properties of Mg/MgH. // Catalysts, 2023. – Vol. 13. – P. 519.
2. Lyu J., Kudiiarov V., Lider A. Experimentally Observed Nucleation and Growth Behavior of Mg/MgH₂ during De/Hydrogenation of MgH₂/Mg: A Review // Materials. – 2022. – Vol. 15. – №. 22. – P. 8004.

3. Lyu J., Elman R., Svyatkin L., Kudiiarov V. Theoretical and experimental research of hydrogen storage properties of Mg and Mg-Al hydrides // *Journal of alloys and compounds*, 2023. – Vol. 938. – P. 168618.
4. Lyu J., Elman R., Svyatkin L., Kudiiarov V. Theoretical and Experimental Studies of Al-Impurity Effect on the Hydrogenation Behavior of Mg // *Materials*. – 2022. – Vol. 15. – №. 22. – P. 8126.
5. Lyu J., Elman R. R., Svyatkin L. A., Kudiiarov V. N. Theoretical and Experimental Research of Hydrogen Solid Solution in Mg and Mg-Al System // *Materials*. – 2022. – Vol. 15. – №. 5. – P. 1667.
6. Kudiiarov V., Lyu J., Semyonov O., Lider A., Chaemchuen S., Verpoort F. Prospects of hybrid materials composed of MOFs and hydride-forming metal nanoparticles for light-duty vehicle hydrogen storage // *Applied Materials Today*. – 2021. – Vol. 25. – P. 101208.
7. Lyu J., Lider A. M., Kudiiarov V. N. An overview of progress in Mg-based hydrogen storage films // *Chinese Physics B*. – 2019. – Vol. 28. №. 9. – P. 098801.
8. Lyu J., Lider A., Kudiiarov V. Using Ball Milling for Modification of the Hydrogenation/Dehydrogenation Process in Magnesium-Based Hydrogen Storage Materials: An Overview // *Metals*. – 2019. – Vol. 9. №. 7. – P. 768.
9. Lyu J., Kudiiarov V., Lider A. An Overview of the Recent Progress in Modifications of Carbon Nanotubes for Hydrogen Adsorption // *Nanomaterials*. – 2020. – Vol. 10, №. 2. – P. 255.

Публикации. Результаты научно-квалификационной работы изложены в 9 научных публикациях, входящих в базы данных Web of Science.

Структура и объем работы. Научно-квалификационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованных источников. Общий объем научно-квалификационной работы составляет 113 страниц, включая 42 рисунков, 10 таблиц, 196 библиографических источника.

Известные в настоящее время способы и свойства хранения водорода представлены на рисунке 1.



Из жидких видов топлива, таких как бензин, реактивное топливо и спирты, сжиженный водород является лучшим транспортным топливом. Хранение сжиженного водорода состоит в том, что водород становится жидким после сжатия и криогенного охлаждения $20 \div 30$ К, а затем сохраняется в специальном адиабатическом вакуумном сосуде. Плотность жидкого водорода составляет $70,8 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$, что показывает превосходную объемную водородоемкость. Хранение сжиженного водорода позволяет получить высокую

массовую плотность хранения, которая с помощью современной технологии может достигать более 5 масс.%. Тем не менее, в процессе сжижения водорода требуется потреблять 30% химической энергии водорода и устройство теплоизоляции является дорогостоящим и сложным [47,48]. Без хорошей изоляционной системы это приведет к повышению давления и потере водорода из-за испарения в L_{H_2} баке. В связи с особенностями технологии хранения сжиженного водорода она в большинстве случаев применяется в обстоятельствах с ограниченным пространством, в частности, в авиационных и других высокотехнических отраслях.

Твердотельное хранение водорода привлекает постоянное внимание благодаря самой высокой объемной водородоемкости (выше, чем у жидкого водорода) и относительной безопасности при правильном использовании, несмотря на ограничение в термодинамических и кинетических свойствах, связанных с реакцией гидрирования/дегидрирования. При твердотельном хранении водорода используются специальные материалы для физического/химического взаимодействия с водородом и фиксации водорода в материалах. Способность материалов хранить водород тесно связана с тем, как водород может сорбироваться/десорбироваться в материале [46]. Абсорбция молекулярного водорода в материалах можно разделить на физиосорбцию (рисунок 2а), хемосорбция (рисунок 2б), и квазимолекулярное взаимодействие (Kubas взаимодействие) (рисунок 2в), которое обычно образуется в физиосорбционных материалах, модифицированных металлическим катализатором (рисунок 2г) [49]. При физиосорбции молекула водорода не диссоциирует, а связывается с поверхностью материала за счет Ван-дер-Ваальса взаимодействий с энтальпией адсорбции $4 \div 10 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} H_2$ и энергией связи в диапазоне от 0,04 до 0,1 эВ [46]. При хемосорбции молекула водорода сначала диссоциирует на отдельные атомы, которые потом мигрируют в материал, а затем химически связываются с материалом. Эта связь гидрида достаточно прочная с энтальпией образования $100 \div 200 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} H_2$ и энергией связи в диапазоне $2 \div 4 \text{ эВ}$ [46]. Между физиосорбцией и хемосорбцией находится Kubas взаимодействие, при котором связь водород в молекуле водорода ослабевает, но не диссоциирует с энергией связи в диапазоне $0,1 \div 0,8 \text{ эВ}$ и энтальпией в диапазоне $20 \div 70 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} H_2$ [46].

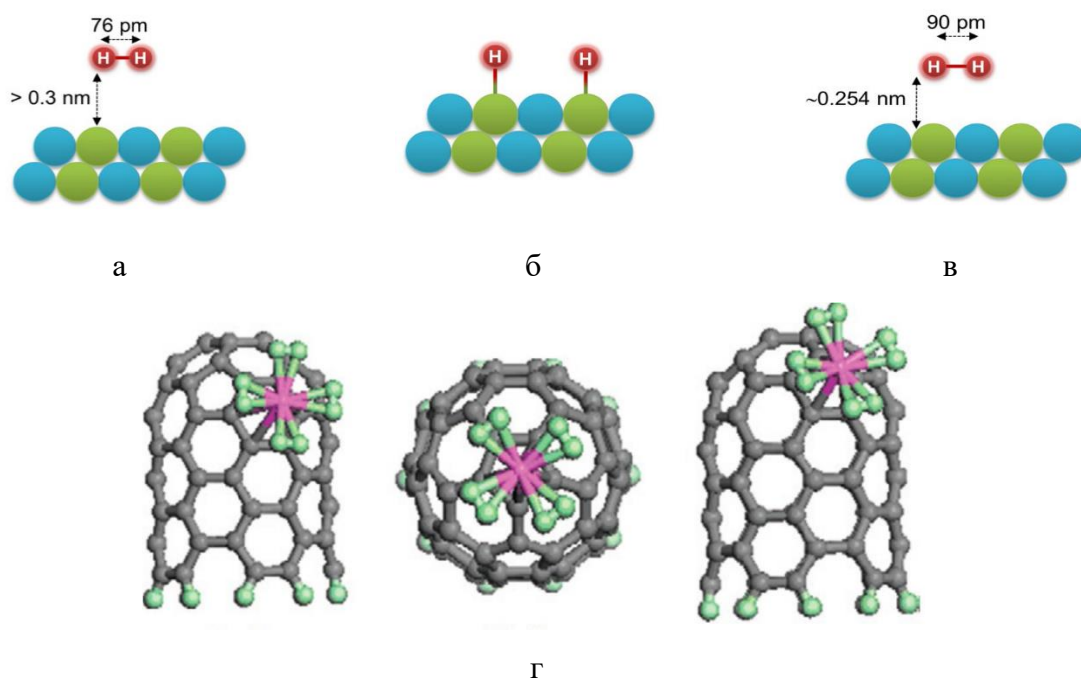


Рисунок 2 – Схематическое изображение а) физисорбции водорода [46], б) хемосорбции водорода [46], в) слабо связанного водорода [46], и г) Kubas взаимодействия молекул H₂ на одиночном атоме Sc на разных позициях одностенной нанотрубки (SWCNT) [49].

К твердотельному хранению водорода относятся комплексные гидриды, сорбирующие материалы, металлические гидриды и химические гидриды. Комплексные гидриды, такие как LiBH₄ и NaAlH₄, состоящие из катионов металлов и водородсодержащих комплексных анионов, обладают высокой гравиметрической и объемной водородоемкостью и являются наиболее перспективными для осуществления требования к водородоемкости среди всех материалов. Однако большинство комплексных гидридов не обладают благоприятной термодинамикой и/или кинетикой десорбции водорода, поэтому для десорбции водорода высокая температура требуется и часто образуются примеси. Кроме того, сопровождаемая плохой обратимостью реакции, десорбция водорода из комплексных гидридов происходит в результате многостадийных реакций, которые приводят к образованию многофазных промежуточных продуктов и неблагоприятны для бортовых применений [50-52].

Сорбирующие материалы, такие как металлоорганические каркасы (MOF), цеолиты и углеродные нанотрубки (УНТ или CNT), обладают нано/микропорами и большой площадью поверхности, что позволяет осуществлять физическую адсорбцию молекул водорода на поверхность силой Ван-дер-Ваальса без диссоциации [46,53,54]. Для хранения водорода материалами на основе углерода и их производные первоначально использовали обычной активированный уголь [55]. После открытия углеродных нанотрубок в 1990-х годах люди сосредоточили внимание на нано-материалах на основе углерода, такие как УНТ

и нано-углеродные волокна. УНТ имеет большую удельную поверхность, отличные низкотемпературные водородсорбционные свойства, быструю скорость десорбции водорода при комнатной температуре и богатые микропоры, так что ее способность адсорбировать водород превышает активированный уголь со сверхвысокой удельной поверхностью. Считается, что УНТ является очень перспективным водородсорбционным материалом [56]. MOFs представляют собой кристаллические материалы с периодической сетчатой структурой, образованной самосборкой ионов переходного металла или кластеров металла с полидентатными органическими лигандами, содержащими кислород, азот и т.д. Хотя в процессе синтеза MOFs некоторые органические растворители могут задерживаться на каркасе, что приведет к закупорке канала пары и влияет на адсорбцию водорода, MOFs обладают большой удельной поверхностью, богатой кристаллической структурой, однородной структурой пор и однородным объемом пор. С учетом этого MOFs считаются водородсорбционными материалами нового типа с большим потенциалом для развития в области физической адсорбции [56]. Однако слабая сила Ван-дер-Ваальса ограничивает адсорбцию водорода в этих материалах при комнатной температуре, и, следовательно, потребуется низкая температура для достижения высокой водородоемкости [23,46,49]. Цеолит представляет собой гидратированный кристаллический алюмосиликат. В трехмерном пространстве тетраэдр кремния и алюминия (SiO_4 и AlO_4) образует основной каркас цеолита, совместно владея атомами кислорода [54]. Каркасная структура содержит большое количество микропор, которые могут избирательно адсорбировать молекулы газа, поэтому цеолиты также называют молекулярными ситами. Цеолиты являются перспективными водородсорбционными материалами благодаря их развитой технологии изготовления, низкой стоимости, большой удельной поверхности, большой пористости, множества нанопор и т.д. Однако, поскольку сами цеолиты характеризуются высокой плотностью в связи с ионами тяжелых металлов, которые находятся в цеолитах, даже при низкой температуре массовая плотность хранения водорода в цеолитах трудно удовлетворяет требованиям к коммерциализации хранения водорода. В последние годы серия микропористых водородсорбционных материалов со структурой цеолита непрерывно синтезировалась. Разработка новых цеолитных материалов с регулируемой структурой и высокой эффективностью хранения водорода станет будущим направлением исследований и тенденцией развития цеолитов как носителей водорода.

Химические гидриды, такие как NH_3BH_3 , содержащие ковалентно связанные атомы водорода в твердой или жидкой форме, показывают высокую плотность водорода [50]. В частности, химическое хранение водорода может быть хорошим вариантом если системы включают жидкости, которые можно легко распределять с помощью инфраструктуры,

аналогичной сегодняшним заправочным станциям. Однако отработанные химические гидриды не могут быть восстановлены просто при умеренной температуре и давлении водорода, поэтому их придется регенерировать за пределами транспортного средства [57].

Также были проведены исследования жидких органических носителей водорода, таких как циклогексан, метилциклогексан и декалин, но высокая температура выделения водорода и требуемые катализаторы на основе благородных металлов являются существенными недостатками [58,59].

1.2 Металлические гидриды для хранения водорода

Для осуществления химического хранения водорода в основном используются водородосорбционные материалы, которые могут реагировать с водородом с образованием гидрида металла и выделять водород в обратном направлении во время нагревания.

Водород может реагировать почти со всеми другими элементами в периодической таблице с образованием гидрида. В решетке металла, атомы водорода может занимать тетраэдрические (Т) пустоты, где 4 атома металла окружают один атом водорода, и октаэдрические (О) пустоты, где 6 атомов металла окружают один атом водорода. На рисунке 3 показаны Т- и О-позиции водорода в наиболее типичных решетках для металлов: решетка с гексагональной плотной упаковкой (ГПУ), объемно-центрированная кубическая (ОЦК) и гранецентрированная кубическая (ГЦК) решетки. Взаимодействие между металлом и водородом газовой фазы является многоступенчатым процессом: сначала молекулы водорода адсорбируются на поверхности металла, а затем связи Н-Н разлагаются и молекулы водорода превращаются на атомы водорода. Поскольку радиус атома водорода составляет только 53 пм, атом водорода может диффундировать от поверхности металла к его внутренней части и внедряться в щель металлических атомов (между кристаллическими решетками) с образованием твердого раствора М-Н при низких значениях отношения атомов водорода к атомам металла ($H/M < 0,1$), известного как α -фазы. Когда твердый раствор насыщен водородом, дальнейшее внедрение атомов водорода в решетку металла приводит к образованию гидридов металлов (β -фазы) в результате реакции между избыточными атомами водорода и твердым раствором, тем самым достигается цель хранения водорода. Следует отметить, что в связи с несоответствием увеличения объема α - и β -фаз абсорбция водорода может приводить к охрупчиванию материала, которое более выражено при высокой концентрации водорода из-за того, что с увеличением концентрации водорода взаимное отталкивание между атомами водорода увеличивается, приводя к высокой нуклеации β -фазы [60]. После нагревания гидриды металлов разлагается и выделяют водород. Энергетическая диаграмма абсорбции/десорбции водорода в металлах схематически показана на рисунке 4.

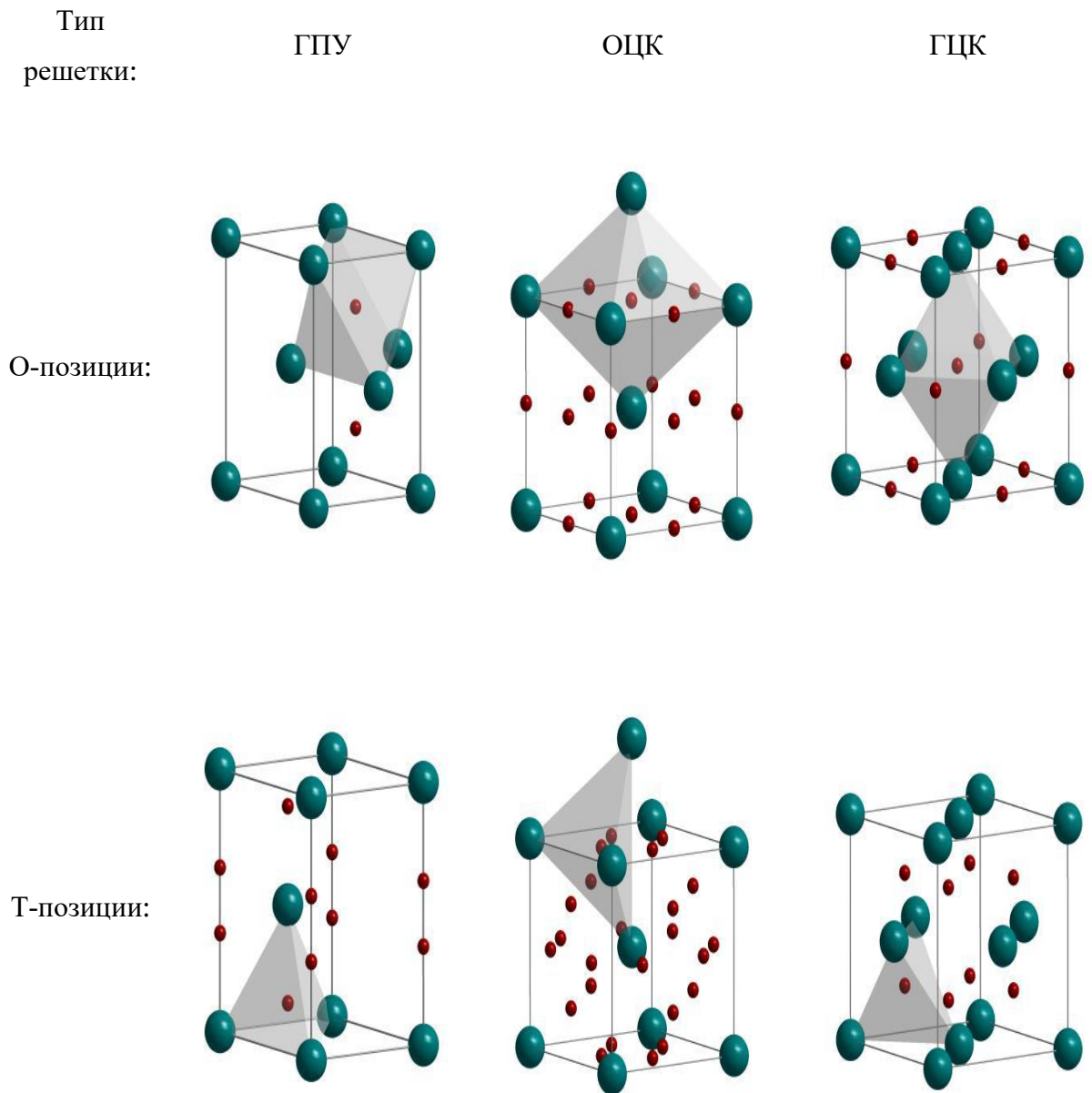


Рисунок 3 – Октаэдрические (О) и тетраэдрические (Т) пустоты в ГПУ-, ОЦК- и ГЦК решетках металла [60].

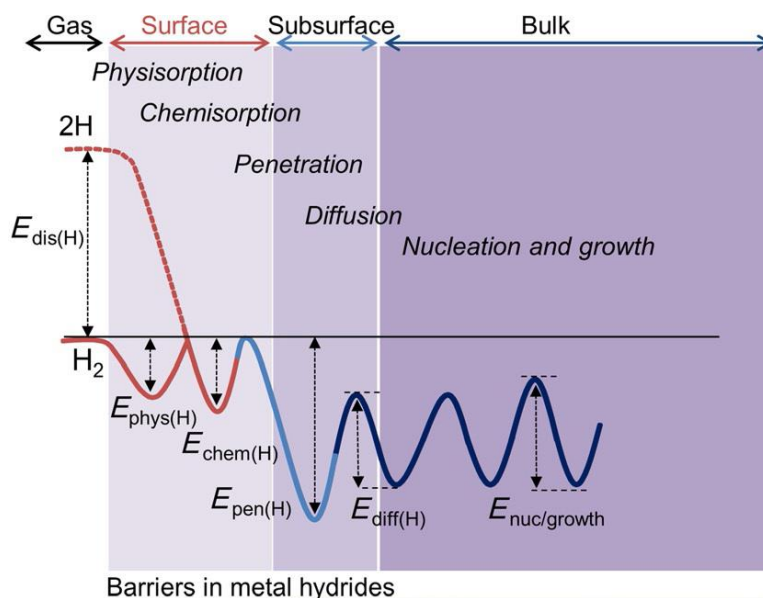


Рисунок 4 – Схематическая иллюстрация постулируемых энергетических барьеров гидрирования металла. $E_{\text{phys(H)}}$ – энергия физиосорбции водорода, $E_{\text{chem(H)}}$ – энергия хемосорбции водорода, $E_{\text{pen(H)}}$ – энергия проникновения (penetration) водорода в подповерхностную зону, $E_{\text{diff(H)}}$ – энергия диффузии водорода в объеме, и $E_{\text{nuc/growth}}$ – энергия нуклеации и роста фазы гидрида [46].

Согласно правилу фаз Гиббса, при постоянной температуре реакция имеет определенное равновесное давление. Равновесная фазовая диаграмма из водородсорбционного металла и водорода может быть представлена так называемой РСТ (pressure-composition-temperature) диаграммой. Идеализированная РСТ диаграмма для металл-водородных систем показана на рисунке 5. По горизонтальной оси отложено отношение атомов водорода к атомам металла, по вертикальной оси отложено давление водорода. При постоянной температуре по мере увеличения давления водорода водород растворяется в металле с образованием α -фазы. При достижении предельной растворимости водорода α -фаза вступает в реакцию с водородной с образованием β -фазы. При продолжении гидрирования давление в системе не меняется, и водород поглощается металлом при постоянном давлении. Эта зона представляет собой область сосуществования обеих фаз α и β . В этой зоне изотерма выходит на плато, поэтому эта зона называется плато равновесного давления. Ее длина зависит от температуры и определяет количество поглощенного водорода. После окончания реакции гидрирования давление резко растёт и состав β -фазы постепенно приближается к стехиометрическому составу. В отличие от идеальной РСТ диаграммы в реальной РСТ диаграмме (рисунок 6) наблюдается наклон плато равновесного давления и петля гистерезиса с кривой абсорбции выше кривой десорбции. Материал считается «хорошим» накопителем, если требования $f_h < 1$ и $f_s < 1$ удовлетворяются.

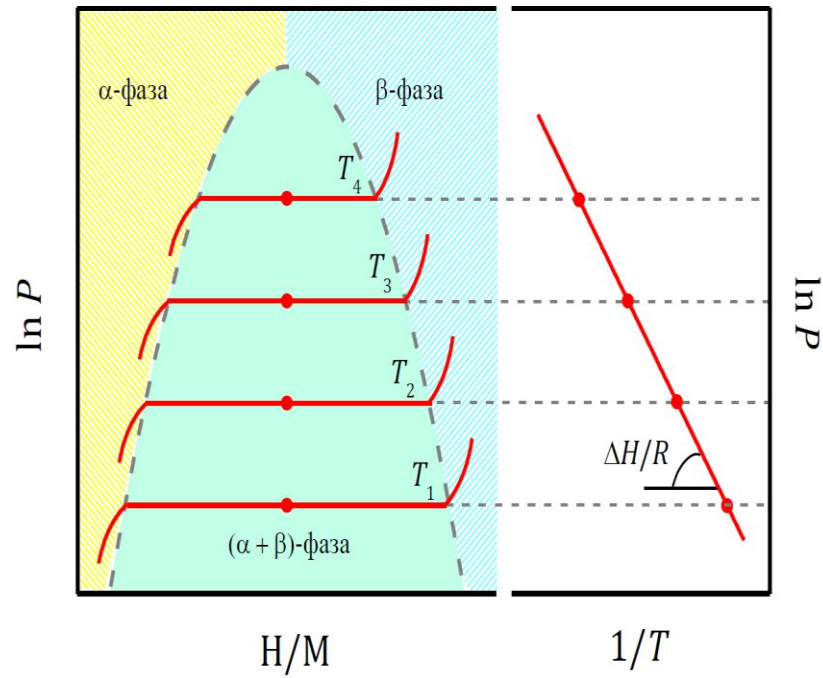


Рисунок 5 – Идеализированная РСТ диаграмма (слева), $T_1 < T_2 < T_3 < T_4$ и соответствующий график Ван'т Хоффа (справа) для металл-водородных систем [60].

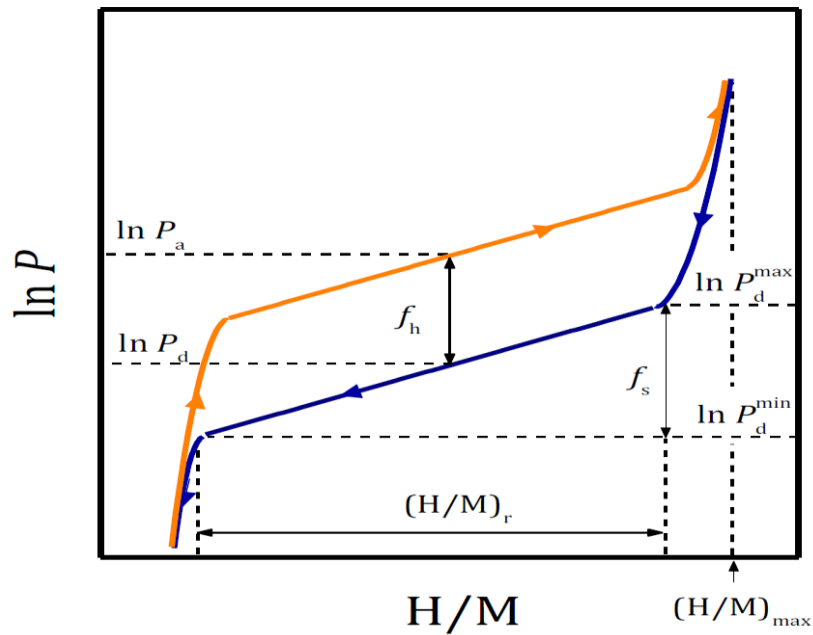


Рисунок 6 – Схематическое изображение РСТ диаграммы с петлей гистерезиса [60]. $f_h = \ln(P_a/P_d)$ – гистерезис давления, P_a и P_d – соответствующие значения давления для абсорбции и десорбции, $f_s = \ln(P_{a(d)}^{max}/P_{a(d)}^{min})$ – наклон плато, $P_{a(d)}^{min}$ и $P_{a(d)}^{max}$ – значения давления водорода при определенной концентрации водорода вблизи начала и конца плато абсорбции (или конца и начала плато десорбции, соответственно) [60].

На основе РСТ диаграммы можно получить изменение энтальпии (ΔH) и изменение энтропии (ΔS) реакции по уравнению Ван'т Хоффа [60]:

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (4)$$

где P_0 – эталонное давление (обычно 1 бар); R – газовая постоянная. Из графика Ван’т Хоффа можно определять ΔH и ΔS . Значения энтальпии и энтропии формирования бинарных гидридов приведены в Таблице 1.

Таблица 1 – Энтальпия и энтропия формирования бинарных гидридов [60]

	Группа	Гидрид	ΔH (кДж·моль ⁻¹ H ₂)	ΔS (Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹ H ₂)
Щелочные металлы	1	Li-LiH	-181,4	-147,8
		Na-NaH	-112,8	-153,2
		K-KH	-115,6	-157,4
		Rb-RbH	-104,6	-156,8
		Cs-CsH	-108	-155,2
Щелочноземельные металлы	2	Be-BeH ₂	-19,0	-116,1
		Mg-MgH ₂	-75,7	-132,3
		Ca-CaH ₂	-177,0	-130,1
		Sr-SrH ₂	-180,0	-134,4
		Ba-BaH ₂	-190,0	-130,2
Переходные металлы	3	Sc-ScH ₂	-200,8	-143,6
		Y-YH ₂	-221,7	-137,1
		YH ₂ -YH ₃	-265,7	-198,9
	4	α -Ti-TiH ₂	-144,3	-131,5
		α -Zr-ZrH ₂	-190,3	-163,2
		HfH ₂	-131	-103,0
	5	V-VH _{0,5}	-35,7	-111,8
		NbH _{0,65}	-46,3	-137,6
		Ta-TaH _{0,5}	-39,8	-103,2
	6	Cr-CrH _{0,5}	-16	-
		Mo-MoH _{0,5}	10	-
	7	Mn-MnH _{0,5}	-16	-
	8	Fe-FeH _{0,5}	20	-
	9	Co-CoH _{0,5}	30	-
		Rh-RhH _{0,5}	20	-

	Группа	Гидрид	ΔH (кДж·моль ⁻¹ H ₂)	ΔS (Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹ H ₂ ·)
Переходные металлы	10	NiH	-30	-
		PdH _{0,5}	-37,4	-92,5
Лантаноиды		La-LaH ₂	-201,3	-135,9
		Ce-CeH ₂	-193,3	-144,4
		Pr-PrH ₂	-200,0	-147,8
		Nd-NdH ₂	-202,1	-142,9
		Sm-SmH ₂	-196	-
		Gd-GdH ₂	-196	-
		Tb-TbH ₂	-212	-
		Dy-DiH ₂	-220	-
		Ho-HoH ₂	-226	-
		Er-ErH ₂	-224	-
		Tm-TmH ₂	-224	-
		Yb-YbH ₂	-182	-
		Lu-LuH ₂	-208	-
Актиноиды		ThH ₂	-139,7	-131,8
		β-UH ₃	-84,8	-121,7
		PuH ₂	-139,3	-125,3
Другие		AlH ₃	-7,6	-29,5

В большинстве случаев металлические водородосорбционные материалы представляют собой интерметаллические соединения или многокомпонентные сплавы, то есть водородосорбционные сплавы, потому что большинство бинарных гидридов проходят слишком далеко от термодинамически приемлемых практических условий. Из уравнения Ван'т Хоффа видно, что для снижения рабочей температуры выделения водорода необходимо изменить ΔH и ΔS . Как видно из Таблицы 1 энтропия не слишком сильно зависит от типа металла. На самом деле энтропия очень похожа для большинства систем металл-водорода (около 130 Дж·К⁻¹·моль⁻¹ H₂) [58] так как она определяется, главным образом, изменением состояния водорода из состояния молекулярного газа ($S(\text{H}_2 \text{ газ}) = 130,7 \text{ Дж·К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1} \text{ H}_2$) в твердое состояние ($S(\text{H}_2 \text{ тв. тело}) = 0 \text{ Дж·К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1} \text{ H}_2$)) [60]. Для

того, чтобы достичь равновесного давления 1 бар при $T = 300$ К энтальпия формирования должна быть около -40 кДж·моль⁻¹ H₂. Таким образом, водородсорбционный сплав обычно состоит из двух компонентов, один компонент (элемент А) представляет собой металлический элемент, образующий стабильные гидриды и определяющий водородоемкость сплава. В элементы А входят в основном металлы в IA ÷ VB группах, например, Ti, Zr, Ca, Mg, V, Nb, Re. Другой компонент (элемент В), такой как Fe, Co, Ni, Cr, Cu, Al и т.д., представляет собой металлический элемент, образующий менее стабильные гидриды, контролирующей обратимость абсорбции-десорбции водорода и играющий роль регулировки энтальпии образования и давления разложения. Из рисунка 7 видно, что добавление элемента В в самом деле позволяет регулировать энтальпии образования гидрида. В настоящее время в мире разработано множество водородсорбционных сплавов, которые можно классифицировать по различным критериям. В соответствии с количеством металлических компонентов в водородсорбционных сплавах можно разделить их на двухкомпонентные системы, трехкомпонентные системы и многокомпонентные системы; в зависимости от вида основного металлического элемента в водородсорбционных сплавах выделяются редкоземельная серия, магниевая серия, титановая серия, твердый раствор на основе ванадия, циркониевая серия и т.д.; по отношению элемента А и элемента В разделяются АВ₅ тип (LaNi₅), АВ₂ тип (TiMn₂, ZnMn₂, TiCr₂), АВ тип (TiFe, TiNi), А₂В тип (Mg₂Ni, Ti₂Ni) [61,62]. Редкоземельный сплав типа АВ₅, представленный LaNi₅, является водородсорбционным сплавом первого поколения. LaNi₅ обладает водородоемкостью 1,4 масс.%, простотой сорбции водорода и активации при комнатной температуре, маленьким гистерезисом давления, хорошей антиотоксичностью к примесным газам. Однако стоимость сплава АВ₅ типа высока. К тому же, LaNi₅ как материал для хранения водорода обладает короткой продолжительностью жизни из-за небольших изменений в подрешетках металлов, вызванных каждым последующим циклом абсорбции-десорбции водорода. В целях снижения стоимости смесь редкоземельных элементов (в основном La, Ce, Pr, Nb) Mm обычно используется для замены La для получения MmNi₅. Для решения проблемы деградации соединений типа LaNi₅, вызванной многократным входом-выходом водорода также частично замещаются атомы Ni третьим элементом, таким как Ca, Mn, Fe, Cu, и Al [60,62]. Сплавы типа АВ и АВ₂ являются водородсорбционным сплавом второго поколения. TiFe обладает водородоемкостью 1,8 масс.%, хорошими термодинамическими свойствами (равновесное давление при комнатной температуре составляет 0,3 МПа) и низкой стоимостью исходных материалов, которая является важным фактором для крупномасштабного промышленного использования. Однако, начальная активация TiFe перед гидрированием и дегидрированием требует предварительной обработки при высокой

температуре и высоком вакууме с последующими значительными циклами абсорбции/десорбции водорода. Кроме того, водородсорбционные свойства ухудшаются после многократного циклирования водорода. К тому же, TiFe легко отравляется O_2 , CO_2 и другими примесными газами [60,62]. Хотя соединений AB_2 типа просто активируется, обладает высокой кинетикой сорбции водорода и может хранить достаточный водород, стабильность их гидридов высока [60]. Mg_2Ni абсорбирует водород и образует гидрид Mg_2NiH_4 , который обладает более подходящей температурой выхода водорода и демонстрирует лучшую кинетику сорбции водорода. Однако водородоемкость Mg_2NiH_4 составляет 3,6 масс. %, что существенно ниже, чем для MgH_2 [60].

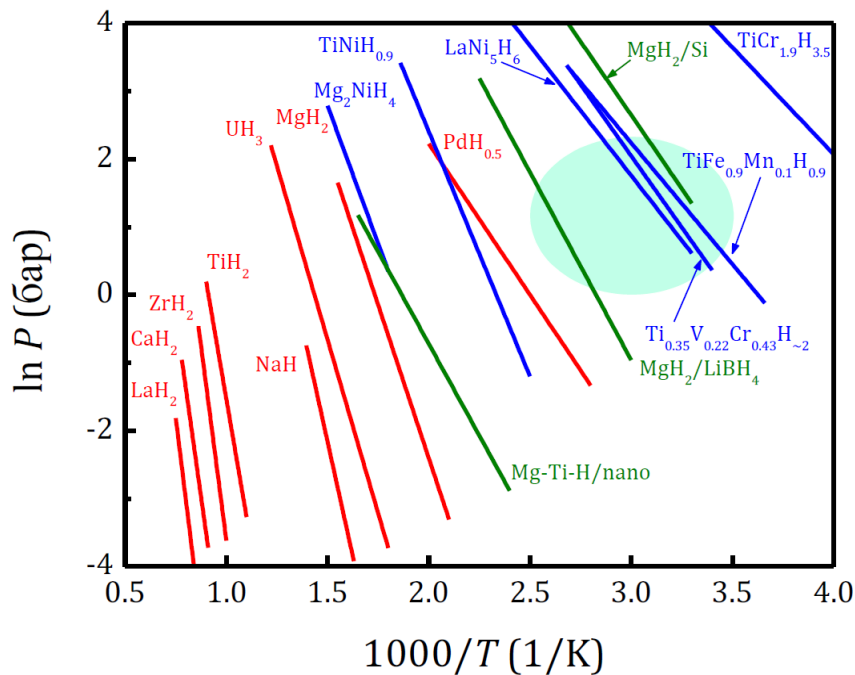


Рисунок 7 – Графики Ван’т Хоффа для некоторых бинарных гидридов (красный), гидридов интерметаллических соединений A_nB_m (синий) и композитных материалов (зеленый). Выделенная область показывает желательные условия эксплуатации хранения водорода [60].

1.3 Способы улучшения водородсорбционных свойств гидрида магния

1.3.1 Системы хранения водорода в виде порошка на основе гидридов магния

1.3.1.1 Добавки чистых металлов

Переходные металлы являются наиболее добавленными металлическими катализаторами, из которых V, Nb, Fe, Pd, Ni, Ti, Mn, Cr и т.д. были тщательно исследованы [63].

V-легирование позволяет значительно снизить энергию активации десорбции водорода и повысить циклическую стабильность абсорбции/десорбции водорода [64,65]. Liang и др. [66], используя метод шарового измельчения, получили нанокompозиты MgH_2 -

5%Tm (молярный процент) (Tm = Ti, V, Mn, Fe, Ni) и провели систематическое исследование их водородосорбционных свойств. Результаты показали, что эти пять переходных металлов хорошо катализировали процессы сорбции водорода в MgH_2 , и кроме того, полученные наноккомпозиты были лучше по всем свойствам, чем чистый измельченный MgH_2 . В диапазоне $30 \div 200$ °C добавление Ti обеспечивало самую быструю скорость абсорбции водорода, а затем V, Fe, Mn и Ni, в то время как наиболее эффективная водород-десорбционная реакция была наблюдаема при добавлении V, а затем Ti, Fe, Ni и Mn. В диапазоне $250 \div 300$ °C композит MgH_2 -Ti наилучшим образом улучшает кинетику десорбции водорода, в то время как при температурах ниже 250 °C MgH_2 -V имеет лучшую кинетику десорбции водорода, даже при 200 °C и 0,015 МПа может десорбировать водород. Дальнейшие исследования Liang и др. [67] показали, что хорошие водород-десорбционные свойства MgH_2 -5%V обусловлены каталитическим эффектом ванадия и частицами порошка ванадия, а также связаны с образованием ядер α -Mg на границах раздела фаз $\text{VN}_{0,81}/\text{MgH}_2$ в результате сильного аффинного взаимодействия между атомами ванадия и водорода.

Во время шарового измельчения и сорбции водорода в сплавах на основе Mg добавленные переходные металлы иногда образуют новые гидриды металлов, которые могут обеспечить каналы для диффузии водорода, тем самым улучшая кинетику сорбции водорода. При шаровом измельчении MgH_2 -5%Nb (молярный процент) в течение 20 часов с последующим дегидрированием образуется метастабильная новая фаза $\text{NbH}_{0,6}$. Эта фаза была окончательно разложена на Nb металл примерно через 200 с. Эта метастабильная новая фаза Nb-гидрида может рассматриваться как упорядоченная структура с водородными вакансиями, которые обеспечивают каналы для протекания водорода при дегидрировании наноккомпозитов [68-70]. De Castro и др. [71] обнаружили, что новая фаза NbH_2 образовалась в наноккомпозите MgH_2 -5%Nb (молярная доля), полученном шаровым измельчением в атмосфере водорода, в то же время как в тех же условиях приготовления в шарово-измельченном чистом Nb, фаза NbH_2 не наблюдалась. Это указывает на то, что магний способствует гидрированию Nb, а Nb также способствует гидрированию магния. De Castro и др. приписывали это синергетическое поведение кинетическим каталитическим эффектам нанointерфейса Mg/Nb.

Композит, полученный измельчением в шаровой мельнице $\text{MgH}_2 + \text{Al}$ (молярное соотношение = 1:1) показал снижение начальной температуры дегидрирования на 25 °C по сравнению с MgH_2 , что связано с реакцией между MgH_2 и Al, которая привела к образованию сплавов Mg-Al и тем самым изменила путь реакции дегидрирования [72]. Zhong и др. [73]. сообщили, что энтальпия дегидрирования сплава $\text{Mg}_{90}\text{Al}_{10}$, полученного путем шарового измельчения смесей порошка Mg и Al, была снижена до $70,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$

H_2 . Lu и др. [74] подготовили на основе распыленных водородом порошков Mg и Mg-10 масс.% Al и обнаружили, что температура дегидрирования Mg-10 масс.% Al составляла 378 °C, что на 22 °C ниже, чем у Mg.

1.3.1.2 Добавки оксидов металлов

Оксиды металлов, с одной стороны, могут играть роль катализатора сорбции водорода, с другой стороны, благодаря хрупкости, оксид может играть роль измельчающего средства для рафинирования частиц, которое помогает формировать наноматериалы во время шарового измельчения. Причина улучшения кинетики после легирования оксидами переходных металлов заключается в следующем: оксиды переходных металлов чувствительны к молекулам водорода, таким образом даже при низких температурах большое количество молекул водорода может адсорбироваться на поверхности, так что молекулы водорода находятся в активированном состоянии и энергия связи между атомами водорода ослабляется, что делает молекулы водорода легче разлагаться на атомы водорода. Поскольку катализ обычно является двунаправленным, добавление оксидов переходных металлов также выгодно для десорбции водорода [63].

Широко используемыми металлооксидными катализаторами являются V_2O_5 , TiO_2 , Fe_3O_4 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , Nb_2O_5 и т.д.. Oelerieh и др. [75,76] добавили Sc_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , Fe_3O_4 , CuO , Al_2O_3 и SiO_2 соответственно, чтобы сравнить их каталитические эффекты на сорбцию водорода в MgH_2 . Результаты показали, что одновалентные оксиды металлов (Sc_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2) оказывали малое влияние на сорбцию водорода в MgH_2 , тогда как оксиды металлов с переменной валентностью (TiO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 и Fe_3O_4) имели превосходный каталитический эффект. Это связано с тем, что оксиды поливалентных металлов позволяют увеличить вероятность реакции электронного обмена между оксидами и молекулами водорода, так что реакция между газом и твердым телом ускоряется. Легирование оксидами металлов с переменной валентностью также позволяет улучшить циклическую стабильность абсорбции/десорбции водорода в сплаве [77,78].

Barkhordarian и др. [79,80], используя различных металлооксидных катализаторов, сравнили среднюю скорость десорбции водорода из MgH_2 от 20% до 80% максимальной водородоемкости и пришли к выводу, что Nb_2O_5 является наиболее каталитически активным оксидом переходного металла. На рисунке 8 показана скорость десорбции водорода из MgH_2 , легированного различными оксидами металлов при 573 K в вакуумной среде. Oliver и др.[81] с помощью канальной модели интерпретировали причину, по которой Nb_2O_5 может значительно повысить кинетику десорбции водорода из магния. При

десорбции водорода сначала происходит окислительно-восстановительная реакция между Nb_2O_5 и Mg . Образующийся оксид магния–ниобия диспергируется в образце и появляется на поверхности образца. Поскольку Nb имеет разные валентные состояния, образуются двойные каналы оксида магния–ниобия, имеющие различную стехиометрию. Эти каналы распределены в образце для облегчения диффузии водорода и повышения кинетики десорбции водорода из образца.

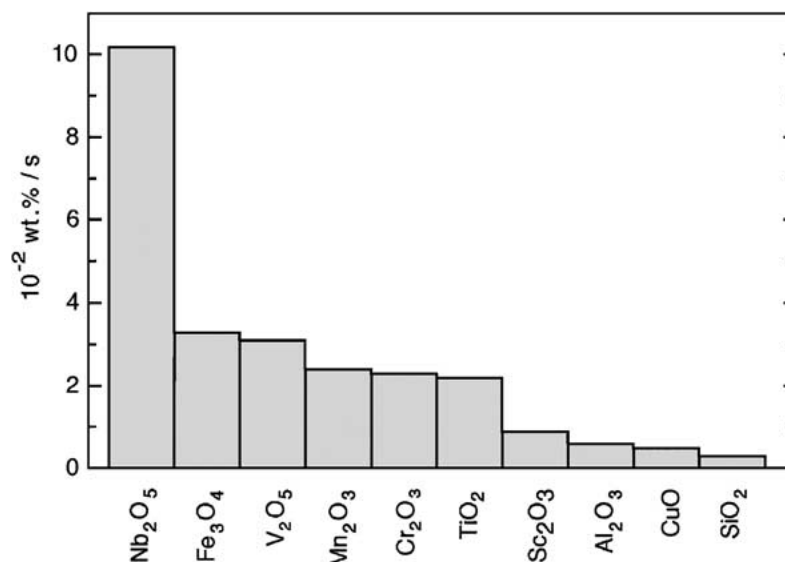


Рисунок 8 – Сравнение скоростей десорбции водорода из MgH_2 с различными добавками металлоксидного катализатора при 300 °С в вакууме [79].

1.3.1.3 Добавки галогенидов переходных металлов

Многие галогениды металлов оказывают хорошее каталитическое влияние на водород-десорбционную температуру и водород-абсорбционную кинетику водородосорбционных материалов на основе магния. Jin и др. [82,83] исследовали влияние фторидов переходных металлов на водородосорбционные свойства MgH_2 . Как показано на рисунке 9, многие фториды оказали положительное каталитическое влияние на кинетику абсорбции водорода в MgH_2 . Среди них NbF_5 и TiF_3 значительно повысили кинетику абсорбции водорода в MgH_2 . Jin и др. полагали, что ключом к повышению кинетику абсорбции водорода в MgH_2 являются однофазные гидриды металлов, образующиеся в результате реакции MgH_2 с этими фторидами переходных металлов во время шарового измельчения или в течение абсорбции водорода. Считается, что эти уникальные однофазные гидриды металлов эффективно ингибируют рост наночастиц MgH_2 при шаровом измельчении и циклах абсорбции/десорбции водорода, тем самым поддерживая лучшую каталитическую активность в циклах абсорбции/десорбции водорода.

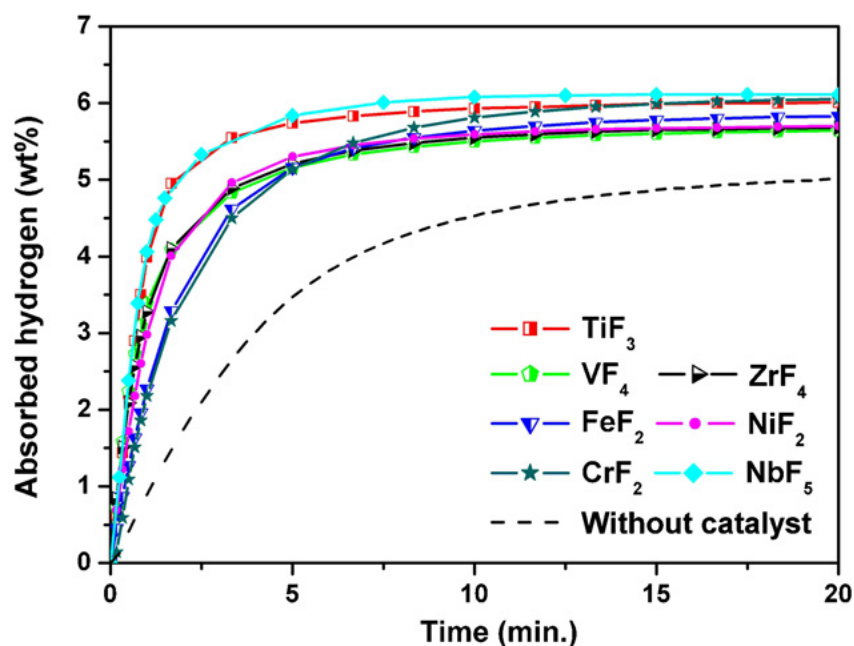


Рисунок 9 – Кинетика гидрирования MgH_2 с 1 моль% фторидов переходных металлов при 573 К и 10 бар водорода [82].

Разновидности анионов галогенидов также оказывают большое влияние на их каталитические эффекты: обычно каталитический эффект хлорида хуже, чем у фторида. Malka и др. [84] сравнили влияние различных хлоридов и фторидов на температуру разложения MgH_2 . Как показано на рисунке 10, по сравнению с хлоридами фториды оказали сильное влияние на процесс разложения MgH_2 . Из всех хлоридов только TiCl_3 приводит к снижению температуры десорбции до менее 300 °С. В случае фторидов ZrF_4 , NbF_5 , TaF_5 , TiF_3 и FeF_2 было продемонстрировано сильное каталитическое влияние на разложение MgH_2 . Наибольшее снижение температуры десорбции водорода наблюдалось для добавки ZrF_4 , которая позволила десорбции водорода начинаться при температуре ниже 250 °С. Эти данные согласуются с результатами, представленными Jin и др.[82], de Castro и др.[85] и Deledda и др.[86]. Тот факт, что фториды могут значительно влиять на десорбционные свойства MgH_2 , может быть вызван присутствием анионов F, которые ослабляют связь Mg–H и приводят к образованию MgF_2 . Кроме того, анион F может регулировать электронную структуру атома переходного металла, чтобы влиять на его активность к диссоциации/рекомбинации водорода. Добавка ZrF_4 проявляет другой механизм влияния на десорбционные свойства MgH_2 и остается неизменной после измельчения и цикла десорбции/абсорбции водорода. Возможно, что каталитический эффект ZrF_4 обусловлен присутствием в образце как атомов Zr, так и анионов F, что способствовало рекомбинации молекул H_2 на поверхности ZrF_4 [87,88].

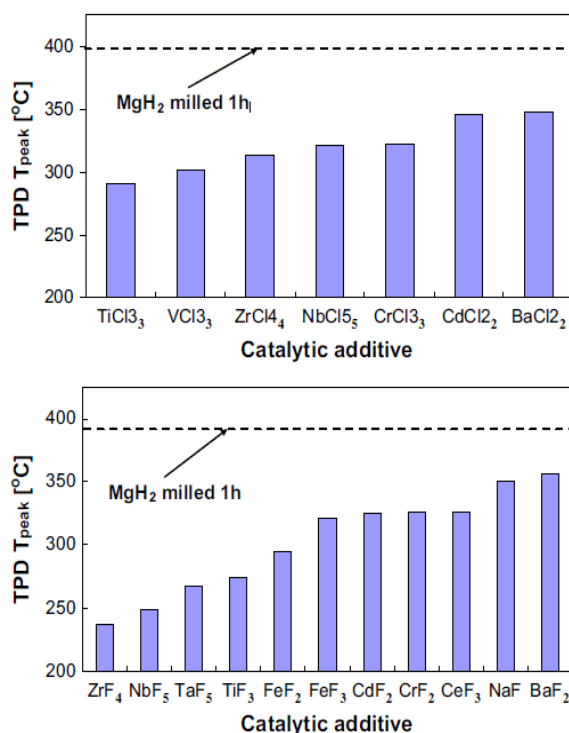


Рисунок 10 – Максимальная температура десорбционного TPD (temperature programmed desorption) пика (Т пик) MgH₂, катализированного различными галогенидными добавками (7 масс.%): хлориды (вверху) и фториды (внизу) [84].

1.3.1.4 Углеродные добавки

Углеродные материалы имеют большую удельную поверхность, могут хранить водород при низких температурах и имеют низкую стоимость. Следовательно, магний-углеродные наноконпозиты обращают внимание многих ученых. В настоящее время широко исследуемые углеродные материалы, которые входят в состав магний-углеродных композитов, включают графит, УНТ, графен, активированный уголь, микролитический углерод и т. д. [63].

Считается, что существует синергетический эффект между шаровым измельчением и углеродным материалом. С одной стороны, шаровое измельчение может сократить длину углеродных нанотрубок, открыть вход трубки, увеличить площадь поверхности и увеличить емкость адсорбции водорода в углеродных нанотрубках [63]. С другой стороны, с увеличением адсорбированного углеродного компонента на свежесозданных поверхностях Mg, непроницаемый поверхностный слой оксида/гидроксида не образуется повторно и композит становится легко доступным для водорода, что усиливает эффект шарового измельчения [89]. Ингибирующий эффект углеродных материалов на повторно образующихся оксидах можно объяснить двумя различными механизмами: один заключается в том, что на начальной стадии процесса измельчения на свежесозданных

поверхностях Mg адсорбируется стопка углеродных слоев, которые снижают поверхностное натяжение соединения, тем самым уменьшая движущую силу, ответственную за диффузию атомов кислорода на поверхность и в свою очередь в определенной степени изменяя образование непроницаемого поверхностного слоя оксида. К тому же, разрыв C–C связей на углеродном слое и присутствие радикалов приводят к образованию высокоактивного углерода, который может достаточно окисляться, чтобы реагировать с кислородсодержащими веществами, присутствующими на поверхности Mg или диффундирующими на поверхность [90]. Стоит отметить, что негибридные электроны углеродных фрагментов, полученных в процессе шарового измельчения, могут не только абсорбировать кислородсодержащие вещества, но и взаимодействовать с молекулами водорода, что увеличивает движущую силу диффузии водорода [91-93].

Zhou и др. [94,95] обнаружили, что микролитический углерод имеет графит-подобную кристаллическую структуру и, подобно графиту и графену, оказывает хороший измельчающий эффект на магний. Именно поэтому микролитический углерод может препятствовать агломерации порошка и может быстро рафинировать частицы магния. При добавлении 40% микролитического углерода размер частиц магниевых порошков, измельченного в течение 2 ч, уменьшился до $30 \div 50$ нм. Кроме того, было обнаружено, что между микролитическим углеродом и магнием существует синергетический эффект, влияющий на хранение водорода. Этот синергетический эффект заключается в следующих двух аспектах: (1) Под действием магния молекулы водорода разлагаются на атомы водорода, которые могут либо образовывать $\equiv\text{CH}$, $=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$ в результате комбинации атомов водорода с разорванными связями на поверхности углеродных частиц (химическая абсорбция), либо вступать в пространство между углеродными микрокристаллическими слоями, в результате чего водород накапливается в углероде (физическая адсорбция); (2) Микролитический углерод может значительно снизить температуру десорбции водорода из MgH_2 . Это связано с функцией микролитического углерода как измельчающего средства, который позволяет уменьшить размер зерен магния, увеличить удельную поверхность, увеличить структурные дефекты и повысить активность дегидрирования.

1.3.1.5 Интерметаллические соединения как добавки

Интерметаллические соединения, широко используемые для легирования материалов на основе магния, включают соединения серии La-Ni, интерметаллические катализаторы Ti, интерметаллические катализаторы V и т.д.

Li и др. [96,97] исследовали влияние различных La-Ni интерметаллидов на поведение гидрирования сплавов на основе Mg. Результаты показали, что $\text{Mg-60\%LaNi}_5$ обладал относительно высокой активностью, так что абсорбции до 2,37 масс.% было достигнуто за

15 минут при комнатной температуре, и при 553 К максимальная емкость абсорбции водорода составляла 4,23 масс.%. Для Mg-30%LaNi_{2,28} максимальная емкость абсорбции водорода составляла 5,4 масс.% при 553 К. Liang и др. [98] обнаружили, что тройной сплав Mg-Ni-La проявлял гораздо лучшую кинетику сорбции водорода, чем у бинарных сплавов Mg-La и Mg-Ni. Кроме того, гидрид лантана оказывал сильное каталитическое влияние на абсорбцию водорода в Mg, а слабое влияние на десорбцию водорода из Mg. Аналогичные результаты наблюдались другой исследовательской группой [99].

Zhou и др. [100,101] исследовали влияние различных Ti, V интерметаллических катализаторов на водородосорбционные свойства гидроксида магния. Как показано на рисунке 11а и 11б, MgH₂, легированный интерметаллическим соединением TiMn₂, имел самую низкую температуру десорбции водорода и демонстрировал значительно улучшенную кинетику абсорбции водорода при комнатной температуре. Как показано на рисунке 11в, при комнатной температуре V₇₅Ti₅Cr₂₀ обеспечило наибольшую водородоемкость, которая была сравнима с MgH₂, легированным интерметаллическим соединением TiMn₂.

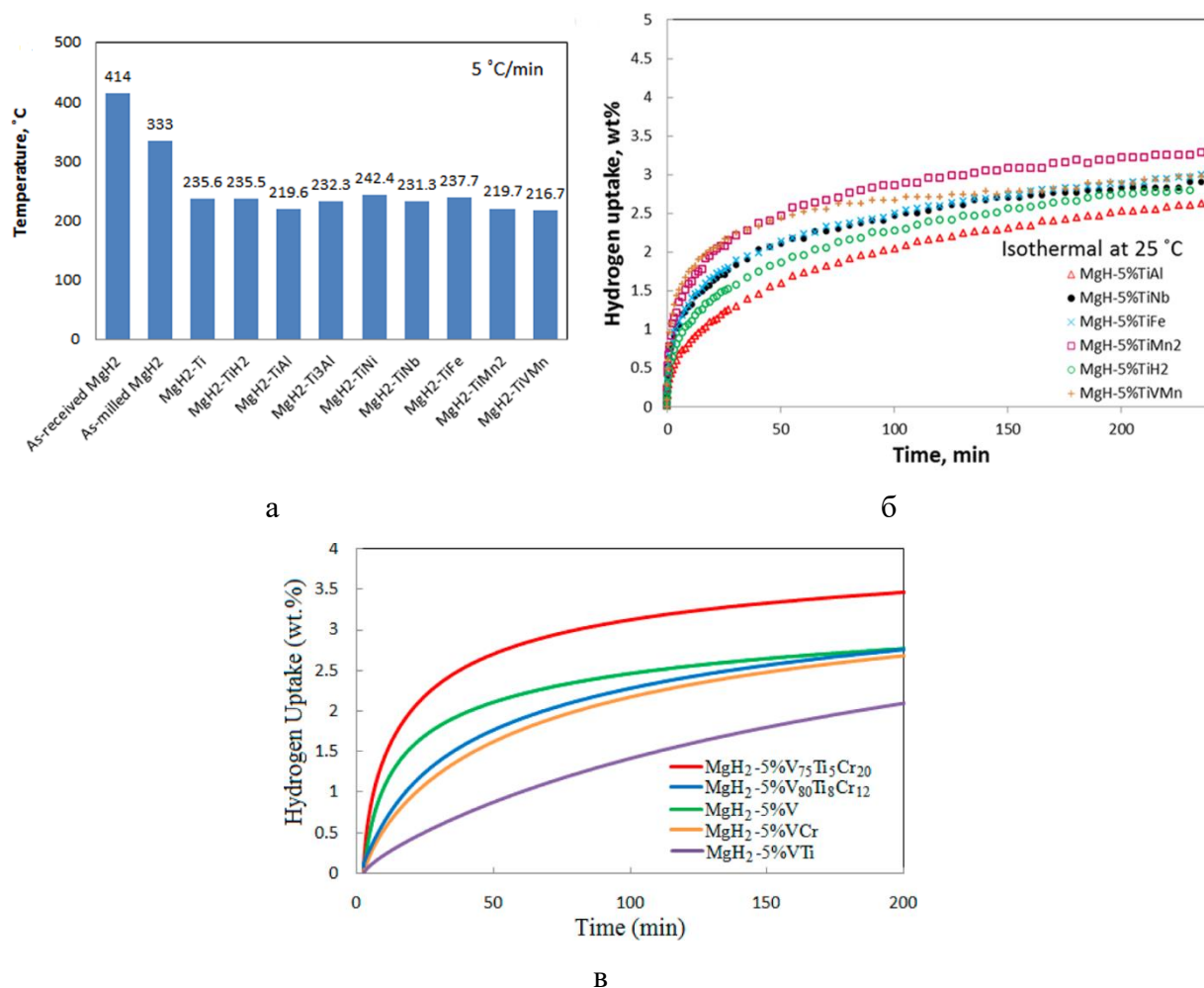


Рисунок 11 – а) Температура дегидрирования различных систем, легированных катализаторами на основе Ti, которая определяется по профилям термогравиметрического анализатора (thermal gravimetric analyzer) при фракционной конверсии 0,4 [100]; б)

Влияние катализаторов на основе Ti на кинетику гидрирования при давлении водорода 1 бар [100]; в) Кинетика гидрирования MgH_2 с добавками $\text{V}_{75}\text{Ti}_5\text{Cr}_{20}$, $\text{V}_{80}\text{Ti}_8\text{Cr}_{12}$, V, VCr, и VTi при комнатной температуре и давлении водорода 1 бар [101].

Другим быстроразвивающимся интерметаллическим соединением является сплав на основе Zr. 10% ZrNi-MgH₂ (массовая доля) завершил 5% абсорбцию водорода при 300 °C за 3 минут, и десорбировал такое же количество водорода за всего 7 минут, что свидетельствует о превосходном каталитическом эффекте интерметаллических соединений на основе Zr [102]. Makihara и др. [103] сообщили, что Mg-50 масс.%ZrMn₂ завершил 2,6% абсорбцию водорода при 275 °C, в то время как максимальная водородоемкость в композите Mg-50 масс.% ZrFe_{1,4}Cr_{0,5} составила 3,2% при 300 °C и десорбция водорода была завершена при 0,1 МПа за 15 мин [104].

1.3.2 Водородосорбционные пленки на основе магния

Шаровое измельчение является широко используемым методом измельчения зерен до наноразмера, улучшения кинетики сорбции водорода и обеспечения легкого смешивания с катализаторами. Однако, существуют некоторые недостатки использования шарового измельчения для хранения водорода, такие как длительное время измельчения, наличие оксидов, загрязнение измельчающей среды и ограничения по размеру порошка (> 80 нм). Кроме того, циклическая стабильность частиц гидридов уменьшается из-за декрепитации и междугранулярной сегрегации, связанной с повторным набуханием и усадкой гидридов при абсорбции и десорбции водорода. Таких механических проблем можно избежать путем конфайнмента (confinement) водородосорбционного материала в пористых матрицах или путем формирования водородосорбционного материала в виде тонкой пленки. По сравнению с шаровым измельчением главное преимущество тонкопленочного наноструктурирования состоит в легком контроле кристаллической структуры, такой как аморфная структура, нано-кристаллическая и столбчатая структура, что позволяет исследовать влияние микроструктуры на свойства гидроксида магния. По сравнению с объемными водородосорбционными материалами водородосорбционные материалы в форме пленок имеют следующие преимущества: (1) быстрая скорость абсорбции/десорбции водорода, (2) высокая теплопроводность, (3) относительно легкая поверхностная модификация пленки, такая как поверхностная ионная бомбардировка, нанесение покрытия методом химического восстановления (electroless plating) и т. д., и (4) защита поверхностного покрытия, которая предотвращает окисление тонкой пленки и также играет каталитическую роль [105].

1.3.2.1 Пленка на основе чистого Mg

Объемный Mg характеризуется плохой активностью сорбции водорода и обычно десорбирует водород при температуре до 620 К. Пленка Mg состоит из нанокристаллов и аморфных агломератов, в которых скорость диффузии водорода является высокой, тем самым скорость сорбции водорода ускоряется. Микроструктура и водородосорбционные свойства пленки Mg определяются параметрами осаждения, такими как давление газа, скорость распыления Mg и температура подложки [105].

Типичными особенностями пленок, полученных физическим методом осаждения из паровой фазы, являются нанокристаллы и столбчатые структуры, которые связаны со скоростью осаждения пленки Mg и температурой подложки. На ранней стадии осаждения частицы Mg падают на поверхность подложки, температура которой является относительно низкой, но температура частиц Mg настолько высока, что скорость охлаждения чрезвычайно быстра, что приводит к слабой подвижности частиц Mg с высокой скоростью нуклеации. В результате этого большое количество крошечных зерен диспергируется на поверхности подложки до тех пор, пока зерна не покроют всю поверхность подложки, чтобы образовать непрерывную плотную пленку. После этого частицы Mg, падающие на подложку, будут осаждаться на крошечных зернах Mg, которые имеют более высокую температуру, тем самым скорость охлаждения уменьшается и время диффузии атомов увеличивается. При этом условии зерна имеют тенденцию анизотропного роста, что, возможно, приводит к процессу осаждения с определенной предпочтительной ориентацией роста, тем самым образуя столбчатую структуру [105-108]. Исследования показывают, что по сравнению с непрерывной плотной морфологией, столбчатая структура отрицательно влияет на водородоемкость [109]. Больше того, с увеличением толщины пленки Mg увеличивается пористая столбчатая структура, что приводит к повышению температуры десорбции водорода [110]. Leon и др. [111] сообщили, что для Mg, который имеет столбчатую структуру, сильно ориентированную вдоль направления [002], кинетика абсорбции/десорбции водорода более высокая, по сравнению с кинетикой пленки Mg с дисперсионной столбчатой структурой в разных направлениях. Тип подложки оказывает незначительное влияние на микроструктуру пленки Mg, но было отмечено, что новые фазы, образующиеся в результате реакции Mg и подложки, значительно дестабилизировали MgH_2 [106,109,112].

Помимо микроструктуры чистой пленки Mg, различные методы приготовления пленки также оказывают различные влияния на водородосорбционные свойства чистой пленки Mg. В отличие от традиционных способов получения водородосорбционных материалов на основе Mg, в чистой пленке Mg, полученной методом магнетронного

распыления в результате плазменного гидрирования вовемя осаждения (*in situ* hydrogenation), фаза MgH_2 образуется вблизи области подложки-пленки, а не на поверхности пленки. К тому же, по сравнению с пленкой Mg , полученной термическим испарением, пленка Mg , полученная методом магнетронного распыления, легче окисляется в воздухе, так что ее трудно гидрировать методом плазменного гидрирования после контактирования пленки с воздухом [105].

1.3.2.2 Pd-покрытая тонкая пленка Mg

Хотя благодаря эффекту размера, свойства по сорбции водорода в чистой пленке Mg были улучшены по сравнению с объемным Mg , как полная абсорбция водорода, так и полная десорбция водорода осуществляются при температуре, по меньшей мере, 573 К и 673 К, соответственно. Кроме того, высокая водородоемкость, наблюдаемая в первом цикле абсорбции водорода, уменьшается в последующих циклах абсорбции/десорбции водорода [108,113]. Pd характеризуется хорошей активностью к абсорбции/десорбции водорода ($T < 400$ К), а низкой водородоемкостью, которая составляет только 0,6 масс.%; наоборот, металл Mg характеризуется высокой водородоемкостью до 7,6 масс.%, но плохими кинетическими свойствами. Чтобы восполнить соответствующие недостатки Mg и Pd , была получена Pd -покрытая тонкая Mg с лучшими водородоемкостью и активностью к десорбции водорода. В Pd -покрытой тонкой пленке Mg Pd может действовать не только как защитный слой от окисления Mg в воздухе и взаимодействия Mg с подложкой, но и как катализатор для усиления ограничивающей скорость диссоциации молекул водорода на поверхности образца, тем самым эффективно снижая температуру абсорбции/десорбции водорода и обеспечивая возможность абсорбировать водород при ниже 373 К и десорбировать водород при ниже 473 К [114,115].

Gautam и др. [116] подготовили Pd -покрытые тонкие пленки Mg с помощью магнетронного распыления с источником постоянного тока и обнаружили, что абсорбция водорода началась при 423 К и достигла максимума при 523 К. Однако стоит отметить, что в отличие от чистой пленки Mg фаза MgH_2 образуется эпитаксиально относительно границы раздела Mg/Pd в Pd -покрытых тонких пленках Mg , что приводит к аномальному явлению наряду с абсорбцией/десорбцией водорода в тонкой пленке Mg/Pd , т.е. приводит к снижению скорости абсорбции водорода при увеличении давления водорода [117,118] в результате “блокирующего эффекта (blocking effect)” [119]. Это явление свидетельствует о том, что диффузия водорода является скорость-определяющим этапом в пленках Mg/Pd при низкой температуре [120]. Reddy и др. [121,122] сообщили, что пленка Mg/Pd может образовывать интерметаллические соединения Mg-Pd при высокой температуре в результате реактивной диффузии между Mg и Pd , что способствует циклической

стабильности пленки, но отрицательно влияет на кинетику. Они приписывали такое влияние тому факту, что интерметаллические соединения занимают границы зерен Mg, которые являются каналами для диффузии водорода. Интерметаллические соединения Mg-Pd в пленках Mg/Pd наблюдали и другие группы [122-125]. В отличие от Reddy и др., Ares и др. [126] использовали механизм границ раздела для объяснения влияния интерметаллических соединений Mg-Pd на кинетику абсорбции/десорбции водорода. Они полагали, что именно граница раздела $\text{Mg}_6\text{Pd}/\text{MgH}_2$, имеющая более высокую энергию активации, чем у Mg/MgH_2 , ограничивает скорость миграции границ раздела Mg/MgH_2 , тем самым ограничивая кинетику абсорбции/десорбции водорода в пленке Mg/Pd.

Gharavi и др. [127] исследовали влияние толщины пленки Mg на свойства по абсорбции/десорбции водорода в пленке Mg/Pd. Они обнаружили, что уменьшение толщины пленки Mg привело к более низкой температуре абсорбции/десорбции водорода, а также к более полному гидрированию/дегидрированию. При условии, что толщина пленки Mg уменьшалась до 200 нм, достигалось полное гидрирование/дегидрирование пленки Mg/Pd при низких температурах ниже 423 К.

Higuchi и др. [128] на основе пленки Mg/Pd синтезировали 3-слойную Pd/Mg/Pd композитную пленку для хранения водорода, которая абсорбировала H_2 до 5,5 масс.% в течение 24 ч при 0,1 МПа и 373 К. Сравнив водородоемкость в 2-слойных и 3-слойных композитных пленках, было подтверждено, что отношение H/Mg в 3-слойной пленке Pd/Mg (800 нм)/Pd составляло примерно в два раза больше, чем в пленке Pd/Mg (800 нм). Higuchi и др. [128] считают, что улучшенные свойства по абсорбции/десорбции водорода в 3-слойной пленке обусловлены следующими факторами: (1) В слое Pd водород становится нестабильным в результате каталитического воздействия Pd и, следовательно, может легко выходить с верхнего или нижнего слоя при относительно низкой температуре; (2) Верхний и нижний слои Pd оказывают внешнее давление (“clamping effect” [129]) на средний слой Mg. Таким образом, водород в слое Mg ведет себя так же, как в слое Pd, выходя ниже 370 К. Улучшенные свойства по абсорбции/десорбции водорода в 3-слойной пленке в работе Higuchi и др. [128] также можно считать связанным с микроструктурой слоя Mg потому что столбчатые зерна в слое Mg пленки Pd/Mg/Pd были уже и плотнее по сравнению с зернами в слое Mg пленки Mg/Pd. Другое интересное явление в пленке Pd/Mg/Pd в работе Higuchi и др. [128] заключилось в том, что в отличие от пленки Mg/Pd, температура десорбции водорода из пленки Pd/Mg/Pd снижалась с увеличением толщины Mg. В отличие от результатов Higuchi и др. [128] о влиянии толщины слоя Mg тонкой пленки Pd/Mg/Pd на термодинамику десорбции водорода, Qu и др. [130] сообщили, что при комнатной температуре кинетика абсорбции/десорбции водорода в тонкой пленке Pd/Mg/Pd была

улучшена за счет уменьшения толщины слоя Mg. Qu и др. [130] считали эффект толщины следствием уменьшения активационной энергии десорбции водорода и увеличения пути для диффузии атомов H, а также незначительной блокировкой слоя гидрида при уменьшении толщины слоя Mg до 60 нм.

Некоторые исследования также показали, что свойства гидрирования системы Pd/Mg/Pd могут быть значительно улучшены путем добавления промежуточного слоя (interlayer). Согласно литературным данным, существует два способа добавления промежуточного слоя в систему Pd/Mg/Pd: (1) Промежуточный слой, расположенный между слоем Mg и слоем Pd, оказывает каталитическое действие, предотвращает образование интерметаллидов Mg_xPd_y во время термических обработок, а также позволяет увеличить водородоемкость, вызвав образование дополнительных фаз абсорбции водорода; (2) Когда промежуточный слой расположен между двумя слоями Mg, может наблюдаться только каталитический эффект. Jain и др. [131] получили Pd (20 нм) / Al (50 нм) / Mg (100 нм) / Pd (20 нм) методом осаждения из паровой фазы и обнаружили, что слой Al стимулировал образованию комплексной фазы гидрида $Mg(AlH_4)_2$ наряду с фазой гидрида магния, которая отвечает за увеличение содержания водорода с $4,34 \times 10^{17}$ атомов/см² до $6,01 \times 10^{18}$ атомов/см². Кроме того, они также свидетельствовали о том, что введение слоя Al также может эффективно подавлять образование интерметаллической фазы Mg_xPd_y , которая оказывает негативное влияние на гидрирование. Dom'enech-Ferrer и др. [132] получили Pd/Mg/Al/Mg/Pd многослойную пленку путем электронно-пучкового физического осаждения из паровой фазы. Они обнаружили, что Al подходящего количества может в качестве активатора способствовать гидрированию слоя Mg, тем самым увеличивая водородоемкость. Однако они также установили, что по сравнению с пленками Pd/Mg/Pd добавление Al не привело к значительному снижению температуры десорбции водорода из пленок Pd/Mg/Al/Mg/Pd, которая составила около $403 \div 413$ К. Jain и др. [133] получили Pd/Mg/Ni/Pd и Pd/Mg/Mg₂Ni/Pd пленки наряду с базовой системой Pd/Mg/Pd методом осаждения из паровой фазы и обнаружили, что пленки Pd/Mg/Ni/Pd и Pd/Mg/Mg₂Ni/Pd абсорбировали $7,08 \times 10^{17}$ и $1,68 \times 10^{18}$ атомов водорода/см² соответственно по сравнению с 4×10^{17} атомами/см², абсорбированными базовой системой. Они считали высокое содержание водорода следствием формирования дополнительной фазы абсорбции водорода в промежуточных слоях Ni и Mg₂Ni. После добавления промежуточного слоя между слоями Mg и Pd фаза Mg_5Pd_2 не образовалась при абсорбции водорода, что согласуется с результатами исследований Jain и др. [131].

1.3.2.3 Беспалладиевая тонкая пленка Mg

Как правило, пленка Mg/Pd имеет лучшую кинетику абсорбции/десорбции водорода, но цена на Pd слишком высока, что затрудняет реализацию крупномасштабных применений пленки Mg/Pd. Вследствие этого, появилось исследование беспалладиевых многослойных пленок Mg. Исследования Ouyang и др. [134-137] являются репрезентативными в области многослойных пленок Mg/(редкоземельный сплав). Они сообщили, что для многослойной пленки из девяти слоев Mg/Mm–Ni (Mm обозначает La-обогащенный редкоземельный сплав) температуры гидрирования и дегидрирования слоев Mg в многослойной пленке Mg/Mm–Ni были заметно снижены так, что абсорбция и десорбция водорода начинались при 373 К и 473 К, соответственно. Ouyang и др. приписали улучшение водородосорбционных свойств Mg каталитическим ролям интерметаллида Nd(La)Ni₃, существующего в слое Mm–Ni, и фазам Mg₂Ni, существующих в межфазной области между слоями Mg и Mm–Ni [135]. Они также сообщили, что в многослойных тонких пленках MmM₅/Mg (здесь Mm обозначает мишметалл, MmM₅ обозначает MmNi_{3,5}(CoAlMn)_{1,5}), абсорбированный водород может полностью выпускаться при 523 К. Кроме того, они объяснили улучшение водородосорбционных свойств в пленочной системе с позиций микроструктурных характеристик слоев MmM₅ и Mg [134,136]. Слои MmM₅ состояли из двух видов структур: аморфной структуры толщиной ~ 4 нм, растущей на дне слоев, на которой была образована случайно ориентированная нано-кристаллическая структура. В отличие от слоев MmM₅, слои Mg состояли из столбчатых кристаллитов с направлением [001], почти параллельным направлению роста. Причина образования аморфных, нано-кристаллических и столбчатых структур представлена в публикации [137], в которой Ouyang и др. дал очень подробное объяснение. Когда пленка начинает абсорбировать водород, слой MmM₅ на поверхности пленки легко абсорбирует водород благодаря тому, что кинетика абсорбции водорода MmM₅ отлична. Затем гидрирование Mg, примыкающего к слою MmM₅, может легко завершиться в результате каталитического эффекта фазы MmM₅ на процесс гидрирования Mg [138]. Кроме того, быстрая диффузия водорода во внутреннюю часть слоя Mg может быть достигнута благодаря множеству каналов для диффузии водорода, которые обеспечиваются границами, распределенными между столбчатыми кристаллитами Mg. Приведенное выше объяснение улучшения диффузии и кинетики реакции имеет силу также и для реакции дегидрирования, поскольку дегидрирование является обратным процессом гидрирования. Следует отметить, что в отличие от пленки Mg/Pd, в пленке MmM₅/Mg промежуточные фазы не наблюдаются на всех границах раздела между различными слоями.

Мп-покрытая [139], Pt-покрытая [140], и Cu-покрытая [141] пленки Mg также представлены в публикациях. Особенно в многослойной пленке Mg/Cu, полученной Akyildiz и др. [141], фаза Mg могла полностью превращаться в MgH_2 при температурах не выше 473 К; однако, когда гидрирование происходило при температуре выше 473 К, некоторое количество меди все еще диффундировало в слой Mg с образованием интерметаллида Mg_2Cu , который ингибировал гидрирование Mg. В последние годы появляется новый тип тонкопленочной системы Mg, т.е. тонкая пленка Mg/полимера. Исследования показали, что полимерное покрытие на поверхности пленки Mg стимулирует абсорбцию и десорбцию водорода в Mg при низких температурах ниже 423 К (при высоких температурах полимер будет разлагаться), а также является эффективным способом защиты нижней Mg пленки против окисления в связи с низкими кислородной и водной проницаемостями полимера, и не наблюдалось значительного окисления после выдерживания пленки в воздухе на неделю [142]. Кроме того, полимерный слой значительно улучшил способность слоя Mg сохранять водород в пленке, находящейся в воздухе, что водородоемкость могла оставаться неизменной через несколько часов [143], даже после экспонирования пленки в воздухе на неделю [142]. Однако, стоит подчеркнуть, что полимер может значительно снизить водородоемкость в пленках.

1.3.2.4 Пленки на основе сплавов Mg

Mosaner и др. [144] исследовали структуру тонкой пленки Mg-Nb и водородосорбционные свойства и обнаружил, что пленка Mg-Nb, полученная осаждением из паровой фазы, имела две структуры: однородный тонкий слой толщиной около 1 мкм и поверхность со сферическими канавками. Исследовательские результаты показали, что диаметр сферической канавки был связан с плотностью тока распыления: диаметр сферической канавки, полученной при низкой плотности тока, составил менее 2 мкм, тогда как диаметр канавки, полученной при высокой плотности тока, составлял более 10 мкм. На основе сравнения водородосорбционных свойств пленки Mg-Nb и чистой пленки Mg было обнаружено, что пленка Mg-Nb обладала более высокой активностью абсорбции водорода и могла десорбировать водород при относительно низкой температуре. Это можно объяснить равномерным диспергированием элемента Nb в виде нанокластеров в тонкопленочной структуре, который стал центром активации водорода и в свою очередь ускорил десорбцию водорода, что позволило предположить ключевую роль образования наночастиц или наноструктур в улучшении водородосорбционных свойств абсорбции/десорбции Mg.

Водородосорбционный сплав Mg-Al обладает преимуществами, такими как высокая водородоемкость и низкая стоимость, которые определяют возможность использовать

сплав Mg-Al в виде тонкой пленки для улучшения его водородосорбционных свойств. Pranevicius и др. [145] синтезировали пленку MgAl толщиной примерно от 3 до 5 мкм. Состав пленки определился как фаза $Mg_{17}Al_{12}$ методом рентгеноструктурного анализа (РСА), которая соответствовала бинарной фазовой диаграмме Mg-Al, где предельная растворимость Al в Mg составляет 4,5%. После гидрирования пленки водородной плазмой при 303 К в течение 30 мин пленка постепенно превращалась на фазы $Mg(AlH_4)_2$, которые соответствовали 9,3 масс.% абсорбции водорода. С учетом этого считается, что с позиций водородоемкости никакой водородосорбционный сплав не может сравниться с тонкой пленкой сплава Mg-Al. На структуру полученной пленки сильно влияла интенсивность ионного распыления: когда интенсивность ионного распыления увеличивалась с $0,05 \text{ нм/см}^2$ до $0,1 \text{ нм/см}^2$, размер зерна пленки быстро уменьшался с $40 \text{ нм} \div 50 \text{ нм}$ до $20 \text{ нм} \div 30 \text{ нм}$, и кинетика водорода также была значительно повышена, что позволило предположить, что высокая интенсивность распыления повышает активность пленки. Однако, чтобы полностью извлечь водород из пленки, температуру необходимо повышать до более 483 К, в результате чего будет генерироваться новая фаза Al_2Mg_3 , которая будет разрушать обратимые свойства по абсорбции/десорбции водорода в пленке, тем самым сокращая срок службы пленки.

Высокая водородоемкость и быстрая скорость десорбции водорода в тонкой пленке сплава Mg-Sc были установлены Niessen и др. [146-148]. Они исследовали электрохимические водородосорбционные свойства пленок сплава Mg_xSc_{1-x} и обнаружили, что $Mg_{80}Sc_{20}$ имел максимальную водородоемкость, составляющую 6,5 масс.%, которая на 0,9 масс.% больше, чем у объемных материалов благодаря более коротким диффузионным длинам в $Mg_{80}Sc_{20}$. Кроме того, на основе сравнения водородосорбционных свойств тонких пленок соединения $Mg_{80}X_{20}$ ($X = Sc, Ti, V, Cr$) они доказали, что водородоемкость и скорость десорбции водорода в результате легирования Sc выше, чем в результате легирования Ti, V и Cr.

Mg-C [149], Mg-Fe [150], Mg-Pd [151], Mg-Ti [152], Mg-Co [153], и тройные пленки магниевого сплава [154,155] также были описаны в литературе. Все эти пленки сплава Mg в разной степени улучшают водородосорбционные свойства по сравнению с объемными материалами на основе Mg и чистой пленкой Mg.

1.4 Теоретические расчеты систем на основе гидрида магния и примесей

Значительные теоретические исследования связаны с характером взаимодействия между переходным металлом (ТМ) и матрицей MgH_2 в системах MgH_2 , легированных ТМ. Ab initio расчеты электронной структуры $Mg_{15}TMH_{32}$ (ТМ = вся серия 3d ТМ)(рисунки 12а), проведенные Mamula и др. [156], показали хорошо совпадающие тренды ТМ- ppH

расстояний (рисунок 12б), что согласуется с трендами средних расстояний ТМ–Н в моделях кластеров $\text{Mg}_{11}\text{TM}_2\text{H}_{26}$ по всему $3d$ металлической серии [157] и трендами избыточного заряда Бадера (Bader excess charge, BEC) (рисунок 12в), который определяется как разность между атомным зарядом и зарядом, содержащимся в атоме Бадера. На основе результатов, что расстояния ТМ– nnnH1 имеют противоположный тренд, авторы [156] выявили экранирование и компенсацию оболочки nnnH1 на возмущения исходной решетки MgH_2 вызванные ТМ примесей, что приводит к значительно менее выраженным изменениям в более отдаленной координационной nnnH2 оболочке. Этот вывод может быть подтвержден результатами, показанными на рисунке 12в, в котором только значение ρ_{bz} в третьей координации составляет примерно такое же, как в MgH_2 , что указывает на более заметное влияние примеси ТМ на его ближайшие две координации, чем на другие соседние атомы. Получено, что в целом стабильность $\text{Mg}_{15}\text{TMH}_{32}$ соответствует тренду ТМ–Н расстояний и тренду BEC, особенно заметно в начале и конце серии ТМ, но отклоняется для Mn, Fe, Co и Ni. Возможную причину авторы [156] связывают с возможным упущением магнитного вклада в стабильность соединений, обусловленным спин-неполяризованным характером всех расчетов. В самом деле, спиновая поляризация может оказывать сильное влияние на стабильность системы Mg-ТМ-Н из-за значительно более широкой d -зоны и гораздо более низких частных пиков, чем в спин-неполяризованном случае, которые вызваны высоким несимметричным распределением (spin splitting) в диаграммах парциальной плотности состояний (partial DOS) ТМ-электронов со спином вверх и со спином вниз. Например, Mn [158] (рисунок 13 а,б) и Co [159] (рисунок 13в,г). Спиновая поляризация оказывает небольшое влияние на систему MgH_2 , легированную Ni, из-за того, что ни Mg_2Ni , ни его гидрид не обладают магнитными свойствами, поэтому помимо магнитного вклада ТМ в стабильность соединений, отклонение стабильности $\text{Mg}_{15}\text{TMH}_{32}$ (ТМ = Mn, Fe, Co, Ni) от тренда расстояний ТМ–Н и тренда BEC можно также объяснить вкладом других межатомных взаимодействий помимо взаимодействия ТМ-Н, таких как nnnMg-nnH взаимодействия [158,160,161].

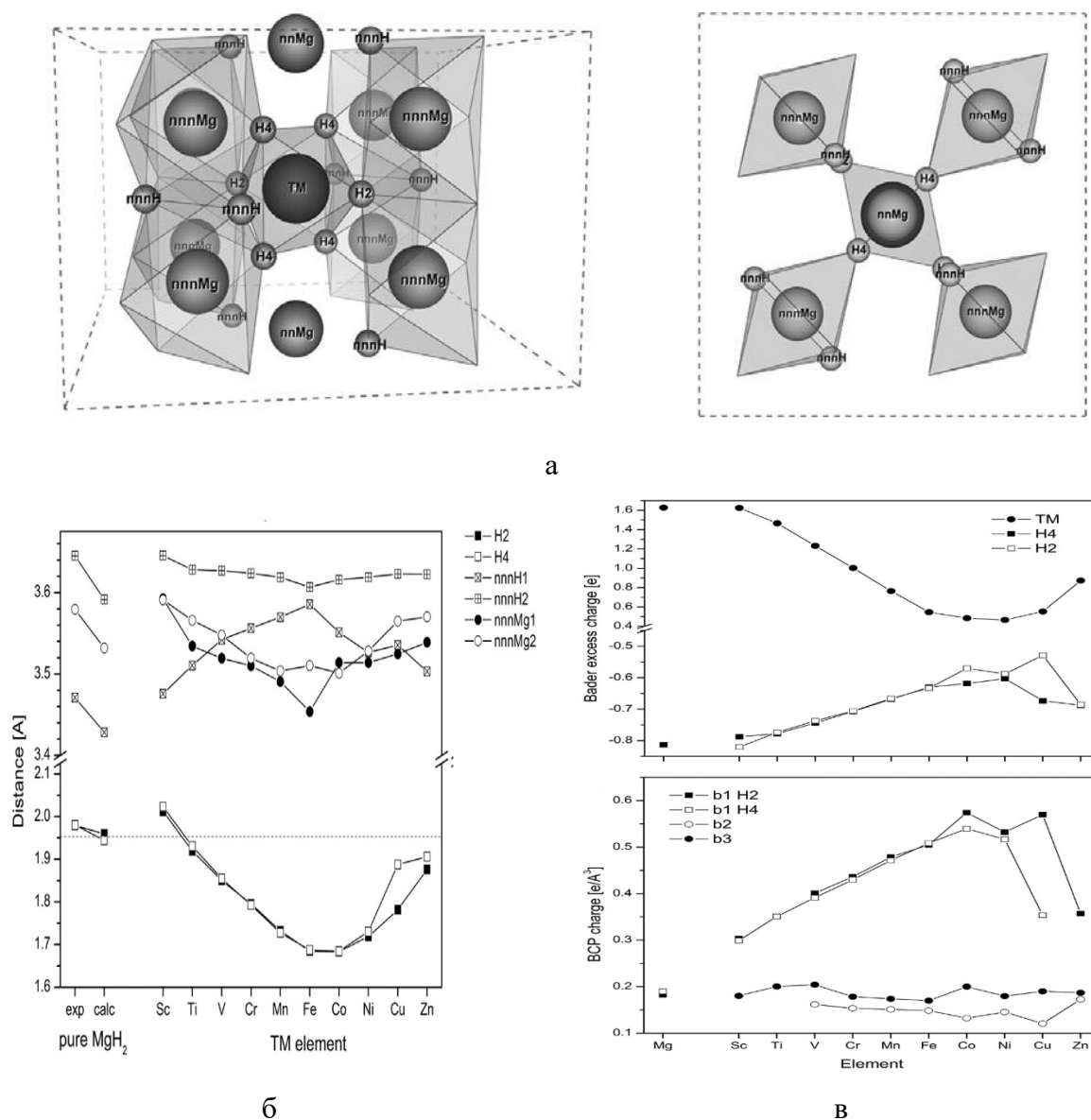
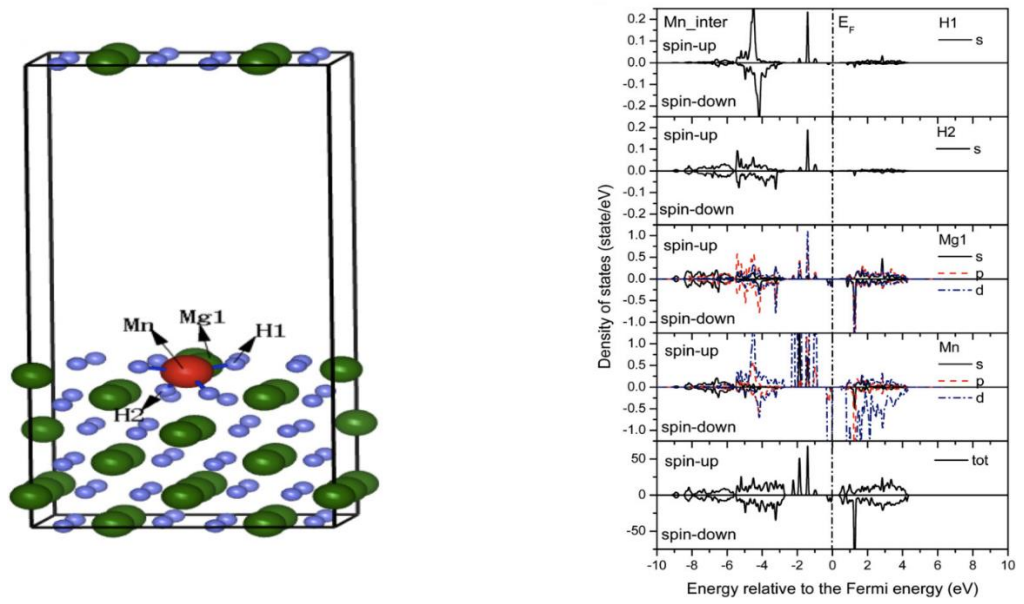
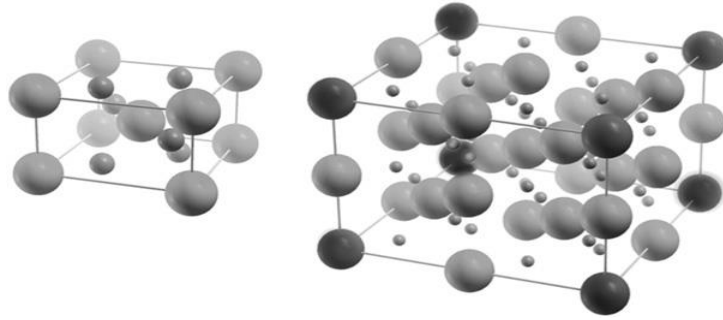


Рисунок 12 – а) Ближайшие (Nearest neighbor, nn) и следующие за ближайшими соседние (next-nearest neighbor, nnn) атомы к ТМ примеси с их координационными полиэдрами, вид сбоку (слева) и вид сверху (справа) [156]; б) Релаксированные межатомные расстояния в MgH₂, легированном ТМ (система Mg₁₅TMH₃₂), полученные с использованием формализма Abinit PAW. nnH атомы образующие первый координационный октаэдр, отмечены как два верхнего и нижнего атома H2 и четыре компланарных атома H4. Соответствующие экспериментальные и расчетные значения для чистого MgH₂ приведены слева. Пунктирные линии представляют среднее релаксированные Mg–nnH (H2 and H4) расстояние в чистом соединении MgH₂ [156]; в) вверху – ВЕС на атомах ТМ и nnH для MgH₂ (слева) и всей серии MgH₂:ТМ. Положительные значения соответствуют истощению заряда. Внизу – плотности заряда (ρ_b) в особых критических точках связи (bCP's) между атомами ТМ и nnH (b1), nnH и nnnMg (b2), nnnMg и nnnH (b3). Соответствующее значение ρ_b в MgH₂ дано слева для сравнения [156].

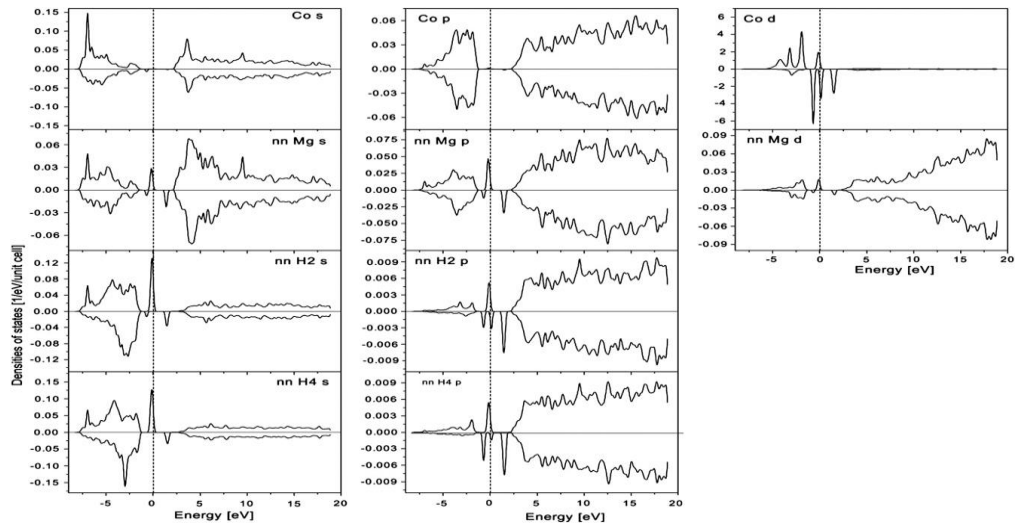


a

б



в



г

Рисунок 13 – Mn на поверхности $\text{MgH}_2(001)$. а) окончательная структура и б) полная и парциальная плотности состояний. Маленький синий, средний зеленый и большой красный шары обозначают атомы H, Mg и Mn соответственно [158]; в) (Слева) исходная элементарная ячейка MgH_2 , (справа) $2 \times 2 \times 2$ примитивная суперячейка, используемая в

расчетах $\text{MgH}_2\text{-TM}$ ($\text{Mg}_{15}\text{TMH}_{32}$) [159]; г) Разложение по орбитальному импульсу спин-поляризованных атомных плотностей состояний $\text{MgH}_2\text{-Co}$ [159].

Тот факт, что в MgH_2 ковалентная связь Mg-H преобладает над ковалентной связью Mg-Mg и H-H , был доказан исследованием теории функционала плотности (ТФП), проведенным Chen и др. [162]. Теоретическое исследование Chen и др. [162], выполненное для кластерной модели легированного гидрида магния Mg(TM)H_2 , содержащего 32 атома магния, 1 атом ТМ и 64 атома водорода с заменой центрального атома Mg в кластере на атом ТМ, показало, что ковалентные связи между ТМ и nnH атомами прочнее, чем между ТМ и nnnMg атомами как в чистом MgH_2 . Согласно расчетным результатам Mamula и др. [156] и Chen и др. [162] влияние ТМ на межатомное взаимодействие в MgH_2 , легированном ТМ, в основном отражается на ионной и ковалентной связи TM-nnH , ионной и ковалентной связи nnnMg-nnH и ионной связи TM-nnnMg . Все эти пять связи контролируют $\Delta H(\text{Mg, TM})_{\text{Diff}}$, определяемую как разность энтальпии образования гидрида между ΔH для MgH_2 и ΔH для системы Mg-TM-H , но относительный вклад этих пяти связей в $\Delta H(\text{Mg, TM})_{\text{Diff}}$ может различаться в разных системах Mg-TM-H . Первопринципное исследование, проведенное Abdellaoui и др. [1] на Mg_6H_{12} , $\text{Mg}_5\text{LiH}_{12}$ и $\text{Mg}_4\text{BLiH}_{12}$, показало зависимость стабильности и температуры десорбции гидридных систем от количества заряда, полученного водородом, так что когда заряд, полученный атомом водорода, уменьшается, стабильность и температура десорбции снижаются, однако результаты, представленные в таблице 2, не предполагают такой же зависимости. Khatabi и др. [163] наблюдали в DOS $\text{Mg}_{15}\text{TMH}_{32}$ ($\text{TM} = \text{Sc, Ti, V, Cr, Y, Zr, Nb, Mo}$), что ТМ создает только связь с атомами Mg в результате гибридизации s и d орбиталей Mg и ТМ соответственно (рисунок 14) и отметили, что по мере увеличения разницы электроотрицательностей ТМ и Mg стабильность системы $\text{Mg}_{15}\text{TMH}_{32}$ снижалась для ТМ в том же строке периодической таблицы элементов. Авторы [163] объяснили такой эффект тем, что увеличение прочности связи Mg-TM позволяет ослабить связь Mg-H и тем самым приводит к снижению стабильности системы, что показывает основной вклад взаимодействия TM-Mg (ковалентное и ионный, в том числе взаимодействия TM-nnnMg) в значение $\Delta H(\text{Mg, TM})_{\text{Diff}}$. В отличие от результатов исследования Khatabi и др. [163], на основе первопринципного исследования Sun и др. [164] электронные структуры MgH_2 , легированного Ni и Y, показывают, что гибридизация примесей с атомами Mg и H вместе ослабляет взаимодействие Mg-H . При расчете $\Delta H(\text{Mg, TM})_{\text{Diff}}$ для кластеров MgH_2 и Mg(TM)H_2 Chen и др. [162] рассматривали только вклады ковалентных и ионных взаимодействий TM-nnH и вклады ковалентных взаимодействий nnnMg-nnH и nnnMg-nnnH . Причина, по которой не учитывался вклад ионного взаимодействия nnnMg-nnH , была приписана Chen и др. [162]

маленькому изменению ионности Mg и H с изменением ТМ. Однако для оценки взаимодействия атомов помимо ионности расстояние между атомами также является важным параметром. Например, исследования ТФП показали, что расстояние между Mg и H больше, чем между Ti и H в упорядоченном $\text{Mg}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{H}_2$ [165], что согласуется с теоретическим исследованием природы связи $\text{Mg}_7\text{TMH}_{16}$ ($\text{TM} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Y}, \text{Zr}, \text{Nb}$), которое показало более сильную ковалентную связь между ТМ и H , чем между Mg и H [166]. На самом деле длина связи Mg-H широко используется для выражения прочности связи Mg-H .

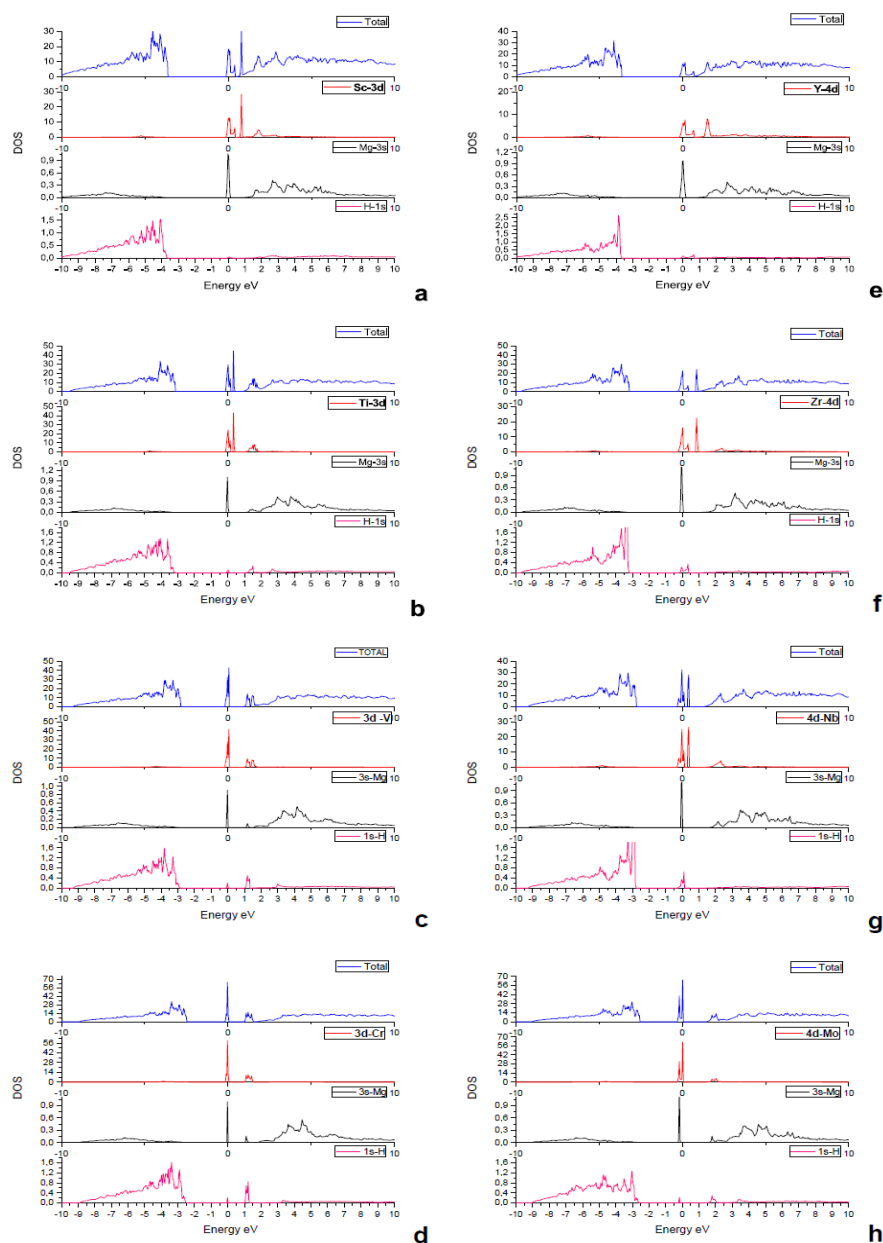


Рисунок 14 – Полная и парциальная плотности состояний систем а) $\text{Mg}_{15}\text{ScH}_{32}$, б) $\text{Mg}_{15}\text{TiH}_{32}$, в) $\text{Mg}_{15}\text{VH}_{32}$, г) $\text{Mg}_{15}\text{CrH}_{32}$, д) $\text{Mg}_{15}\text{YH}_{32}$, е) $\text{Mg}_{15}\text{ZrH}_{32}$, ж) $\text{Mg}_{15}\text{NbH}_{32}$, з) $\text{Mg}_{15}\text{MoH}_{32}$ [163].

Таблица 2 – Плотность заряда элементов и теплота образования гидридов на основе Mg
Mg₁₅TMH₃₂ [163]

Системы	MgH ₂	Mg ₁₅ ScH ₃₂	Mg ₁₅ TiH ₃₂	Mg ₁₅ VH ₃₂	Mg ₁₅ CrH ₃₂
Заряды	Mg 1.509+	Mg 1.436+	Mg 1.419+	Mg 1.416+	Mg 1.438+
		Sc 1.712+	Ti 1.622+	V 1.521+	Cr 1.365+
	H 0.754–	H 0.746–	H 0.733–	H 0.723–	H 0.703–
Теплота образования [кДж·моль ^{–1} H ₂]	–62.57	–58.63	–51.27	–43.42	–38.79
Системы	MgH ₂	Mg ₁₅ YH ₃₂	Mg ₁₅ ZrH ₃₂	Mg ₁₅ NbH ₃₂	Mg ₁₅ MoH ₃₂
Заряды	Mg 1.509+	Mg 1.402+	Mg 1.362+	Mg 1.359+	Mg 1.368+
		Y 2.039+	Zr 2.001+	Nb 1.856+	Mo 1.682+
	H 0.754–	H 0.738–	H 0.753–	H 0.741–	H 0.735–
Теплота образования [кДж·моль ^{–1} H ₂]	–62.57	–51.07	–47.64	–40.96	–35.96

Кроме переходных металлов теоретические исследования системы на основе гидрида магния и других примесей, таких как углеродные материалы и алюминий, также были проведены, просто не так систематически, как для переходных металлов. Первопринципные расчеты Zhang и др. [167] показали, что причиной улучшения свойств по десорбции водорода из MgH₂, легированного углеродным материалом, является то, что легирование углеродным материалом снижает энергию диссоциации атомов H из матрицы MgH₂, ослабив прочность связи Mg–H. Первопринципные расчеты показали, что по сравнению с MgH₂ теплота образования Mg₈Al₂H₂₀ снизилась с –75,99 кДж·моль^{–1} H₂ до –28,36 кДж·моль^{–1} H₂ [168]. Хотя по сравнению с переходными металлами легкие металлы не вызывают серьезной потери водородоемкости, следует отметить, что растворимость H в твердом Al чрезвычайно низка с атомными долями H/Al в диапазоне от 10^{–6} до 10^{–8} [169]. ТФП расчеты [170] показали, что энергия образования межузельного водорода значительно ниже в ГПУ Mg, чем в ГЦК Al, из чего следует, что концентрация межузельного водорода в Mg более чем на девять порядков выше, чем в Al при комнатной температуре.

Глава 2. Приборы и методы исследования

2.1 Методы теоретического расчета

В области исследований материаловедения метод ТФП является мощным инструментом для исследования свойств молекул и твердых тел, и водородосорбционных систем в частности. ТФП обычно относят к первопринципным от латинского *ab initio*. Его применение позволяет не только получить фундаментальное представление об свойствах водородосорбционных систем, таких как электронная структура, характеристика связывания, энергия связи, энтальпия образования и энтальпия десорбции, но и выработать рекомендации по поиску новых материалов для хранения водорода.

2.1.1 Основные замечания

Для определения основного состояния системы необходимо решить уравнение Шредингера:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (5)$$

где E есть энергия основного состояния электронной системы при фиксированной геометрии ядер, которая соответствует наименьшему собственному значению Гамильтониана $\hat{H}$; Ψ – соответствующая волновая функция электронной системы. Для многоэлектронной системы уравнение Шредингера может быть записано в более полной форме:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N_e} V(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j<i}^{N_e} U_e(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \Psi = E\Psi \quad (6)$$

здесь три элемента в квадратных скобках представляют собой сумму кинетической энергии всех электронов, сумму энергии кулоновского взаимодействия между электронами и ядрами и сумму энергии всех электрон-электронных взаимодействий соответственно. Стоит отметить, что электрон-электронные взаимодействия должны включать в себя классические кулоновские и неклассические обменные и корреляционные электрон-электронные взаимодействия. Ψ является функцией пространственных координат каждого электрона из N_e электронов, т.е. $\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e})$. В практике интересующая нас физическая величина на самом деле является значением вероятности, когда N_e электронов находятся в определенном наборе координат $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}$. Физическая величина, тесно связанная с этим значением вероятности, является электронной плотностью $n(\mathbf{r})$ в определенном месте в пространстве, которая может быть записана через одноэлектронные волновые функции:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^{N_e} \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) \quad (7)$$

В этом выражении суммирование проводится по всем одноэлектронным волновым функциям. Каждое слагаемое представляет собой значение вероятности нахождения каждого электрона в координате $\mathbf{r}$.

2.1.2 От волновой функции к электронной плотности

Как уже отмечалось выше электронная плотность $n(\mathbf{r})$ является всего лишь функцией трех координат, но содержит много информации о полной волновой функции многоэлектронной системы $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e})$, которая является функцией $3N_e$ координат. ТФП основана на двух основных математических теоремах, доказанных Kohn и Hohenberg, и на наборе уравнений, выведенных Kohn и Sham в середине 1960-х годов. Первая Hohenberg-Kohn теорема: энергия основного состояния, полученная из уравнения Шредингера, является единственной функцией электронной плотности. Это теорема показывает, что существует взаимно однозначное соответствие между волновой функцией основного состояния и электронной плотностью основного состояния. С точки зрения функционалов результаты первая Hohenberg-Kohn теорема может быть переформулирована следующим образом: энергия основного состояния может быть записана как $E[n(\mathbf{r})]$. Это означает, что уравнение Шредингера может быть решено путем нахождения функции электронной плотности с тремя пространственными переменными вместо применения полной волновой функции $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e})$ с $3N_e$ переменными. Однако, хотя первая Hohenberg-Kohn теорема строго доказывает, что существует функционал электронной плотности, который можно использовать для решения уравнения Шредингера, она не дает конкретной формы этого функционала. Вторая Hohenberg-Kohn теорема дает важную характеристику этого функционала: электронная плотность, которая минимизирует общий функционал, является истинной электронной плотностью, соответствующей полному решению уравнения Шредингера. Если конкретная форма этого функционала известна, то электронную плотность можно регулировать непрерывно, пока энергия, определяемая функционалом, не будет минимизирована. Энергия основного состояния, описываемая теоремой Hohenberg-Kohn, может быть записан как функционал электронной плотности $n(\mathbf{r})$ следующим образом [171]:

$$E[n(\mathbf{r})] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^{N_e} \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d^3r + \int V(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3r + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (8)$$

Первое слагаемое в выражении (8) представляет сумму кинетической энергии всех электронов, второе слагаемое представляет взаимодействие электрона со всеми ядрами, третье – кулоновское взаимодействие между электронами, а последнее, так называемое

обменно-корреляционное, содержит все остальные электрон-электронные взаимодействия. Из выражения (8) видно, что для получения минимизированного функционала энергии необходимо получить правильную форму электронной плотности $n(\mathbf{r})$. Эта проблема была решена Kohn и Sham [171]. Они свидетельствовали, что получение правильной формы электронной плотности $n(\mathbf{r})$ может осуществляться путем решения системы одноэлектронных уравнений Kohn-Sham [171]:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (9)$$

здесь ε_i представляет одноэлектронное собственное значение энергии. В левой части уравнения Kohn-Sham есть три члена потенциальной энергии $V(\mathbf{r})$, $V_H(\mathbf{r})$ и $V_{xc}(\mathbf{r})$. Среди них $V(\mathbf{r})$ также входит в выражениях (6) и (8). $V_H(\mathbf{r})$ называется Hartree потенциалом [171]:

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' \quad (10)$$

Эта потенциальная энергия описывает кулоновское взаимодействие между одним электроном, рассматриваемым в уравнении Kohn-Sham, и полной электронной плотностью, генерируемой всеми электронами в задаче.

Кажется, что ситуация попал в петлю при использовании уравнения Kohn-Sham для определения электронной плотности $n(\mathbf{r})$: чтобы решить уравнение Kohn-Sham, необходимо определить потенциальную энергию Hartree, а для получения потенциальной энергии Hartree необходимо знать электронную плотность $n(\mathbf{r})$, чтобы найти электронную плотность $n(\mathbf{r})$, необходимо узнать все одноэлектронные волновые функции, чтобы узнать эти волновые функции, необходимо решить системы одноэлектронных уравнений Kohn-Sham. Эта проблема обычно решается итерационным алгоритмом, процесс которого кратко описывается следующим образом: (1) Дать начальную ориентировочную электронную плотность $n(\mathbf{r})$; (2) Решить уравнение Kohn-Sham, определяемое ориентировочной электронной плотностью, и получить систему одноэлектронных волновых функций $\psi_i(\mathbf{r})$; (3) Рассчитать электронную плотность $n_{KS}(\mathbf{r})$, определяемую системой одноэлектронных волновых функций из этапа (2):

$$n_{KS}(\mathbf{r}) = \sum_i^{N_e} \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) \quad (11)$$

(4) Сравните $n_{KS}(\mathbf{r})$ с ориентировочной электронной плотностью $n(\mathbf{r})$. Если две электронной плотности одинаковы, то это электронная плотность основного состояния, и ее можно использовать для расчета полной энергии. Если две электронной плотности разные, надо скорректировать ориентировочную плотность каким-либо образом, а затем с этапа (2) начать заново. Это называется самосогласованным (Self-Consistent) процессом решения.

2.1.3 Обменно-корреляционный функционал

Последнее слагаемое в выражении (9) есть вариация функционала E_{xc} по $n(\mathbf{r})$ [171]:

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (12)$$

Однако для построения обменно-корреляционного функционала используют ряд приближений, потому что его точное выражение остается неизвестным. В рамках простейшего приближения локальной плотности (*local density approximation* – LDA) обменно-корреляционная энергия получена с рассматриванием неоднородной системы как однородной (как электронный газ). Более корректным является приближение обобщенного градиента (*generalized gradient approximation* – GGA), в рамках которого для описания обменно-корреляционной энергии используются не только электронная плотность, но и ее градиент.

2.1.4 Энергия обрезания (Energy Cutoffs) и псевдопотенциал

Согласно теореме Блоха, одноэлектронная волновая функция в периодическом потенциальном поле представляет собой амплитудно-модулированную плоскую волну, которая имеет следующий вид:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \mathbf{k} = \frac{h_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{h_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{h_3}{N_3} \mathbf{b}_3, \mathbf{k} \in 1BZ \quad (13)$$

где h_1, h_2, h_3 являются целыми числами, $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ являются базовыми векторами трансляции обратной решетки, N_1, N_2, N_3 являются количеством примитивной ячейки по направлениям $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ соответственно, $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ являются базовыми векторами трансляции кристаллической решетки, $N_1 \times N_2 \times N_3$ равняется количеству всех примитивных ячеек, включаемых в целом кристалле. BZ представляет зону Бриллюэна. $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ имеют ту же периодичность, что и элементарная ячейка в пространстве, и может быть расширен серией специальных плоских волновых функций как:

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}), \mathbf{G} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3 \quad (14)$$

где $\mathbf{G}$ представляет векторы трансляции обратной решетки, заполняющие все обратное пространство, m_1, m_2, m_3 являются целыми числами. Объединяя уравнения (13) и (14), мы получаем:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] \quad (15)$$

Согласно выражению (15), даже на одной точке в $\mathbf{k}$ -пространстве, необходимо складывать значения бесконечных $\mathbf{G}$, что является очень ресурсоемким. Стоит отметить, что

кинетическая энергия, содержащаяся в решении уравнения Шредингера, заданного уравнением (15), равна:

$$E_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \quad (16)$$

В связи с тем, что результат ТФП вычислений будет сходиться по мере увеличения количества плоских волн, указанная бесконечная сумма в выражении (15) обычно усекается, чтобы включить только ту часть, кинетическая энергия которой ниже определенного значения:

$$E_{\text{cut}} = \frac{\hbar^2}{2m} G_{\text{cut}}^2 \quad (17)$$

Тогда выражении (15) сокращается как:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{|\mathbf{k}+\mathbf{G}| < G_{\text{cut}}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] \quad (18)$$

Для разных значений $\mathbf{k}$ количество членов, содержащихся в выражении (18), разное.

Электронные состояния атомов кристалла разделяются на два типа: электроны внешней оболочки (электроны валентной зоны и электроны зоны проводимости) и остовные электроны. Следует отметить, что электроны внешней оболочки, а не остовные электроны, имеют особое значения для определения химических связей, а также других свойств материала. При этом делается допущение, что остовные состояния локализованы и практически не участвуют в формировании химических связей. Это называется приближением замороженного ядра (*frozen core approximation*). Расчеты, в которых не используется это приближение, называются полноразмерными расчетами (all-electron calculations). Однако для описания волновых функций электронов внешней оболочки все еще необходимо большое количество плоских волн (большой E_{cut}) для решения уравнений Kohn-Sham (9) с большими затратами компьютерных ресурсов, потому что волновая функция валентных электронов в твердом теле является гладкой функцией за пределами остовой области, а в остовой области испытывают сильную осцилляцию (рисунок 15), чтобы быть ортогональной с волновой функцией остовных электронов. Эта проблема может быть решена путем использования псевдопотенциала V_{ps} :

$$V_{\text{ps}} = V_{\text{p}} + \sum_{\text{oc}} (E_{\mathbf{k}} - E_{\text{oc}}) |\psi_{\text{oc}}\rangle \langle \psi_{\text{oc}}| \quad (19)$$

где V_{p} – реальный потенциал, действующий на электроны внешней оболочки; $E_{\mathbf{k}}$ – собственное значение энергии, которому соответствует Борховская волновая функция электронов внешней оболочки при реальном потенциале; E_{oc} – зоны энергии остовных электронов, oc представляет квантовое число волновой функции остовных электронов; ψ_{oc} – волновая функция остовных электронов. Выражение (19) дает более гладкий потенциал

чем реальный потенциал, что приводит к более гладкой волновой функции под псевдопотенциалом, чем Болховская волновая функция под реальным потенциалом (рисунок 15). К тому же, волновая функция под псевдопотенциалом и Болховская волновая функция под реальным потенциалом имеют одинаковые собственные значения энергии:

$$(T_e + V_{\text{пс}})|\psi_{\text{пс}}\rangle = E_k|\psi_{\text{пс}}\rangle \quad (20)$$

где T_e – кинетическая энергия электронов внешней оболочки; $|\psi_{\text{пс}}\rangle$ – волновая функция электронов внешней оболочки под псевдопотенциалом. В связи с этим, использование подходящего псевдопотенциала позволяет получить почти реальный энергетический спектр, сокращая необходимый набор базисных функций и время расчета.

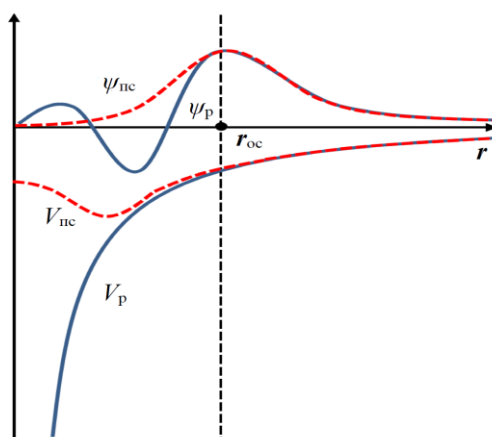


Рисунок 15 – Схематическое изображение метода псевдопотенциала: при замене реального потенциала V_p (сплошная линия) на псевдопотенциал $V_{\text{пс}}$ (пунктирная линия) волновая функция ψ_p (сплошная линия), испытывающая сильные осцилляции вблизи ядра ($r < r_{\text{ос}}$), превращается в гладкую функцию $\psi_{\text{пс}}$ (пунктирная линия). Вертикальная пунктирная линия показывает радиус обрезания $r_{\text{ос}}$ [60].

2.1.5 *Ab Initio* расчет

Самосогласованные расчеты полной энергии чистого магния, чистого алюминия и систем магний–водород (Mg–H), алюминий–водорода (Al–H) и магний–алюминий–водород (Mg–Al–H) проводились в рамках теории функционала электронной плотности с использованием оптимизированного нормосохраняющего (norm-conserving) метода псевдопотенциала Vanderbilt [172], реализованного в коде ABINIT [173,174]. Обменно-корреляционные эффекты учитывались с использованием обобщенного градиентного приближения в форме Пердью–Бурке–Эрнцерхофа (PBE) [175].

В самосогласованных расчетах полной энергии ГПУ $\text{Mg}_{16-x}\text{Al}_x\text{H}_y$ ($x = 0, 1, 2, 3$ и $y = 0, 1, 2$) суперячейки набор k -точек зоны Бриллюэна, использованный для расчета собственных значений гамильтониана на каждой итерации самосогласования, составлял $5 \times 5 \times 3$. В случае ГЦК-Al₁₆H_x ($x = 0, 1, 2$) суперячейки набор k -точек зоны Бриллюэна составлял $6 \times 12 \times 6$. В

случае ГЦК $\text{Mg}_{16-x}\text{Al}_x\text{H}_y$ суперячейки ($x = 0, 1, y = 4, 8, 12, 16, 20, 24$) набор k -точек зоны Бриллюэна составлял $4 \times 8 \times 4$. В случае ОЦК $\text{Mg}_{16-x}\text{Al}_x\text{H}_y$ суперячейки ($x = 0, 1, y = 4, 8, 12, 16, 20, 24$) набор k -точек зоны Бриллюэна составлял $6 \times 6 \times 6$. В случае ОЦТ (объемноцентрированная тетрагональная) $\text{Mg}_{16-x}\text{Al}_x\text{H}_y$ ($x = 0, 1, y = 32, 28, 24, 20, 16$) суперячейки набор k -точек зоны Бриллюэна составлял $5 \times 5 \times 8$.

Энергия обрезания для плосковолнового базиса была установлена равной 816 эВ. Самосогласование электронной плотности считалось достигнутым, когда изменение полной энергии от итерации к итерации не превышало 0.0002 мэВ. Релаксация решетки рассмотренных систем считалась завершенной, когда силы, действующие на каждый атом расчетной ячейки, становились меньше 5 мэВ/Å. Для расчета постоянных решетки структуры ГЦК и ОЦК была проведена только оптимизация объема суперячейки с равномерным расширением трех постоянных решетки. Для расчета постоянных решетки ГПУ и ОЦТ суперячейки была проведена полная оптимизация геометрии ячеек.

Для анализа структурной стабильности рассматриваемых систем были рассчитаны энергии связи алюминия (E_{Al}^b) и водорода (E_{H}^b) в системе Mg-Al-H:

$$E_{\text{H}}^b(\text{в } \text{Mg}_{16-x}\text{Al}_x) = \frac{E_{\text{tot}}(\text{Mg}_{16-x}\text{Al}_x) + \frac{y}{2} E_{\text{tot}}(\text{H}_2) - E_{\text{tot}}(\text{Mg}_{16-x}\text{Al}_x\text{H}_y)}{y} \quad (21)$$

$$x = 0, 1, 2, 3, y = 1, 2, 4, 8, 12, 16, 20, 24, 28, 32$$

$$E_{\text{H}}^b(\text{в Al}) = \frac{E_{\text{tot}}(\text{Al}_{16}) + \frac{y}{2} E_{\text{tot}}(\text{H}_2) - E_{\text{tot}}(\text{Al}_{16}\text{H}_y)}{y}, y = 1, 2 \quad (22)$$

$$E_{\text{Al}}^b = \frac{E_{\text{tot}}(\text{Mg}_{16}\text{H}_y) + \frac{x}{16} E_{\text{tot}}(\text{Al}_{16}) - E_{\text{tot}}(\text{Mg}_{16-x}\text{Al}_x\text{H}_y) - \frac{x}{16} E_{\text{tot}}(\text{Mg}_{16})}{x} \quad (23)$$

$$x = 1, 2, 3, y = 1, 2, 16, 20, 24, 28, 32$$

Где $E_{\text{tot}}(\text{Al}_{16})$ и $E_{\text{tot}}(\text{Mg}_{16})$ – полные энергии чистого алюминия и магния в присутствии 16 атомов алюминия в ГЦК-суперячейке или 16 атомов магния в ГПУ-суперячейке соответственно, эВ;

$E_{\text{tot}}(\text{H}_2)$ – полная энергия молекулы водорода, эВ;

$E_{\text{tot}}(\text{Al}_{16}\text{H}_y)$ и $E_{\text{tot}}(\text{Mg}_{16}\text{H}_y)$ – полные энергии системы Al–H с ГЦК структурой и систем Mg–H с ГПУ или ОЦТ структурой, эВ;

$E_{\text{tot}}(\text{Mg}_{16-x}\text{Al}_x)$ – полные энергии суперячейки ГПУ-Mg-Al твердого раствора, эВ;

$E_{\text{tot}}(\text{Mg}_{16-x}\text{Al}_x\text{H}_y)$ – полные энергии системы Mg-Al-H с ГПУ, ГЦК, ОЦК и ОЦТ структурой, эВ

Для анализа влияния атомов H и Al на постоянные решетки системы Mg–Al–H с ГПУ структурой рассчитаны средние постоянные решетки:

$$\bar{a} = \frac{\sum_{N_k} a + \sum_{N_k} b}{2N_k} \quad (24)$$

$$\bar{c} = \frac{\sum_{N_k} c}{N_k} \quad (25)$$

где, a , b , c – расчетные постоянные решетки системы Mg–Al–H с ГПУ структурой при определенной расчетной конфигурации;

N_k – количество расчетных конфигураций для определенной системы Mg–Al–H с ГПУ структурой.

2.2 Методы формирования систем Mg и Mg-Al

2.2.1 Установка и метод осаждения

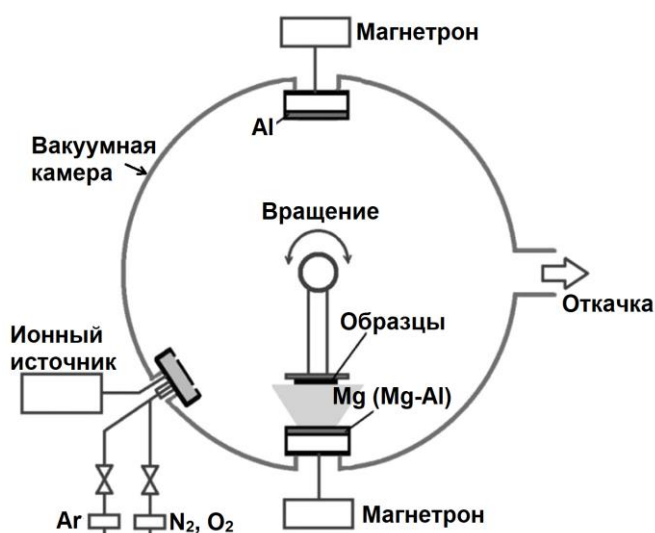
Для осуществления осаждения пленок на основе магния и алюминия использовалась установка «Радуга-Спектр» (рисунок 16а) отделения экспериментальной физики Томского политехнического университета. Внешний вид и упрощенная схема вакуумной камеры представлены на рисунке 16 б,в. Подробные технические характеристики установки приведены в таблице 3.



а



б



в

Рисунок 16 – а) Схема установки «Радуга-Спектр» и ее состава; б) Внешний вид и в) упрощенная схема вакуумной камеры установки «Радуга-Спектр».

Таблица 3 – Технические характеристики установки

Наименование основных параметров		Значение
Размеры рабочей камеры:	Диаметр	600 мм
	Высота	600 мм
Предельное остаточное давление в камере:		6×10^{-4} Па
Источник ионов для очистки поверхности:	Сорт ионов	ионы газов (H_2 , Ar, N)
	Скорость травления	до 20 нм/мин
	Ускоряющее напряжение	до 3,5 кВ
	Размер ионного пучка	100 мм
Магнетронный генератор плазмы:	Диаметр мишени	90 ÷ 100 мм
	Напряжение разряда	до 0,8 кВ
	Мощность разряда	до 3 кВт
Генератор газовой плазмы:	Сорт ионов газов	T, D, H_2 , O, N, Ar
	Рабочее давление	не более $6,5 \times 10^{-1}$ Па
	Ток разряда	до $3,0 \pm 0,1$ А
	Напряжение разряда	$(0,4 \div 1,5) \pm 0,1$ кВ

Наименование основных параметров		Значение
Генератор газовой плазмы:	Диаметр выходной апертуры	45 ± 15 мм
	Частота генерации разряда	не более 40 кГц
	Длительность импульсов разряда	$12,5 \pm 0,3$ мкс
	Площадь обрабатываемой поверхности	не более 50×50 мм ²
Вакуумно-дуговой испаритель с плазменным фильтром:	Ток разряда	$40 \div 250$ А
	Напряжение холостого хода	70 В
	Диаметр плазменного потока	200 мм
	Потребляемая мощность	до 4,5 кВт

Осаждение пленок осуществлялось методом магнетронного распыления (физический метод осаждения из паровой фазы). Принцип метода заключается в конденсации на подложку (изделие) материала пленки из плазмы магнетронного (аномального тлеющего) разряда, генерируемого в скрещенных магнитном и электрическом полях [176]. В качестве катодов для магнетронных систем использовались мишени из чистого магния марки МГ90, сплава Mg-10%Al и чистого алюминия марки А99 (99,99 %).

2.2.2 Подготовка пленок на основе магния и алюминия

В качестве подложек использовались образцы из нержавеющей стали 12Х18Н10Т размером $20 \times 20 \times 1$ мм в количестве 50 штук.

Подготовка образцов включала следующие этапы:

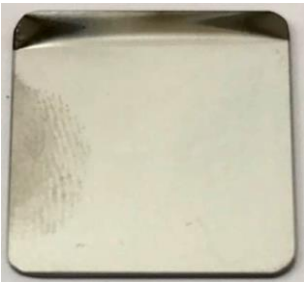
- 1) шлифовка и полировка образцов с использованием карбидокремниевой шлифовальной бумаги с маркировками по ISO от 160 до 4000;
- 2) промывка в ультразвуковой ванне с ацетоном в течение 20 минут;
- 3) дополнительная промывка в ацетоне непосредственно перед помещением образцов в камеру установки «Радуга-спектр» для проведения ионно-плазменного напыления пленок.
- 4) Ионная очистка поверхности непосредственно в вакуумной камере установки «Радуга спектр» с использованием низкоэнергетического источника ионов Ag^+ с энергией 2 кэВ в течение 20 минут.

Пленки из чистого Mg и сплава Mg-10%Al формировались в неподвижном режиме с использованием магнетрона с источником постоянного тока. Осаждение каждого слоя осуществлялось в неподвижном режиме (без вращения подложкодержателя). Для

обеспечения требуемой толщины каждого из типов пленок проводился подбор как оптимальных режимов распыления с целью получения стабильного разряда на мишени, так и подбор необходимой длительности процесса осаждения пленки. Режимы магнетронного напыления пленок, их внешний вид и толщина приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Параметры осаждения, толщина и внешний вид серии полученных пленок

Тип пленки	Параметры осаждения и их значения		Толщина пленки, мкм	Типичный вид образцов
Mg (однослойное), 15 образцов (серия RM)	Напряжение разряда U	450 ÷ 460 В	10,1 ± 0,6	
	Ток разряда I	2,15 ÷ 2,2 А		
	Мощность	1 кВт (стабилизация разряда по мощности)		
	Давление P (Ar)	0,12 Па		
	Напряжение смещения $U_{см}$	–600 В (1 мин)		
	Время осаждения t	15 мин.		
Mg-10%Al (однослойное), 15 образцов (серия RA)	Напряжение разряда U	520 ÷ 528 В	9,3 ± 0,9	
	Ток разряда I	2,26 ÷ 2,3 А		
	Мощность	1,5 кВт		
	Давление P (Ar)	0,21 Па		
	Напряжение смещения $U_{см}$	–600 В (1 мин)		

Тип пленки	Параметры осаждения и их значения		Толщина пленки, мкм	Типичный вид образцов
Mg-10%Al (однослойное), 15 образцов (серия RA)	Время осаждения t	17,5 мин.		
Mg/Al (многослойное, 10 слоев), 15 образцов (серия RL)	Общее время осаждения t	35 мин	10,3 ± 0,1	
	Магнетрон (Al):			
	Напряжение разряда U	520 ÷ 529 В		
	Ток разряда I	3,87 ÷ 3,92 А		
	Мощность	1,5 кВт (стабилизация разряда по мощности)		
	Давление P (Ar)	0,12 Па		
	Магнетрон (Mg):			
	Напряжение разряда	460 ÷ 465 В		
	Ток разряда I	2,14 ÷ 2,18 А		
	Мощность	1 кВт (стабилизация разряда по мощности)		

Тип пленки	Параметры осаждения и их значения		Толщина пленки, мкм	Типичный вид образцов
Mg/Al (многослойное, 10 слоев), 15 образцов (серия RL)	Давление P (Ar)	0,12 Па		

2.3 Экспериментальные методы исследования взаимодействия водорода с системой Mg и Mg-Al

2.3.1 Анализ микроструктуры и толщины полученных пленок на основе магния и алюминия

Для анализа микроструктуры и толщины полученных пленок проводилась сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) с использованием микроскопа Hitachi TM–2800. Дополнительно на каждом образце проводилось измерение толщины пленки с использованием контактного профилометра Hommel Tester T1000.

2.3.2 Исследование структурно-фазового состояния пленок на дифрактометре XRD 7000S

Оценка фазового состава и структуры пленок на основе магния и алюминия в исходном состоянии осуществлялись методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Shimadzu XRD 7000S, оснащенным высокоскоростным широкоугольным детектором OneSight. Дифракционные картины регистрировались при следующих параметрах: диапазон углов по 2θ – $(30-80)^\circ$; скорость сканирования $-10^\circ/\text{мин}$; шаг сканирования – $0,0143^\circ$; время экспозиции в точке – 21,49 секунд; напряжение – 40 кВ; сила тока – 30 мА. Анализ дифрактограмм и идентификация фаз проводились с использованием базы данных PDF 4+ 2020 и программы PowderCell 2.4.

2.3.3 Определение содержания водорода на анализаторе RHEN602

Определение содержания водорода в пленках на основе магния и алюминия осуществлялось методом нагрева или плавления в автономной электродной печи в среде инертного газа с использованием анализатора водорода RHEN 602 (рисунок 17) фирмы LECO.



Рисунок 17 – Анализатор водорода RHEN602

Измерение водорода осуществляется по регистрации изменения теплопроводности газа-носителя в термокондуктометрической (ТК) ячейке. Блок-схема RHEN602 приведена на рисунке 18. Анализ начинается после того как пустой графитовый тигель помещается на нижний электрод с последующим нажатием кнопки загрузчика. Электроды закрываются, и путем прохождения тока через тигель разогревается тигель до высокой температуры для высвобождения атмосферных газов, находящихся в графите, с целью очистки тигля. Эта процедура называется дегазированием. Далее образец вносится из загрузочного устройства в тигель с последующим вновь прохождением высокого тока через тигель, что приводит к разогреванию тигля и образца и, следовательно, высвобождению газов из образца. С целью предотвращения дальнейшего дегазирования тигля во время анализа, подается ток, сила которого ниже тока дегазирования.

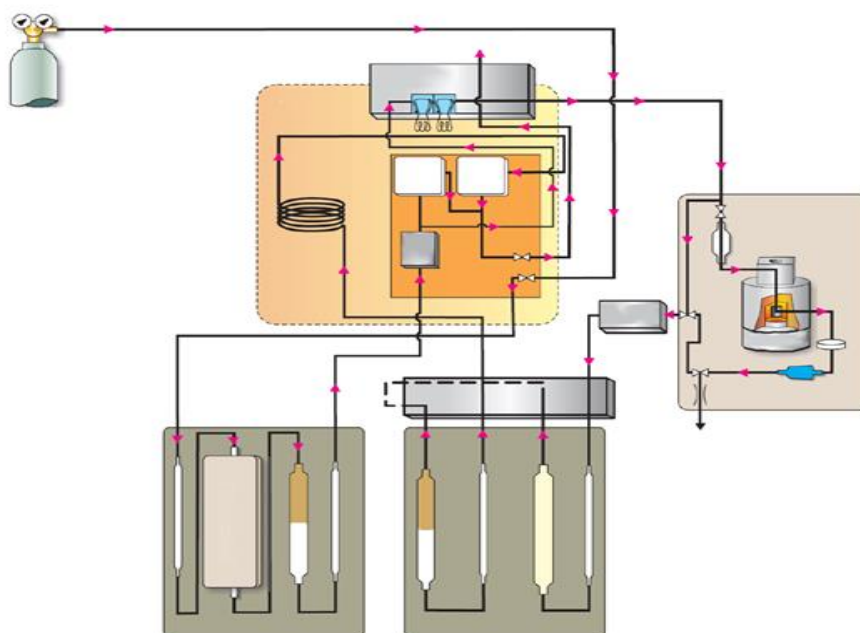


Рисунок 18 – Блок-схема анализатора RHEN602

Очистка газ-носителя осуществляется начальным прохождением газ-носителя из газового баллона через нагретую медь для удаления кислорода с последующим прохождением через реагенты Lecosorb и Ангидрон для удаления CO_2 и влаги, соответственно. Этот процесс подготавливает транспортирующий газ перед тем как он пройдет через опорную часть ТК ячейки и попадет в печь.

По мере нагревания образца, водород выделяется в транспортирующий газовый поток и проходит через участок измерения потока системы. Газ образца из печи проходит через контроллер потока массы и через реагент Schutze, который преобразовывает CO в CO_2 . Потом газ образца проходит через реагенты Lecosorb и Ангидрон, которые удаляют CO_2 и влагу. Остающийся газ передается на колонну молекулярного фильтра, которая разделяет компоненты газа, в зависимости от размера молекулы. Затем газ образца проходит через измерительную часть ТК ячейки, где измеряется содержание водорода.

Термокондуктометрическая ячейка состоит из двух согласованных нитей, находящихся в постоянном потоке газа. На эталонную нить воздействует только газ-носитель (чаще всего аргон), а на измерительную нить – проба газа, смешанная с газом-носителем.

Выходной сигнал ТК ячейки равен нулю, когда обе нити накаливания находятся в идентичной среде газа-носителя. Ток, проходящий через нить, вызывает накал нити, поддерживающий температуру, выше температуры окружающей среды. Термокондуктометрическая ячейка помещена в печь, поддерживающая температуру в $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, что исключает влияние колебаний температуры в помещении.

При попадании водорода в ячейку происходит повышение температуры измерительной нити, поскольку водород имеет более высокую теплопроводность, чем аргон. Это приводит к тому, что ток, проходящий через измерительную нить, изменяется, создавая выходной сигнал. Величина выходного сигнала зависит от концентрации поступающего в ячейку водорода.

Выходной сигнал ТК ячейки подается на предусилитель. Затем усиленный сигнал подается на аналого-цифровой преобразователь. После чего выходной сигнал обрабатывается с помощью персонального компьютера и отображается в качестве результата измерения водорода (масс. %, м.д.).

2.3.4 Исследование распределения водорода по глубине при помощи спектрометра плазмы тлеющего разряда Profiler 2

Исследование распределения водорода в пленках осуществлялось методом оптической эмиссионной спектроскопии высокочастотного тлеющего разряда на спектрометре GD-Profiler 2, оснащенном высокочастотным импульсным генератором переменным током. Распределение химических элементов по глубине исследовалось в

импульсном режиме при следующих параметрах распыления: мощность 60 Вт, давление 650 Па, частота 10 кГц, коэффициент заполнения 50%. Распыление проводилось на аноде диаметром 4 мм, рабочим газом плазмы является аргон.

2.3.5 Получение спектров термодесорбции водорода на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller с квадрупольным масс-спектрометром RGA100 и системой индукционного нагрева EASYHEAT

Получение спектров термодесорбции водорода из пленок на основе магния и алюминия осуществлялось на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller с квадрупольным масс-спектрометром RGA100. Спектры термодесорбции водорода регистрировались в диапазоне температур $(20 \div 900)^\circ\text{C}$, скорость нагрева составляла $6^\circ\text{C}/\text{мин}$.

2.3.6 Наводороживание пленок на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller и определение зависимости скорости сорбции водорода и максимальной емкости по водороду от температуры в диапазоне $100 \div 550^\circ\text{C}$

Наводороживание пленок на основе магния и алюминия осуществлялось из среды водорода на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller. Образцы помещались в реакционную камеру, камера вакуумировалась и нагревалась до заданной температуры со скоростью $6^\circ\text{C}/\text{мин}$. Температура наводороживания варьировалась от 300 до 550°C с шагом в 50°C . После нагрева в камеру с образцом напускался водород, давление водорода в камере составляло 2 атмосферы и поддерживалось постоянным. Наводороживание осуществлялось до достижения равновесной концентрации водорода в образце. После завершения наводороживания камера вакуумировалась и медленно охлаждалась со скоростью $2^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Глава 3. Теоретические и экспериментальные исследования влияния Al-примеси на твердый раствор Mg-H

3.1 Теоретические исследования твердого раствора водорода в системе Mg и Mg-Al

Модель твердого раствора ГПУ-Mg_{16-x}Al_xH_y была построена с Al в позиции замещения (S-позиция) и водородом в Т- или О-позициях суперячейки, состоящей из 2×2×2 элементарной ячейки ГПУ-Mg. Модель твердого раствора ГЦК-Al₁₆H_x была построена с водородом в Т- или О-позициях суперячейки, состоящей из 2×1×2 элементарной ячейки ГЦК-Al. Для более удобного обсуждения результатов Т- и О-позиции на рисунке 19 были продемонстрированы.

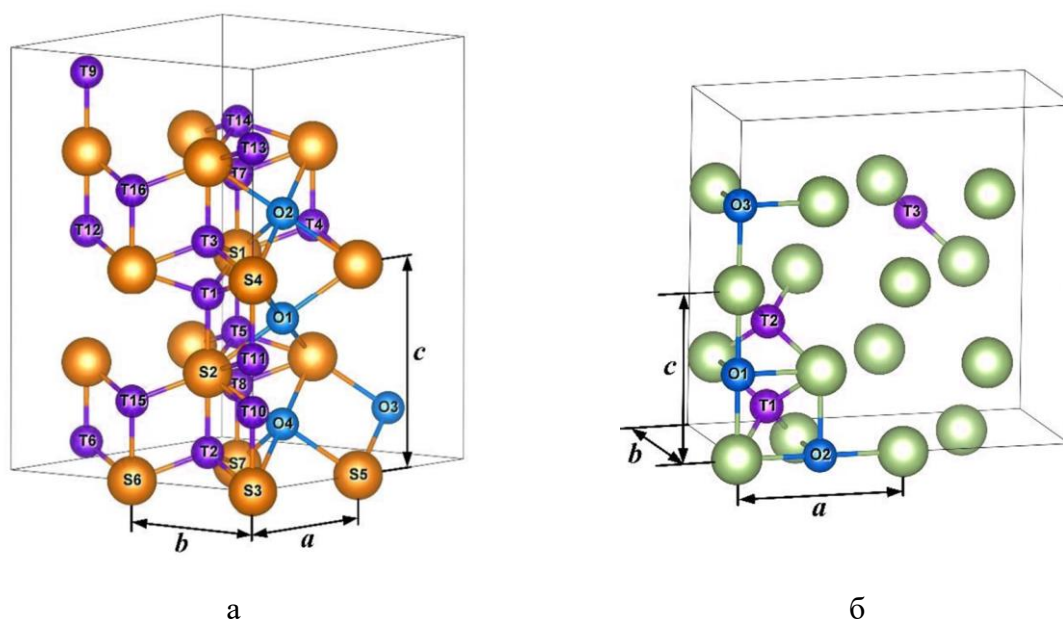


Рисунок 19 – а) Рассматриваемые S-позиции для атомов Al и рассматриваемые Т- и О-позиции для атомов Н в суперячейке ГПУ-Mg₁₆; б) рассматриваемые Т- и О-позиции для атомов Н в суперячейке ГЦК-Al₁₆. Атомы магния обозначены оранжевым цветом, атомы алюминия – зеленым, Т-позиции – фиолетовым, О-позиции – голубым.

Прежде чем исследовать влияние твердый раствор водорода в системе Mg и Mg-Al необходимо выполнить расчёт кристаллические структуры чистого магния и алюминия. Была проведена оптимизация геометрии молекулы H₂ и объемных структур ГПУ-Mg и ГЦК-Al. Значение полной энергии молекулы H₂ было рассчитано равным –31,729 эВ, что очень близко к значению –31,565 эВ, полученному с использованием von Barth–Hedin обменно-корреляционного потенциала [177]. Постоянные решетки, рассчитанные для чистых Mg и Al (таблица 5), хорошо согласуются с результатами экспериментальных исследований [178,179] и других теоретических исследований [179-181]. Таким образом, выбранные параметры расчета и модель могут обеспечить надежное точное описание твердых растворов Al-H, Mg-H, Mg-Al и Mg-Al-H.

Таблица 5 – Постоянные решетки ГЦК-Al and ГПУ-Mg

Элементы	Постоянные решетки, Å		
	Эта работа	Эксперименты	Другие расчеты
Al	$a = 4,04$	$a = 4,05$ [178]	$a = 4,021$ [179] $a = 3,982$ [180]
Mg	$a = 3,186, c = 5,235$	$a = 3,21, c = 5,213$ [179]	$a = 3,19, c = 5,17$ [181] $a = 3,192, c = 5,206$ [179]

В работе [38] сообщено, что сплошной слой Al на Mg в пленочной системе Mg/Al препятствует диффузии водорода к границе раздела Al-Mg при комнатной температуре, в результате чего фаза MgH_2 не образуется. Мы полагаем, что блокирующий эффект сплошного слоя Al возникает не из-за диффузии водорода внутрь слоя Al. Некоторое обоснование этой гипотезы можно найти в том факте, что диффузия водорода в Al (при 300 K) аналогична Mg или несколько улучшена [42]. Как упоминалось в разделе 1.4, концентрация межузельного водорода в Mg более чем на девять порядков выше, чем в Al при комнатной температуре, что возможно рассмотрено как причина блокирующего эффекта сплошного слоя Al. Анализируя расчетные результаты, представленные в таблице 6, мы можем сделать вывод, что по сравнению с твердым раствором Al-H твердый раствор Mg-H образуется легче, потому что энергия связи водорода в $Mg_{16}H$ и $Mg_{16}H_2$ больше, чем в $Al_{16}H$ и $Al_{16}H_2$ соответственно. Различие в энергии связи водорода в твердых растворах Al-H и Mg-H можно объяснить тремя факторами [170]: во-первых, влияние типа решетки (ГЦК в Al по сравнению с ГПУ в Mg); во-вторых, больший равновесный объем в Mg, чем в Al; и в-третьих, разница в количестве валентных электронов (у Mg на один меньше, чем у Al). Учитывая большую энергию связи водорода в $Mg_{16}H$ и $Mg_{16}H_2$, чем в $Al_{16}H$ и $Al_{16}H_2$, можно полагать, что блокирующий эффект сплошного слоя Al в основном обусловлен трудностью образования твердого раствора Al-H, потому что для пленочной системы Mg/Al диффузия атомов водорода через сплошной слой Al на Mg к границе раздела Al-Mg происходит только тогда, когда водород твердо растворен в Al. В результате мы исследовали пленку сплавы Mg-10%Al.

Таблица 6 – Энергия связи Al_{16}H_y и Mg_{16}H_y . E_{calc}^f является расчетной энергией образования из предыдущих теоретических исследований для сравнения

Система	Постоянные решетки, Å			Позиции Н атома	Энергия связи E_H^b , эВ/Н атом	Другие расчетной энергией образования, эВ/Н атом
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>			
Mg_{16}H	3,203	3,203	5,196	T	−0,190	Mg_{48}H , $E_{calc}^f = 0,12^a$
	3,204	3,204	5,186	O	−0,327	Mg_{48}H , $E_{calc}^f = 0,26^a$
Mg_{16}H_2	3,211	3,211	5,269	T1, T2	−0,204	-
	3,172	3,172	5,427	T1, T3	−0,299	-
	3,213	3,214	5,262	T2, T4	−0,204	-
Al_{16}H	4,059	4,037	4,059	O	−0,789	Al_{32}H , $E_{calc}^f = 0,77^a$
	4,053	4,071	4,053	T	−0,680	Al_{32}H , $E_{calc}^f = 0,69^b$; Al_{32}H , $E_{calc}^f = 0,68^a$
Al_{16}H_2	4,083	4,088	4,067	O1, O2	−0,748	-
	4,080	4,083	4,080	O1, O3	−0,789	-
	4,083	4,059	4,083	T1, T2	−0,626	-
	4,072	4,077	4,072	T1, T3	−0,721	-
	4,083	4,088	4,067	O1, T1	−0,707	-
	4,080	4,083	4,080	O1, T3	−0,721	-

^a Ссылка (ТФП GGA) [170]; ^b Ссылка (ТФП GGA) [169].

Из таблицы 7 и рисунка 20 видно, что увеличение количества атомов Н в решетке Mg приведет к уменьшению E_{Al}^b . Это связано с тем, что в твердом растворе Mg–H образуются связи Mg–H, более прочные, чем связи Mg–Mg, что приводит к более сложному замещению атомов Mg атомами Al. Уменьшение E_H^b с увеличением атомов Al в решетке Mg можно объяснить более слабыми связями Al–H, чем связи Mg–H.

Таблица 7 – Энергия связи ГПУ- $\text{Mg}_{16-x}\text{Al}_x\text{H}_y$, $x = 1, 2, 3$, $y = 0, 1, 2$

Система	Постоянные решетки, Å			Позиции Al атома	Позиции H атома	Энергия связи	
	a	b	c			E_{Al}^b , эВ/Al атом	E_{H}^b , эВ/H атом
Mg_{15}Al	3,201	3,201	5,143	S1	-	-0,173	-
$\text{Mg}_{14}\text{Al}_2$	3,168	3,169	5,044	S1, S2	-	-0,133	-
	3,126	3,126	5,108	S1, S3	-	-0,146	-
	3,169	3,169	5,043	S1, S4	-	-0,105	-
$\text{Mg}_{13}\text{Al}_3$	3,172	3,172	5,004	S5, S6, S7	-	-0,083	-
	3,131	3,130	5,048	S1, S2, S6	-	-0,137	-
Mg_{15}AlH	3,211	3,211	5,141	S1	T5	-0,282	-0,299
	3,206	3,206	5,149	S1	T6	-0,201	-0,218
$\text{Mg}_{15}\text{AlH}_2$	3,166	3,166	5,342	S1	T5, T7	-0,310	-0,272
	3,167	3,254	5,076	S1	O1, O2	-0,364	-0,299
	3,211	3,211	5,142	S1	T6, O3	-0,310	-0,272
$\text{Mg}_{14}\text{Al}_2\text{H}$	3,173	3,173	5,064	S1, S4	T5	-0,173	-0,327
	3,169	3,169	5,067	S1, S4	T8	-0,133	-0,245
	3,174	3,174	5,063	S1, S4	T2	-0,119	-0,218
	3,200	3,200	5,004	S1, S4	O3	-0,187	-0,354
	3,176	3,176	5,010	S1, S4	O4	-0,187	-0,354
$\text{Mg}_{14}\text{Al}_2\text{H}_2$	3,168	3,204	5,125	S1, S4	T5, T1	-0,214	-0,313
	3,174	3,174	5,041	S1, S4	O3, T9	-0,133	-0,231
	3,168	3,168	5,147	S1, S4	T5, T7	-0,214	-0,313
	3,167	3,167	5,135	S1, S4	T10, T7	-0,160	-0,259
	3,172	3,172	5,122	S1, S4	T11, T8	-0,228	-0,327
$\text{Mg}_{13}\text{Al}_3\text{H}$	3,164	3,169	5,043	S5, S6, S7	T2	-0,164	-0,435
	3,169	3,169	5,039	S5, S6, S7	T12	-0,110	-0,272
$\text{Mg}_{13}\text{Al}_3\text{H}_2$	3,167	3,167	5,072	S5, S6, S7	T10, T13	-0,083	-0,204
	3,136	3,136	5,144	S5, S6, S7	T8, T14	-0,183	-0,354
	3,160	3,204	5,067	S5, S6, S7	T8, T15	-0,192	-0,367
	3,171	3,172	5,118	S5, S6, S7	T7, T16	-0,146	-0,299
	3,133	3,133	5,194	S5, S6, S7	T5, T7	-0,137	-0,286

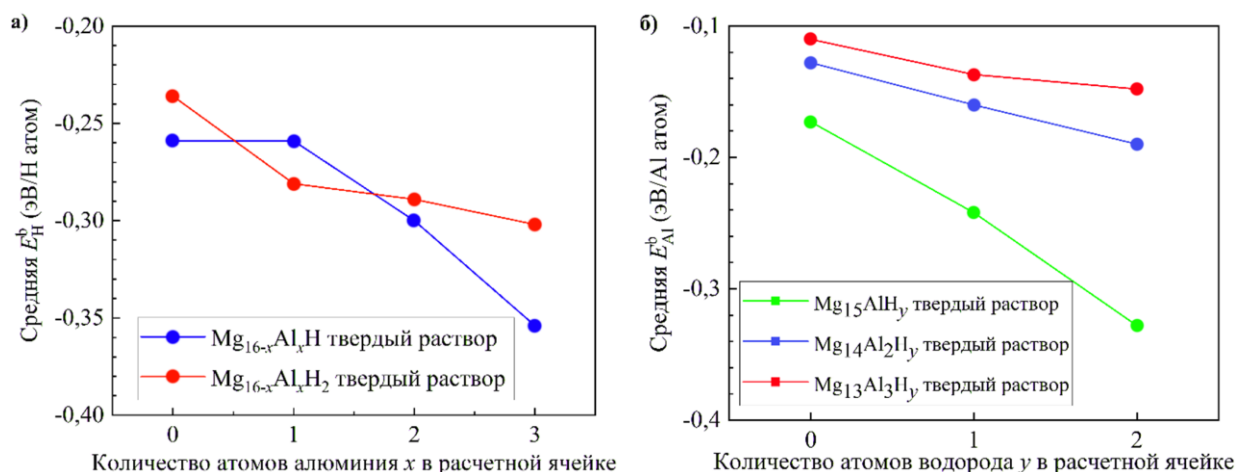


Рисунок 20 – а) Влияние атома Al на среднее значение E_H^b твердого раствора ГПУ- $Mg_{16-x}Al_xH_y$ ($x = 0, 1, 2, 3, y = 1, 2$); б) Влияние атома H на среднее значение E_{Al}^b твердого раствора ГПУ- $Mg_{16-x}Al_xH_y$ ($x = 1, 2, 3, y = 0, 1, 2$).

Из рисунка 21 видно, что увеличение количества атомов алюминия в ГПУ-решетке Mg немного уменьшает параметр c , тогда как добавление двух атомов H в ГПУ-решетку Mg немного увеличивает этот параметр. Добавление атомов Al и H в ГПУ-решетку Mg практически не влияет на ее параметр a .

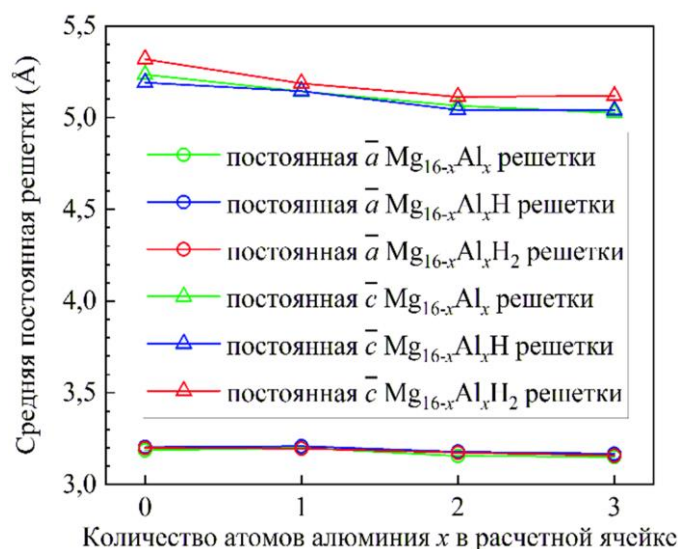


Рисунок 21 – Зависимость постоянных решетки ГПУ- $Mg_{16-x}Al_xH_y$ ($x = 0, 1, 2, 3, y = 0, 1, 2$) от атомов Al и H.

Сообщалось, что взаимосвязь между постоянными решетки (Å) и растворимостью твердого раствора Mg-Al удовлетворяет следующей эмпирической формуле [73]:

$$a = 2,807 + 4,0234 \times 10^{-3} \times (100 - z) \quad (26)$$

$$c = 4,672 + 5,3864 \times 10^{-3} \times (100 - z) \quad (27)$$

где z представляет собой молярную растворимость Al, ат.%. Для Mg_{15}Al , $\text{Mg}_{14}\text{Al}_2$, и $\text{Mg}_{13}\text{Al}_3$ молярные растворимости Al составляют 6,25 ат.%, 12,5 ат.%, and 18,75 ат.% соответственно, соответствующие постоянные решетки были рассчитаны как $a(\text{Mg}_{15}\text{Al}) = 3,184 \text{ \AA}$, $c(\text{Mg}_{15}\text{Al}) = 5,177 \text{ \AA}$, $a(\text{Mg}_{14}\text{Al}_2) = 3,159 \text{ \AA}$, $c(\text{Mg}_{14}\text{Al}_2) = 5,143 \text{ \AA}$, $a(\text{Mg}_{13}\text{Al}_3) = 3,134 \text{ \AA}$, $c(\text{Mg}_{13}\text{Al}_3) = 5,110 \text{ \AA}$ путем этого эмпирического метода, что близко к среднему значению постоянных решетки, рассчитанных по уравнениям (23) и (24) ($\bar{a}(\text{Mg}_{15}\text{Al}) = 3,201 \text{ \AA}$, $\bar{c}(\text{Mg}_{15}\text{Al}) = 5,143 \text{ \AA}$, $\bar{a}(\text{Mg}_{14}\text{Al}_2) = 3,155 \text{ \AA}$, $\bar{c}(\text{Mg}_{14}\text{Al}_2) = 5,065 \text{ \AA}$, $\bar{a}(\text{Mg}_{13}\text{Al}_3) = 3,151 \text{ \AA}$, $\bar{c}(\text{Mg}_{13}\text{Al}_3) = 5,026 \text{ \AA}$). Это снова подтверждает детали вычислений.

3.2. Экспериментальное исследование твердого раствора водорода в системе Mg и Mg-Al

Изображения поперечного скола представлены на рисунке 22. Анализ изображений показал, что пленки из чистого магния имеют ярко выраженную столбчатую структуру с наличием межзеренных пор (рисунок 22а).

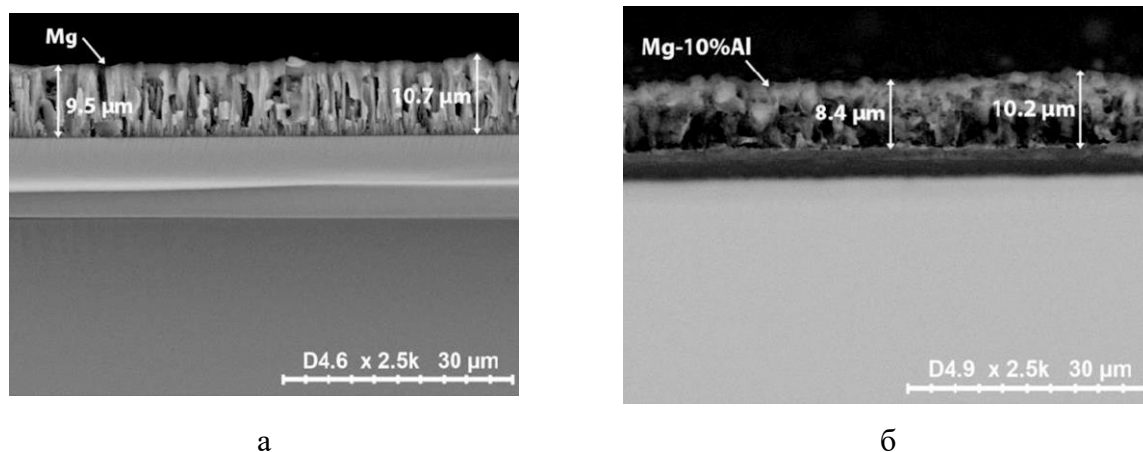


Рисунок 22 – СЭМ изображения поперечного скола а) Mg пленки; б) Mg-10%Al пленки.

В то же время пленки, полученные из чистого Mg, имеют достаточно равномерную толщину с неоднородностью пленки по толщине $\pm 600 \text{ нм}$. Пленки, полученные из сплава Mg-10%Al, имеют более рыхлую микроструктуру, что обусловливается более неравномерный рост зерен, и как следствие, более высокой неоднородность ($\pm 900 \text{ нм}$) пленки по толщине (рисунок 22б). Детальный элементный анализ проведен с помощью цветового отображения (color mapping) распределения элементов на поверхности пленок. На рисунке 23а,б показана типичная сканирующая электронная микрофотография пленок Mg и Mg-10%Al, соответственно, с соответствующим цветовым отображением.

В обоих случаях на поверхности наблюдаются микрочастицы распыляемого материала, однако основная область пленок представляет собой плато. Из цветового отображения пленки из чистого магния видно, что Mg равномерно распределен по поверхности. O и C присутствуют в небольших количествах и сосредоточены в неровностях

рельефа пленки. Al не присутствует на поверхности пленки. Карты распределения элементов для пленки Mg-10%Al показывают однородное распределение Mg и Al на поверхности. Такие элементы, как O и C, также присутствуют в очень маленьких количествах.

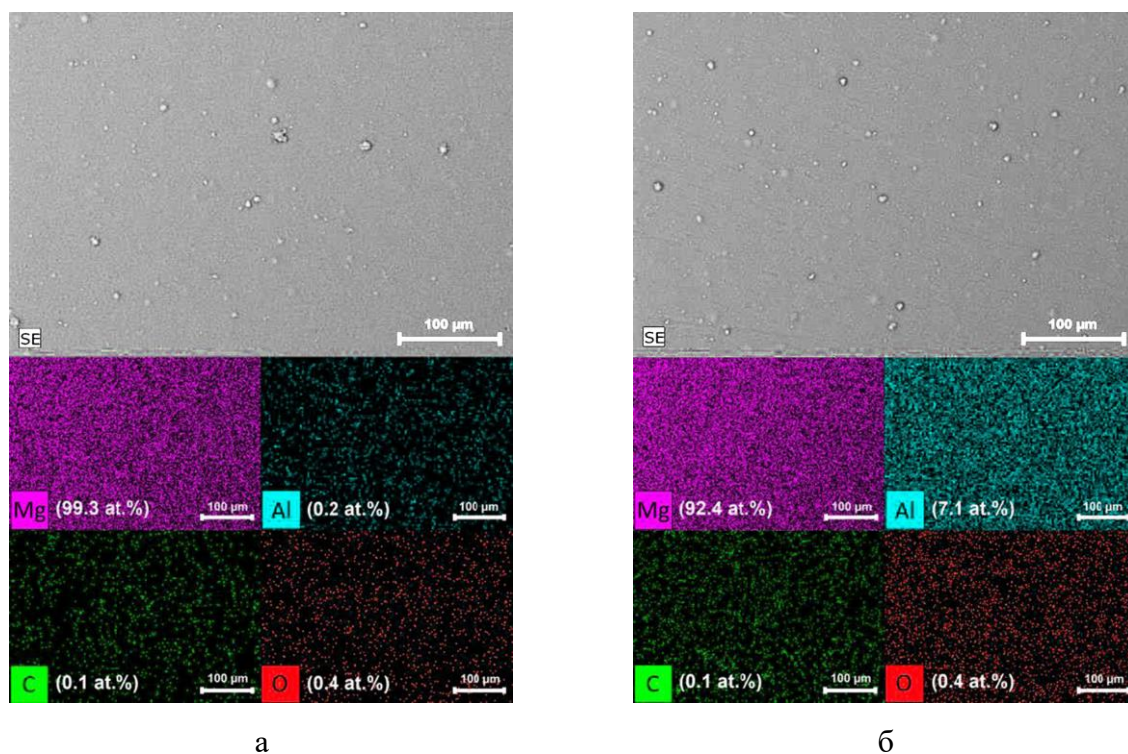


Рисунок 23 – СЭМ изображения и элементное отображение поверхности а) пленки Mg; (б) пленки Mg-10%Al.

На рисунке 24 представлены результаты исследования распределения элементов в образцах (а) пленки Mg и (б) пленки Mg-10%Al. Анализируя распределение различных химических элементов по глубине, показанное на рисунке 24, можно сделать вывод, что пленки Mg и Mg-10%Al наносились равномерно. Также следует отметить, что в результате образования многофазной системы для пленки Mg-10%Al наблюдаются нерегулярности интенсивности люминесценции. Общая толщина пленок Mg и Mg-10%Al составляла около 10 мкм.

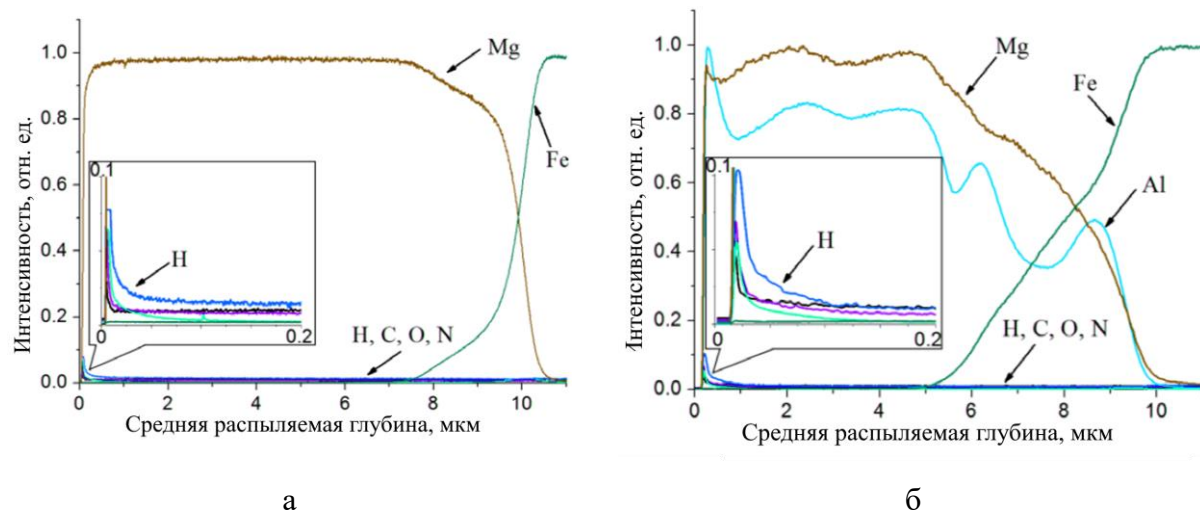
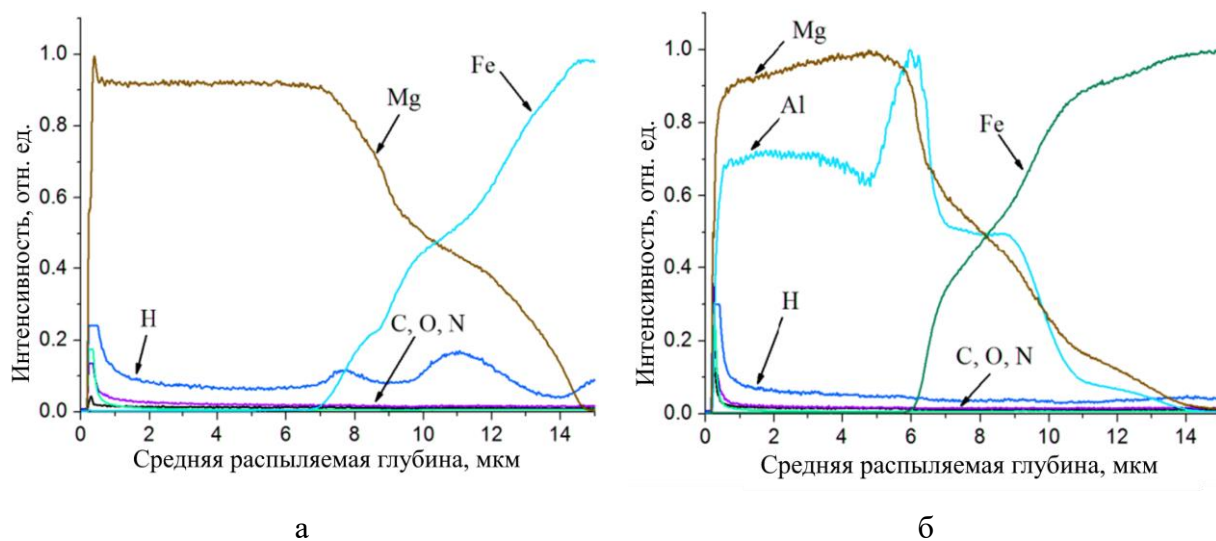


Рисунок 24 – Распределение химических элементов по глубине для а) пленки Mg и (б) пленки Mg-10%Al. На вставках более подробно показано распределение водорода в пленках.

Для обоих образцов видно, что водород не наблюдается ни в пленке, ни в металлической подложке. На поверхности пленок содержится небольшое количество водорода (вставки на рисунке 24). Это может быть связано с поверхностным загрязнением, а также с присутствием этих газов в атмосфере.

Для определения содержания водорода в пленках использован метод экстракции в среде инертного газа, который осуществлялся с помощью газоанализатора LECO RHEN602. Относительная погрешность этого метода составляет $\pm 2,5\%$. Содержание водорода в пленках Mg и Mg-10%Al, составляло 7,4 ppm и 5,3 ppm соответственно. Это свидетельствует об отсутствии водорода в образцах.

Распределение различных химических элементов по глубине для образцов после гидрирования показано на рисунке 25.



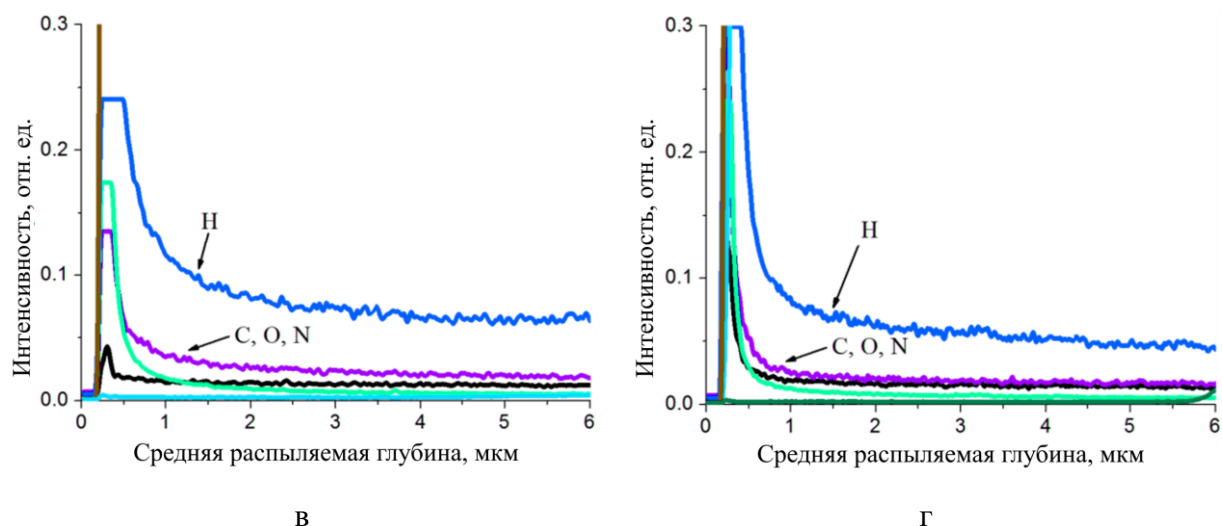


Рисунок 25 – Распределение химических элементов по глубине для а) пленки Mg и б) пленки Mg-10%Al после гидрирования в течение 10 ч и 30 атм. На рисунках в) и г) показано приближенное изображение распределения элементов в пленках на глубине до 6 мкм.

Видно, что на поверхности пленок содержится некоторое количество водорода. Кроме того, для магниевой пленки водород распределяется в пленке равномерно, и на границе пленки–подложки наблюдается повышенная концентрация водорода (рисунок 25в). Это может быть связано с образованием пустот или других дефектов, в которых скапливается водород. Таким образом, равномерное распределение водорода в пленке свидетельствует о проникновении атомов водорода в объем пленки. Для образца Mg-10%Al наблюдается градиент распределения водорода в пленке (рисунок 25г). Это согласуется с теоретическими расчетами. Из рисунка 20а) видно, что в отличие от чистого магния и магния с большой концентрацией примесных атомов алюминия, добавление 10%Al в Mg приводит к повышению энергии связи водорода со снижением содержания водорода. Энергия связи водорода в магнии уменьшается после добавления 10%Al в Mg, поэтому содержание водорода в Mg-10%Al уменьшается для повышения сниженной алюминием энергии связи водорода. В результате, менее водорода находятся в объеме системы Mg-10%Al и соответственно больше водорода находятся на поверхности системы Mg-10%Al. Содержание водорода в пленках Mg и Mg-10%Al, после гидрирования составило 13 ppm и 10 ppm соответственно.

4. Теоретическое и экспериментальное исследование влияния примеси Al на свойства гидридной системы Mg-H

4.1 Теоретическое исследование влияния примеси Al на процесс фазового перехода из ГПУ α -фазы на ОЦТ β -фазу

Три случая нуклеации и роста ОЦТ MgH_2 (β -фаза) в ГПУ α -фазе может построен [41](рисунок 26): (1) Отсутствует область двухфазного сосуществования (рисунок 26а) с быстро формирующимся сплошным слоем β -фазы снаружи частиц за счет легкой и быстрой нуклеации и роста β -фазы в α -фазе. Это происходит, когда объемное расширение, вызванное фазовым превращением, невелико и в α -фазе существуют неравновесные дефекты, такие как избыточные вакансии, дислокации, границы зерен и дефект укладки, что приводит к низкому изменению энергии деформации. Это также происходит, когда применяется высокое давление водорода и низкая температура, потому что низкая температура обеспечивает высокую скорость нуклеации β -фазы. Высокое давление водорода приводит к высокому градиенту концентрации водорода от поверхности к центру, что вызывает предпочтительно значительную нуклеацию и рост β -фазы на поверхности. Затем β -фаза растет к центру области насыщенной α -фазы; (2) Три слоя α , $\alpha + \beta$, β сосуществуют с нуклеацией β -фазы в нескольких точках внутри α -фазы (рисунок 26б), когда нуклеация β -фазы идет медленно, а рост β -фазы идет быстро. Этот случай имеет место при высокой температуре и высоком давлении водорода, при этом высокая температура преобладает над высоким давлением водорода при определении скорости нуклеации β -фазы. Высокая температура обеспечивает низкую скорость нуклеации β -фазы, что приводит к широкой области пересыщения водородом в матрице и, таким образом, к одновременному отложению β -фазы в нескольких точках в области пересыщения. Высокий градиент концентрации водорода, вызванный высоким давлением водорода, приводит к преимущественной нуклеации и росту на поверхности (рисунок 26б сверху). Непрерывная диффузия водорода от поверхности к центру приводит к увеличению ширины области β -фазы и уменьшению ширины двухфазной области $\alpha + \beta$ (рисунок 26б внизу). Можно полагать, что если рост β -фазы будет достаточно быстрым, то двухфазная область $\alpha + \beta$ на некоторое время исчезнет, изменив картину на ту, что была в первом случае (рисунок 26а). Однако сосуществование трех слоев α , $\alpha + \beta$, β в дальнейшем должно проявиться за счет медленней нуклеации β -фазы; (3) β -фаза распределяется по всей матрице α -фазы (рисунок 26с), когда нуклеация и рост β -фазы медленны. Этот случай имеет место при высокой температуре и низком давлении водорода, при этом низкое давление водорода преобладает над высокой температурой при определении скорости роста β -фазы. Низкий градиент концентрации водорода и медленный рост β -фазы, вызванные низким давлением водорода,

неблагоприятны для образования сплошного слоя β -фазы на внешней поверхности. Это приводит к тому, что в отличие от ситуации, представленной во втором случае (рисунок 26б), широкая область пересыщения водородом в матрице α -фазы, вызванная высокой температурой, распространяется по всей матрице. На более позднем этапе диффузия водорода приводит к образованию β -фазы во внешнем слое.

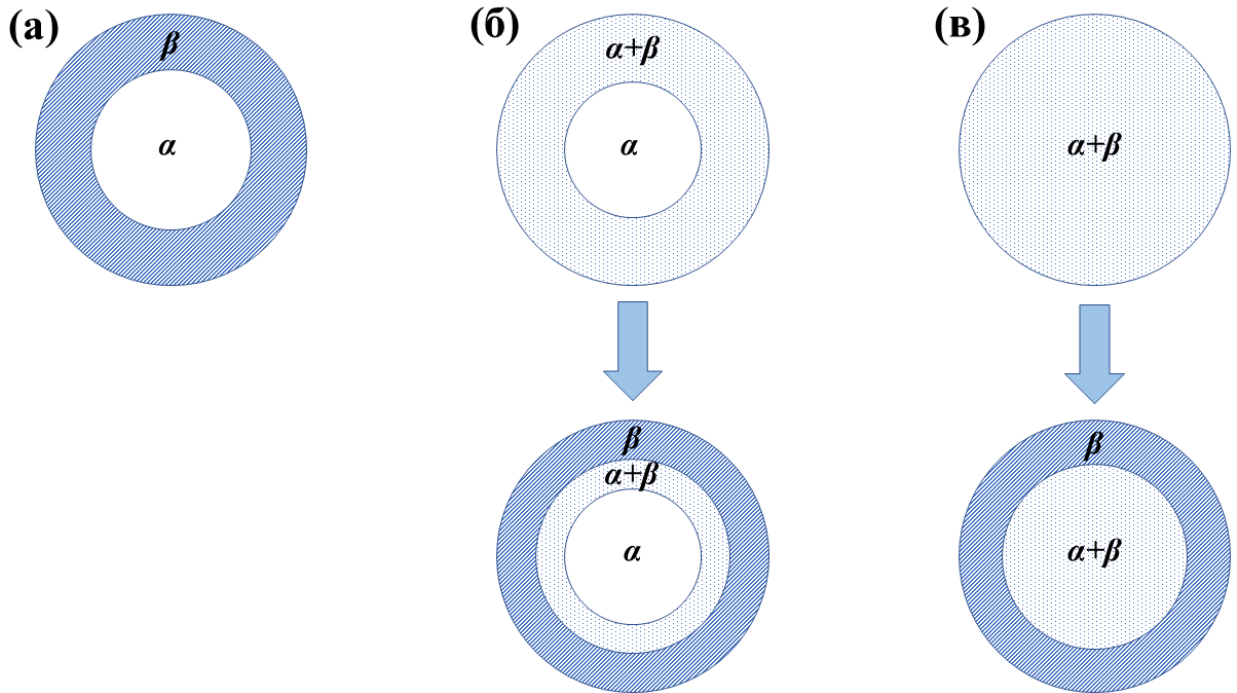


Рисунок 26 – Модель кинетики гидрирования. (а) модель без двухфазной ($\alpha + \beta$) области (непрерывно движущаяся граница); (б) модель с определенной шириной двухфазной области $\alpha + \beta$; (в) модель полной двухфазной ($\alpha + \beta$) области на начальной и поздней стадиях соответственно [41].

Из рисунка 26 видно, что при гидрировании чистого магния рост гидрида магния всегда происходит преимущественно на поверхности. Однако, насыщение абсорбции водорода достигается, когда примерно более 80 % порошков имеют 80 % и более покрытия поверхности гидридами [30] за счет того, что рост гидридных колоний/зерен приводит к уменьшению суммарной эффективной площади поперечного сечения для диффузии водорода в α -фазу и после столкновения колоний/зерен гидрида рост гидрида ограничивается диффузией водорода через гидрид, и достигается максимальная водородоемкость [41].

Следует отметить, что переход из ГПУ α -фазы в ОЦТ β - MgH_2 не является одностадийным. Абсорбция водорода приводит к объемному расширению ГПУ-решетки Mg, которая существует в очень узком диапазоне концентраций водорода [41]. При дальнейшем увеличении концентрации водорода происходит фазовое превращение из ГПУ-структуры MgH_x в ГЦК-структуру MgH_x с конечным образованием ОЦТ MgH_2 [41].

Однако экспериментально можно уловить только начальное (α -фаза) и конечное состояния (β - MgH_2), что делает невозможным исследование промежуточной ГЦК-структуры MgH_x [41]. Предыдущие исследования показали, что по сравнению с ГЦК и ГПУ решетками ОЦК решетка имеет более низкую плотность упаковки. Следовательно, в ОЦК-структуре в три раза больше тетраэдрических и октаэдрических междоузлий для заполнения водородом, чем в ГЦК или ГПУ. Это означает, что в ОЦК-решетке ожидается абсорбция большего количества атомов водорода [182-186]. Кроме того, неплотноупакованная ОЦК-структура, препятствующая так называемому эффекту блокирующего слоя [12], приводят к тому, что скорость диффузии водорода в ОЦК-решетке обычно на несколько порядков выше, чем в ГЦК- и ГПУ-решетках [186-188]. К тому же, расчеты ТФП показывают, что хотя водород с высокой концентрацией ($\text{MgH}_{0,5}$) равномерно распределяется как по ГЦК-, так и по ОЦК-решеткам Mg, ГЦК-структура демонстрирует более низкий коэффициент диффузии, чем ОЦК-структура [12]. Считается, что ОЦК-металлический слой в контакте со слоем магния может стабилизировать ОЦК-структуру магния в результате миграции атомов магния вдоль границы ОЦК-металла/магния в ОЦК-металлический слой [12]. Однако до сих пор не сообщалось о влиянии легирования металла в решетку Mg на структурообразование при гидрировании Mg в широком диапазоне концентраций водорода.

В данной работе не рассмотрены ГПУ-решетка Mg_{16}H_y и ОЦТ-решетка Mg_{16}H_y , так как по расчетам в работе [189] можно подтвердить, что: (1) MgH_x с ГПУ-структурой существует в очень низком и узком диапазоне концентраций водорода, так что в самом начале образования MgH_x ($x \approx 0,1$) должно происходить фазовое превращение ГПУ $\rightarrow$ ГЦК. (2) ОЦТ-решетка Mg_{16}H_y должна образовываться только при атомном соотношении H:Mg больше 1,5. Как в ГЦК, так и в ОЦК структурах коэффициент диффузии водорода уменьшается с увеличением содержания водорода (часть путей миграции становится недоступной из-за того, что все больше позиций занимают атомы водорода). При определенном содержании водорода в рассматриваемых нами моделях наиболее быстрая диффузия водорода должна достигаться в случае равномерного распределения атомов H по ОЦК-матрице, а вторая по скорости диффузия водорода должна достигаться в случае равномерного распределения H атомов по ГЦК-матрице или в случае ОЦК-матрицы с кластероподобными атомами H. Таким образом, сравнение диффузии водорода в чистом магнии и магнии, легированном алюминием, можно заменить сравнением структурной стабильности чистого магния и магния, легированного алюминием, оба из которых показывают равномерное распределение атомов H в ОЦК и ГЦК матрицах.

Модель ГПУ- $\text{Mg}_{16-x}\text{Al}_x$ была построена с Al в позиции замещения, состоящей из $2 \times 2 \times 2$ элементарной ячейки ГПУ-Mg. Модель ГЦК- $\text{Mg}_{16-x}\text{Al}_x\text{H}_y$ была построена с Al в

позиции замещения и с водородом в Т- или О-позициях суперячейки, состоящей из $2 \times 1 \times 2$ элементарной ячейки ГЦК-Mg. Модель $\text{OЦК-Mg}_{16-x}\text{Al}_x\text{H}_y$ была построена с Al в позиции замещения и с водородом в Т- или О-позициях суперячейки, состоящей из $2 \times 2 \times 2$ элементарной ячейки ОЦК-Mg. Для более удобного обсуждения результатов Т- и О-позиции на рисунках 27 и 28 были продемонстрированы.

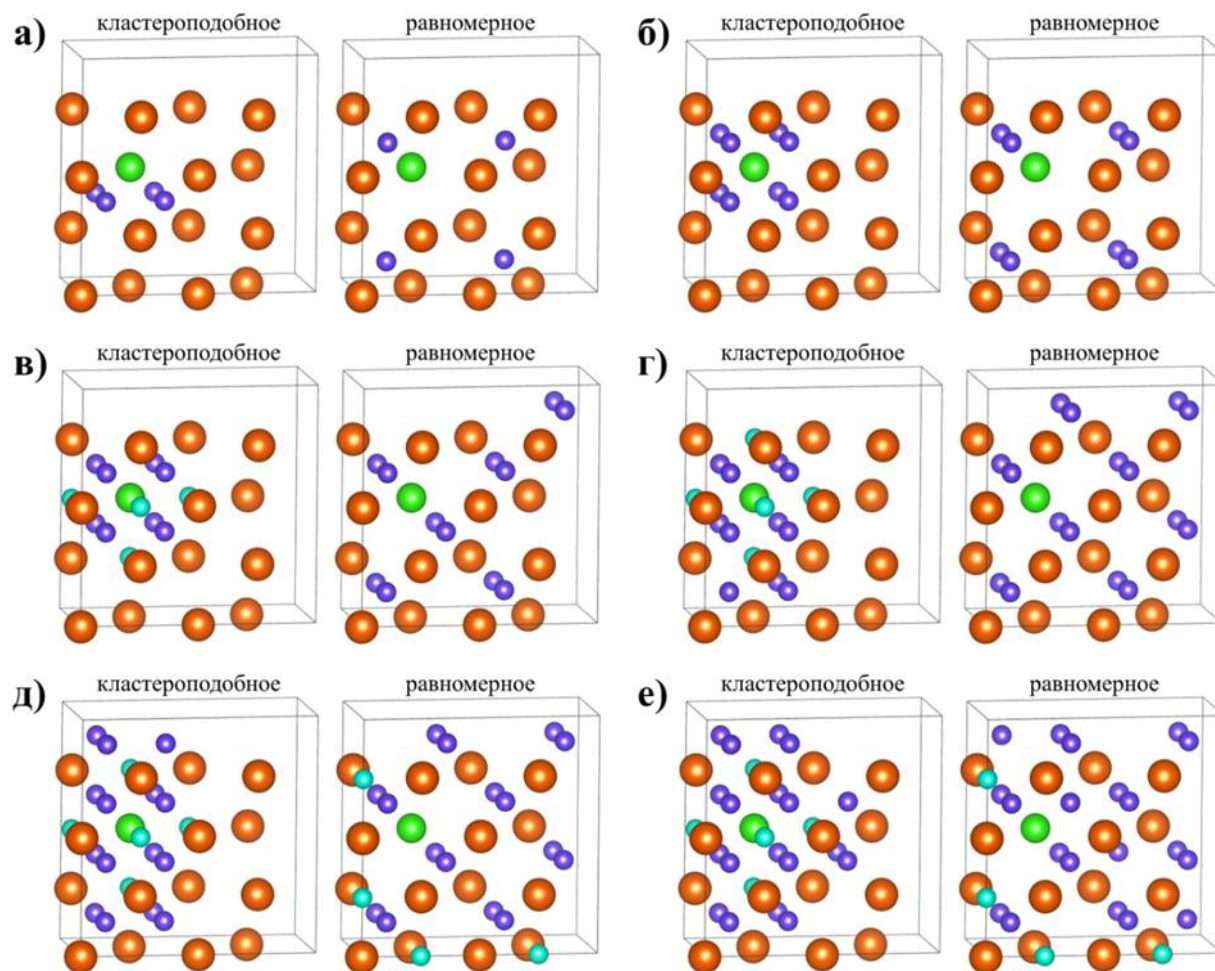


Рисунок 27 – Суперячейки для ГЦК (а) $\text{Mg}_{16-x}\text{Al}_x\text{H}_4$, (б) $\text{Mg}_{16-x}\text{Al}_x\text{H}_8$, (в) $\text{Mg}_{16-x}\text{Al}_x\text{H}_{12}$, (г) $\text{Mg}_{16-x}\text{Al}_x\text{H}_{16}$, (д) $\text{Mg}_{16-x}\text{Al}_x\text{H}_{20}$, и (е) $\text{Mg}_{16-x}\text{Al}_x\text{H}_{24}$. $x = 0, 1$. Левая колонка – кластерное распределение атомов Н вблизи атома Al, правая колонка – равномерное распределение атомов Н по суперячейке. Атомы магния обозначены оранжевым цветом, атомы алюминия – зеленым, тетраэдрические позиции – фиолетовым, октаэдрические позиции – голубым.

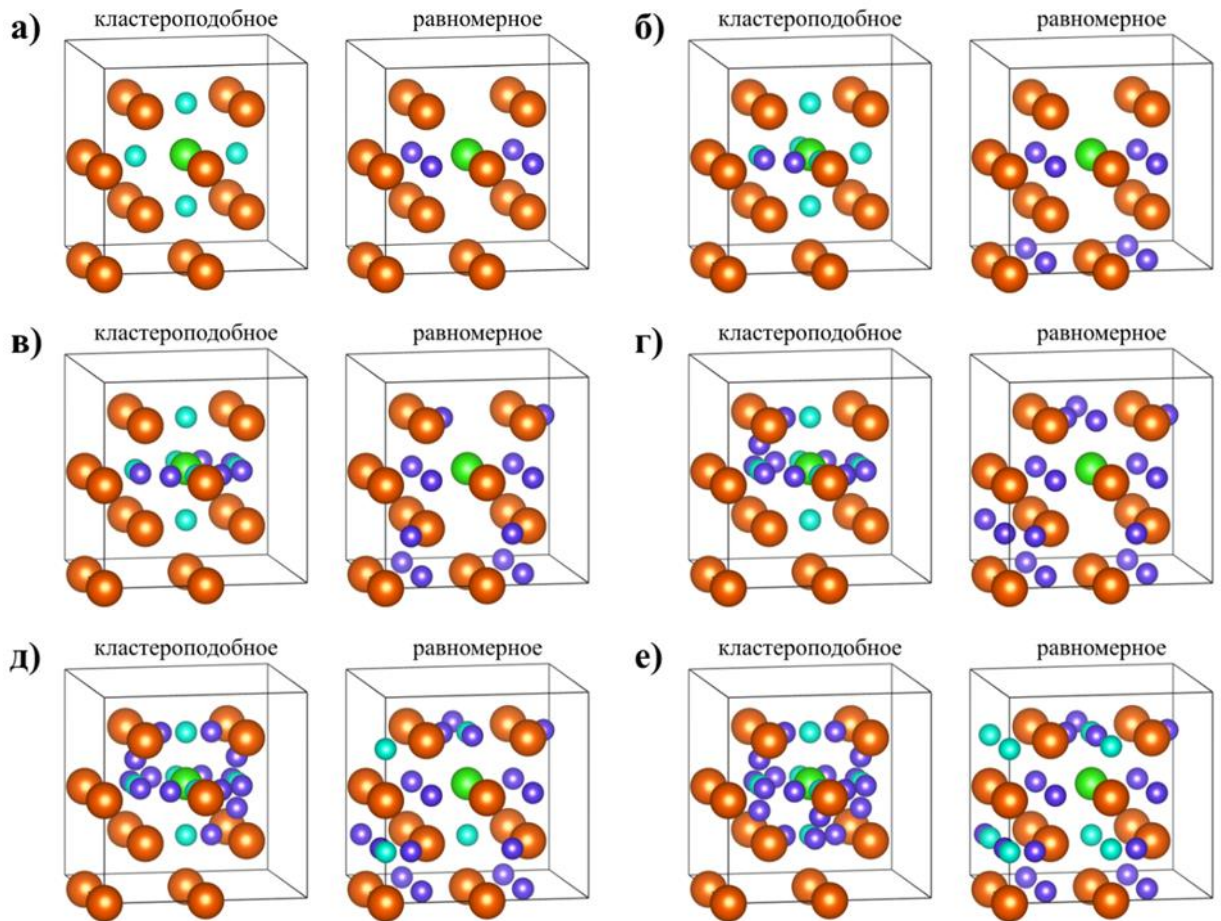
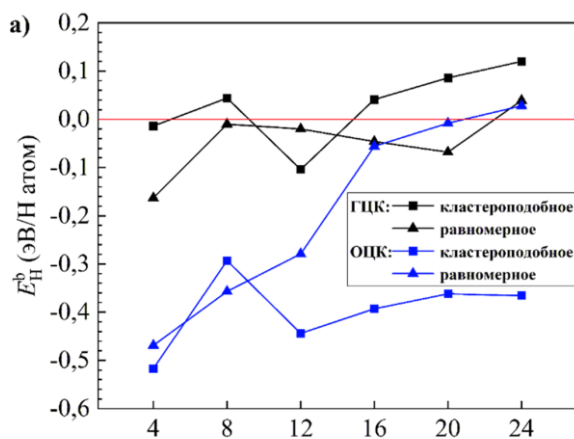
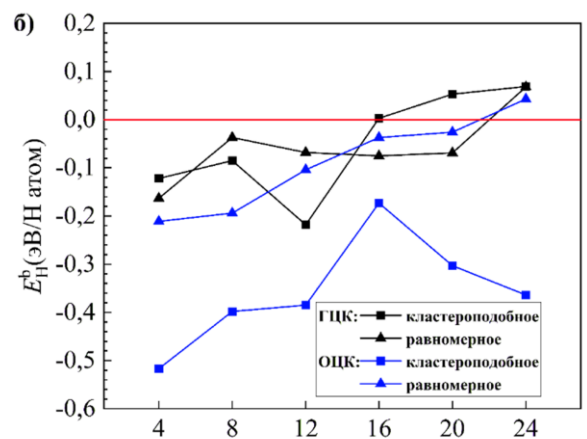


Рисунок 28 – Суперячейки для ОЦК (а) $\text{Mg}_{16-x}\text{Al}_x\text{H}_4$, (б) $\text{Mg}_{16-x}\text{Al}_x\text{H}_8$, (в) $\text{Mg}_{16-x}\text{Al}_x\text{H}_{12}$, (г) $\text{Mg}_{16-x}\text{Al}_x\text{H}_{16}$, (д) $\text{Mg}_{16-x}\text{Al}_x\text{H}_{20}$, и (е) $\text{Mg}_{16-x}\text{Al}_x\text{H}_{24}$. $x = 0, 1$. Левая колонка – кластер атомов

H вблизи атома Al, правая колонка – равномерное распределение атомов H по суперячейке. Атомы магния обозначены оранжевым цветом, атомы алюминия – зеленым, тетраэдрические позиции – фиолетовым, октаэдрические позиции – голубым.



Количество атомов водорода y в расчетной ячейке



Количество атомов водорода y в расчетной ячейке

Рисунок 29 – Энергия связи водорода в зависимости от количества атомов водорода y в релаксированных суперячейках Mg_{16}H_y (а) и $\text{Mg}_{15}\text{AlH}_y$ (б) с кластерным и равномерным распределением водорода.

Из рисунка 29а видно, что атомы водорода имеют тенденцию к равномерному распределению по междоузлиям в структуре ОЦК-Mg₁₆H_у, тогда как в структуре ГЦК-Mg₁₆H_у атомы водорода предпочитают занимать соседние междоузлия и образовывать кластеры, что согласуется с ТФП-расчетными результатами, представленные в работе [189]. Сравнивая более стабильные конфигурации распределения водорода в структуре ОЦК-Mg₁₆H_у, в наших расчетах (рисунок 29а) стабильность структуры ОЦК-Mg₁₆H_у увеличивается с увеличением концентрации водорода. Это противоречит расчетным результатам в работе [189], которые показывают, что энтальпия образования структуры ОЦК-MgH_х увеличивается с увеличением концентрации водорода. Можно предположить, что это противоречие возникает из-за того, что в [189] параметры равновесных ячеек всех систем выводились только из минимизации полной энергии при варьировании как объема элементарной ячейки, так и соотношения *c/a* без учета релаксация позиций атомов. Как видно на рисунке 29а,b, примесные атомы Al в решетке Mg повышает стабильность структуры ОЦК-Mg₁₆H_у с равномерным распределением водорода, особенно при атомном соотношении H:Mg ниже 0,875, тем самым делая структуру ОЦК-Mg₁₆H_у более стабильной, чем структуру ГЦК-Mg₁₆H_у при атомном соотношении H:Mg близкое к 0,875 (рисунок 29b). Кроме того, после легирования атомами Al в ГЦК-решетке Mg равномерное распределение водорода имеет тенденцию быть более стабильным, чем кластероподобное распределение водорода при атомном соотношении H:Mg ниже 0,875. Таким образом, ГПУ-Mg с примесными атомами Al может абсорбировать водород быстрее, чем чистый ГПУ-Mg, благодаря более благоприятному равномерному распределению водорода, чем в случае кластероподобного распределения водорода на начальной стадии гидрирования. Более того, добавление атомов алюминия к магнию с низким содержанием водорода приводит к фазовому переходу от ГЦК структуры к ОЦК структуре, которая имеет более высокий коэффициент диффузии водорода [12].

Помимо энергии связи водорода, на фазовое превращение может влиять упругая деформация, вызванная объемным расширением при гидрировании. Расчетные объемы суперячеек Mg₁₆ и Mg₁₅Al составляют 368,594 Å³ и 365,168 Å³ соответственно. Рассчитанные постоянные решетки ГЦК- и ОЦК-Mg₁₆H_у и Mg₁₅AlH_у (у = 4, 8, 12, 16, 20, 24) представлены в Таблице 8.

Таблица 8 – Рассчитанные постоянные решетки ГЦК- и ОЦК-суперячеек Mg_{16}H_y и $\text{Mg}_{15}\text{AlH}_y$ ($y = 4, 8, 12, 16, 20, 24$)

Система	Конфигурация	Постоянные решетки, Å		Система	Конфигурация	Постоянные решетки, Å	
		ГЦК	ОЦК			ГЦК	ОЦК
Mg_{16}H_4	кластероподобное	4,589	3,641	$\text{Mg}_{15}\text{AlH}_4$	кластероподобное	4,550	3,615
	равномерное	4,592	3,616		Равномерное	4,553	3,606
Mg_{16}H_8	кластероподобное	4,615	3,669	$\text{Mg}_{15}\text{AlH}_8$	кластероподобное	4,592	3,681
	равномерное	4,619	3,648		Равномерное	4,593	3,641
$\text{Mg}_{16}\text{H}_{12}$	кластероподобное	4,663	3,780	$\text{Mg}_{15}\text{AlH}_{12}$	кластероподобное	4,622	3,743
	равномерное	4,659	3,678		Равномерное	4,628	3,644
$\text{Mg}_{16}\text{H}_{16}$	кластероподобное	4,709	3,792	$\text{Mg}_{15}\text{AlH}_{16}$	кластероподобное	4,703	3,715
	равномерное	4,687	3,692		Равномерное	4,664	3,677
$\text{Mg}_{16}\text{H}_{20}$	кластероподобное	4,746	3,929	$\text{Mg}_{15}\text{AlH}_{20}$	кластероподобное	4,742	3,998
	равномерное	4,773	3,714		Равномерное	4,714	3,711
$\text{Mg}_{16}\text{H}_{24}$	кластероподобное	4,774	4,037	$\text{Mg}_{15}\text{AlH}_{24}$	кластероподобное	4,776	4,031
	равномерное	4,811	3,893		Равномерное	4,775	3,823

По этим результатам можно рассчитать объемное расширение суперячейки, как показано на рисунке 30. Из рисунка 30 видно, что примесные атомы Al в решетке Mg оказывает большее влияние на объемное расширение при переходе от ГПУ-структуры к ОЦК-структуре с Н-кластероподбным распределением, чем на объемное расширение при переходе от ГПУ-структуры. структуры к другим рассмотренным структурам. На рисунке 30а показано, что во всем рассмотренном диапазоне концентраций водорода при равномерном распределении водорода и, в диапазоне Н:Mg ниже 0,875 при кластероподобном распределении водорода объемное расширение в ГЦК $\text{Mg}_{15}\text{AlH}_y$ составляет меньшее, чем в ГЦК Mg_{16}H_y . Это способствует формированию ГЦК-структуры с равномерным распределением атомов Н.

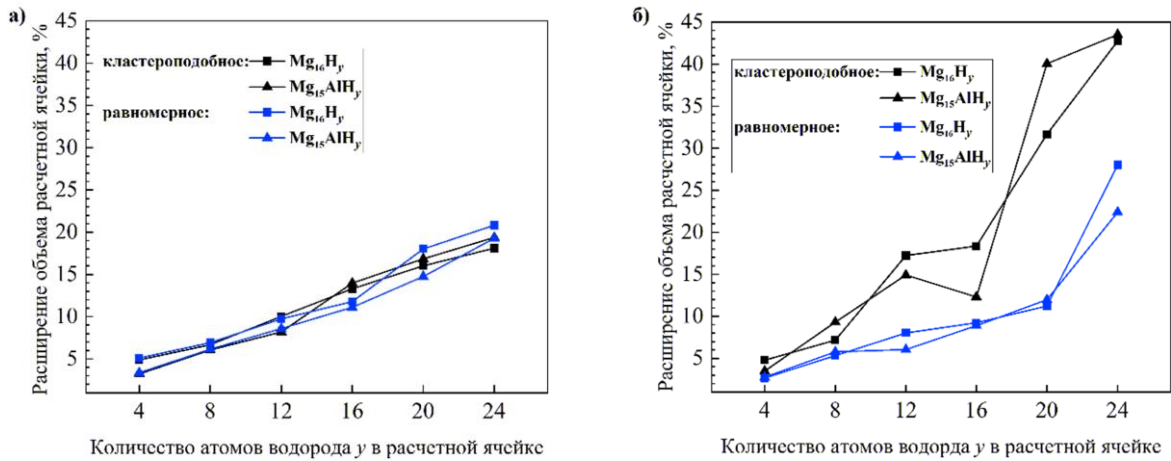


Рисунок 30 – Расширение объема расчетной ячейки в зависимости от количества атомов водорода y в релаксированной ГЦК $\text{Mg}_{16-x}\text{Al}_x\text{H}_y$ (а) and ОЦК $\text{Mg}_{16-x}\text{Al}_x\text{H}_y$ (б) ($x = 0, 1$).

4.2 Теоретическое исследование влияния примеси Al на Mg–H взаимодействие

Модель ОЦТ- $\text{Mg}_{16-x}\text{Al}_x\text{H}_{32}$ была построена путем замещения алюминием центрального атома Mg в суперячейке $\text{Mg}_{16}\text{H}_{32}$, состоящей из $2 \times 2 \times 2$ элементарной ячейки ОЦТ- Mg_2H_4 . С целью исследования влияния атома Al на Mg–H взаимодействие рассмотрены две конфигурации для каждой суперячейки $\text{Mg}_{16-x}\text{Al}_x\text{H}_y$ ($y = 28, 24, 20, 16$). Первая конфигурация (H на расстоянии от Al) – это когда атомы водорода, близкие к атому Al (или центральному атому Mg при $x = 0$), удалены из суперячейки ОЦТ- $\text{Mg}_{16-x}\text{Al}_x\text{H}_{32}$ соответственно. Вторая конфигурация (H рядом с Al) – это когда атомы водорода вдали от атома Al удалены из суперячейки ОЦТ- $\text{Mg}_{16-x}\text{Al}_x\text{H}_{32}$ соответственно. Проведен расчет распределения электронной плотности в плоскостях (110) и $(\bar{1}\bar{1}0)$, как показано на рисунке 31е).

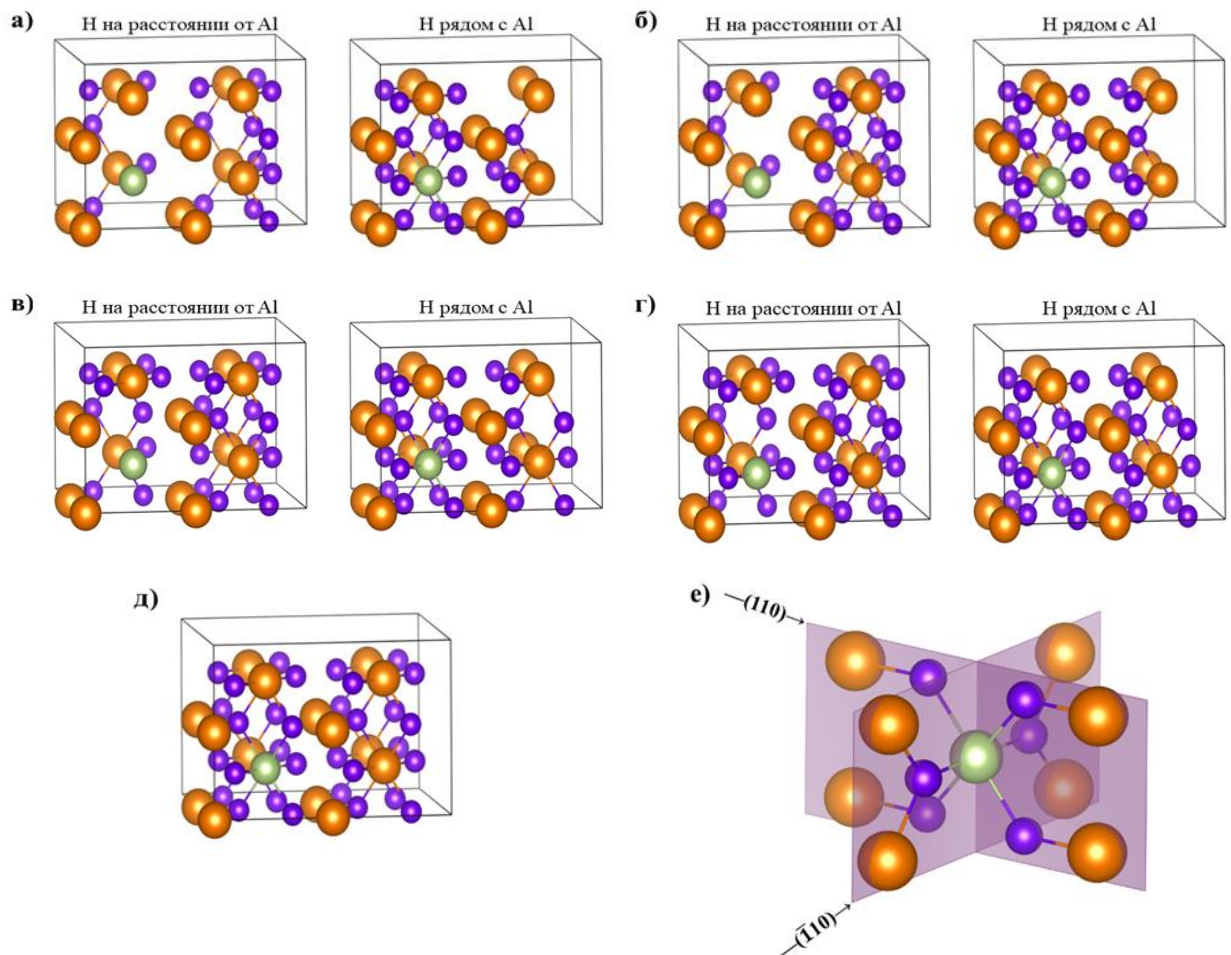


Рисунок 31 – Суперячейки для ОЦТ а) $\text{Mg}_{16-x}\text{Al}_x\text{H}_{16}$, (б) $\text{Mg}_{16-x}\text{Al}_x\text{H}_{20}$, в) $\text{Mg}_{16-x}\text{Al}_x\text{H}_{24}$, (г) $\text{Mg}_{16-x}\text{Al}_x\text{H}_{28}$, (д) $\text{Mg}_{16-x}\text{Al}_x\text{H}_{32}$ ($x = 0, 1$). е) Рассматриваемые плоскости (110) и $(\bar{1}10)$ для расчета распределения электронной плотности в системах $\text{Mg}_{16-x}\text{Al}_x\text{H}_y$. Для а), б), в) и г)

Левая колонка – водород на расстоянии от алюминия, правая колонка – водород вблизи алюминия. Атомы магния обозначены оранжевым цветом, атомы алюминия – зеленым, атомы водорода – фиолетовым.

Результаты постоянных решетки, показанные в таблице 9, показывают, что, когда количество атомов водорода уменьшается до 20, релаксированная суперячейка начинает терять свою ОЦТ-структуру, предполагая образование твердого раствора $\text{Mg}(\text{Al})\text{-H}$ (ОЦК или ГЦК).

Таблица 9 – Энергия связи атомов H и Al в гидриде $Mg_{16-x}Al_xH_y$ и постоянные решетки

Система	Конфигурация	Постоянные решетки, Å			Энергия связи	
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	E_{Al}^b , эВ/Al	E_H^b , эВ/H
					атом	атом
$Mg_{15}AlH_{32}$	-	4,500	4,500	3,030	-1,779	0,218
$Mg_{16}H_{32}$	-	4,513	4,513	3,021	-	0,268
$Mg_{15}AlH_{28}$	1	4,510	4,510	2,981	-0,173	0,167
$Mg_{16}H_{28}$	1	4,505	4,505	3,026	-	0,167
$Mg_{15}AlH_{28}$	2	4,469	4,469	3,027	-0,663	0,108
$Mg_{16}H_{28}$	2	4,498	4,498	3,033	-	0,126
$Mg_{15}AlH_{24}$	1	4,370	4,370	3,050	0,044	0,102
$Mg_{16}H_{24}$	1	4,378	4,378	3,087	-	0,093
$Mg_{15}AlH_{24}$	2	4,368	4,368	3,060	-0,963	0,072
$Mg_{16}H_{24}$	2	4,400	4,400	3,055	-	0,105
$Mg_{15}AlH_{20}$	1	4,416	4,085	3,069	0,017	0,051
$Mg_{16}H_{20}$	1	4,464	4,064	3,084	-	0,041
$Mg_{15}AlH_{20}$	2	4,714	3,577	3,173	-0,310	0,023
$Mg_{16}H_{20}$	2	4,337	4,331	3,103	-	0,030
$Mg_{15}AlH_{16}$	1	4,639	3,576	3,129	0,126	0,014
$Mg_{16}H_{16}$	1	4,636	3,599	3,154	-	-0,005
$Mg_{15}AlH_{16}$	2	4,286	4,457	3,066	-0,473	-0,095
$Mg_{16}H_{16}$	2	4,332	4,508	3,060	-	-0,076

На рисунке 32 показана зависимость E_H^b от количества атомов водорода y в суперячейке для гидридов $Mg_{16}H_y$ и $Mg_{15}AlH_y$. Из таблицы 9 и рисунка 32 видно, что с увеличением содержания водорода E_H^b гидроида $Mg_{16-x}Al_xH_y$ обеих рассмотренных конфигураций увеличивается. Следует отметить, что для конфигураций с водородом на

расстоянии от алюминия при $y < 28$ $E_H^b(\text{Mg}_{15}\text{AlH}_y) > E_H^b(\text{Mg}_{16}\text{H}_y)$, при $y > 28$ $E_H^b(\text{Mg}_{15}\text{AlH}_y) < E_H^b(\text{Mg}_{16}\text{H}_y)$, в то время как для конфигураций с водородом рядом с алюминием $E_H^b(\text{Mg}_{15}\text{AlH}_y)$ всегда ниже, чем $E_H^b(\text{Mg}_{16}\text{H}_y)$.

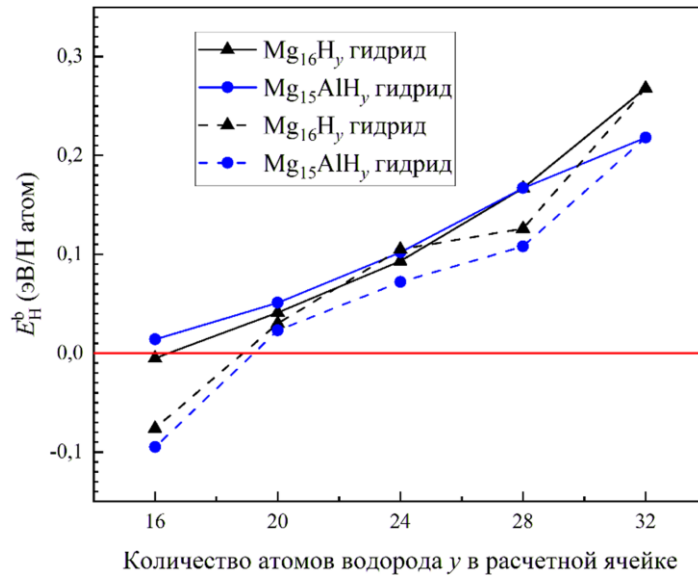


Рисунок 32 – Влияние атома Al на E_H^b гидрида $\text{Mg}_{16-x}\text{Al}_x\text{H}_y$. Сплошная линия указывает конфигурации с H на расстоянии от Al, пунктирная линия указывает конфигурации с H рядом с Al.

На рисунке 33 показана зависимость E_{Al}^b от количества атомов водорода y в суперячейке для гидрида $\text{Mg}_{15}\text{AlH}_y$. Из рисунка 33 видно, что по мере увеличения содержания водорода $E_{\text{Al}}^b(\text{Mg}_{15}\text{AlH}_y)$ обеих конфигураций имеет тенденцию к уменьшению, и колебание значения $E_{\text{Al}}^b(\text{Mg}_{15}\text{AlH}_y)$ конфигураций с водородом рядом с алюминием представляет собой более значительным, чем $E_{\text{Al}}^b(\text{Mg}_{15}\text{AlH}_y)$ конфигураций с водородом на расстоянии от алюминия.

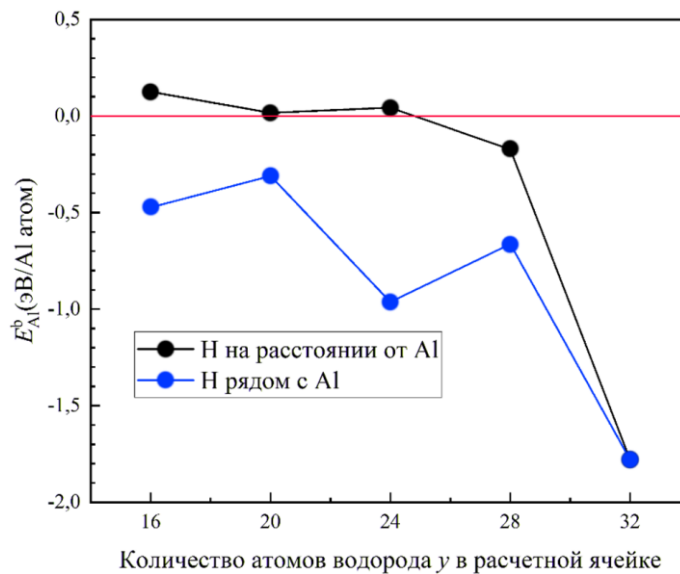


Рисунок 33 – Влияние атома H на E_{Al}^b гидрида $\text{Mg}_{15}\text{AlH}_y$

Для выявления причин, лежащих в основе изменения энергии связи, и тем самым влияния примеси Al на Mg-H взаимодействие, был проведен сравнительный анализ распределения электронной плотности в системах $Mg_{16-x}Al_xH_y$. Из рисунка 34 видно, что для водорода на расстоянии от алюминия, когда $y = 16$ атомы водорода связываются только с атомами Mg, расположенными дальше от атома Al. Замена центрального атома Mg на атом Al не приводит к существенному изменению распределения электронной плотности в области, удаленной от атома Al, но приводит к увеличению электронной плотности рядом с алюминием. Это можно объяснить более высоким количеством валентных электронов у Al по сравнению с Mg. Можно предположить, что увеличение электронной плотности, вызванное легированием Al, приводит к небольшому усилению ковалентных связей между атомами Mg и H на расстоянии от алюминия. Тот же эффект наблюдается и в других системах $Mg_{15}AlH_y$ при $y < 28$, и его можно считать причиной увеличения энергии связи водорода в гидриде магния с алюминием при $y < 28$. Из рисунка 35а) видно, что при $y \geq 28$ связь между атомами H и атомами Mg, расположенными на расстоянии от атома Al, насыщается, и появляются атомы nnH. Примесный атом Al приводит к образованию более прочной ковалентной связи между атомом Al и атомом nnH, чем между атомами Mg и nnH. Однако из-за более низкой теплоты разложения AlH_3 чем MgH_2 [4,190] можно предположить, что связь атомов H с атомом Al слабее, чем с атомом Mg. Кроме того, ослабление ковалентной связи между атомами nnnMg и H можно наблюдать на рисунке 35в) и рисунке 36в), что также приводит к уменьшению энергии связи водорода. Это можно объяснить более высокой электроотрицательностью Al (1,61, шкала Полинга [191]) по сравнению с электроотрицательностью Mg (1,31, шкала Полинга [191]), что позволяет атому Al притягивать электроны через "мост ковалентной связи" nnnMg-nnH-Al. Аналогично ситуации для водорода на расстоянии от алюминия с $y \geq 28$, для водорода рядом с алюминием более низкий $E_H^b(Mg_{15}AlH_y)$ во всем рассматриваемом диапазоне содержания водорода также можно объяснить усилением ковалентной связи между атомом Al и атомом nnH и ослаблением ковалентной связи между атомами nnnMg и H.

Изменение энергии связи алюминия можно объяснить связыванием атомов nnH, кластеризация которых приводит к увеличению энергии, необходимой для замены центрального атома Mg на атом алюминия внутри кластера. Для водорода на расстоянии от алюминия атомы nnH появляются только при $y = 28$ (рисунок 35а), и поэтому $E_{Al}^b(Mg_{15}AlH_y)$ для H на расстоянии от Al значительно уменьшается только при $y > 28$. Согласно рассчитанному нами распределению электронной плотности для всего рассматриваемого диапазона содержания водорода, большее колебание значения $E_{Al}^b(Mg_{15}AlH_y)$ для H рядом

с Al можно объяснить большим изменением связывания атомов nnH для H рядом с Al, чем для H на расстоянии от Al.

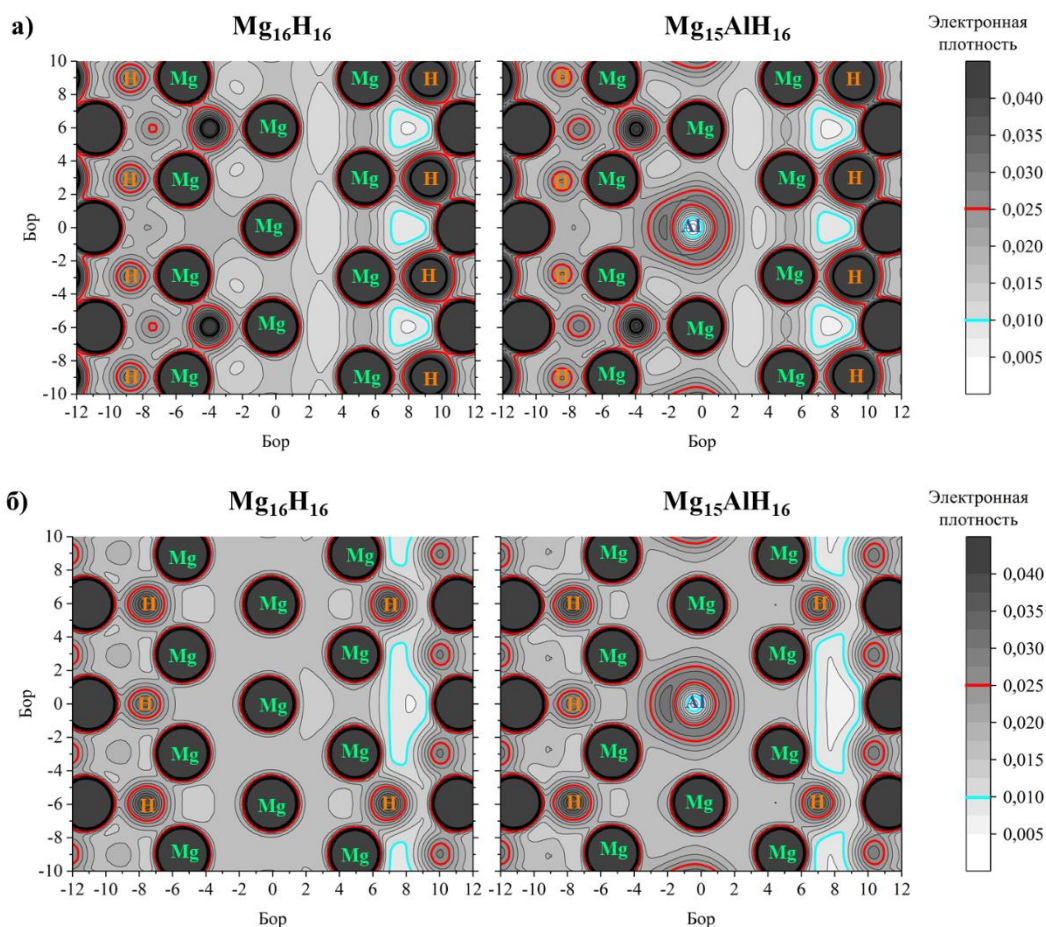
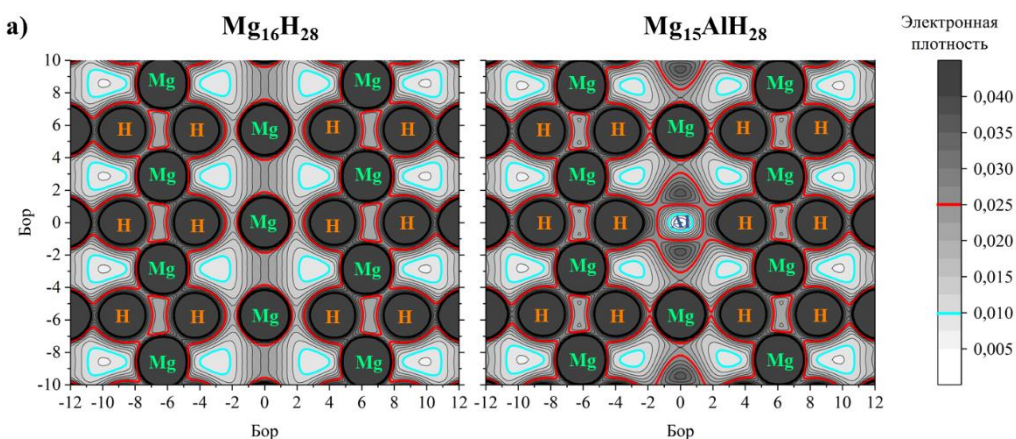


Рисунок 34 – Распределение электронной плотности в рассмотренной плоскости а) (110) и б) ($\bar{1}10$) $\text{Mg}_{16-x}\text{Al}_x\text{H}_{16}$, с водородом на расстоянии от алюминия. Красная и светло-голубая изоповерхности соответствуют плотности заряда 0,025 и 0,01 электрон/Бор³ соответственно. Шкала градаций серого цвета дана в единицах электрон/Бор³. Атомы магния обозначены зелеными, атомы алюминия обозначены темно-синими, атомы водорода обозначены оранжевыми.



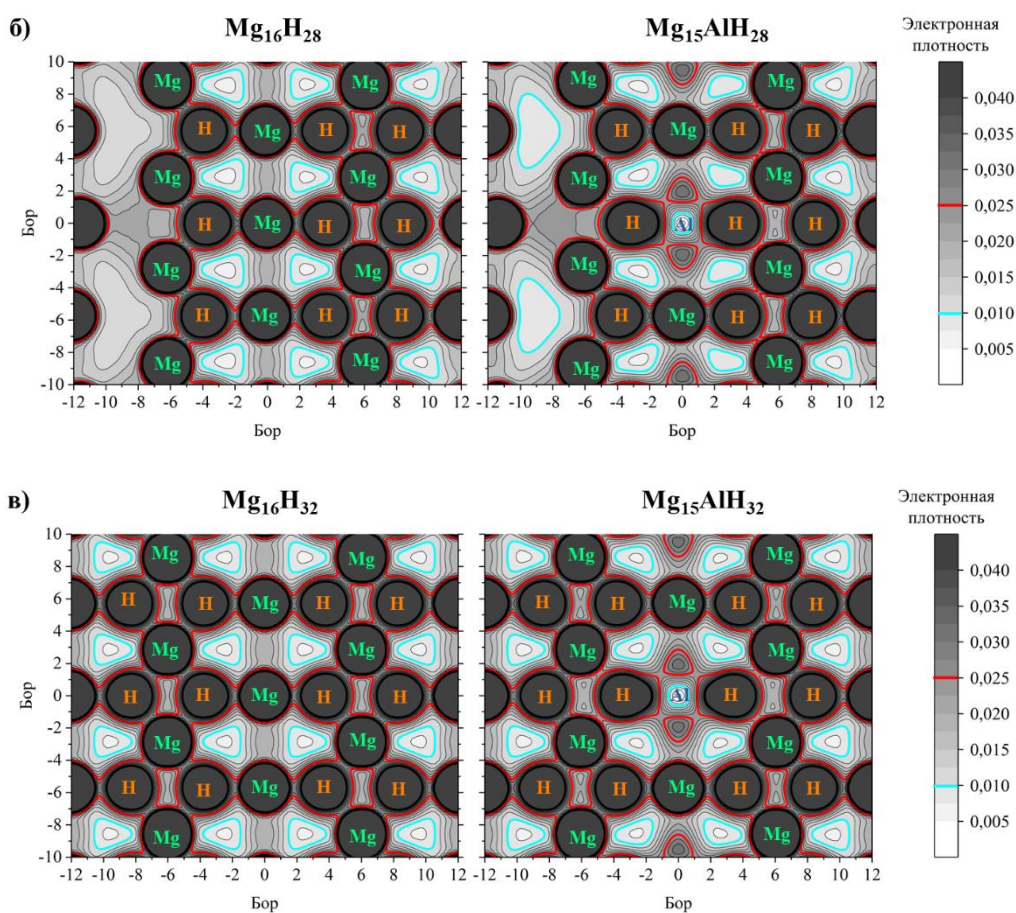
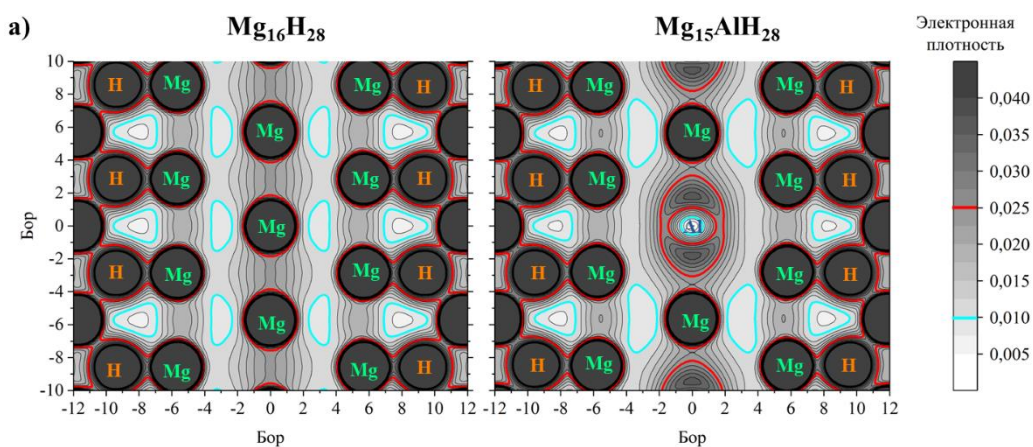


Рисунок 35 – Распределение электронной плотности в рассмотренной плоскости ($\bar{1}10$) а) $\text{Mg}_{16-x}\text{Al}_x\text{H}_{28}$ с водородом на расстоянии от алюминия, б) $\text{Mg}_{16-x}\text{Al}_x\text{H}_{28}$ с водородом рядом с алюминием, и в) $\text{Mg}_{16-x}\text{Al}_x\text{H}_{32}$. Красная и светло-голубая изоповерхности соответствуют плотности заряда 0,025 и 0,01 электрон/Бор³ соответственно. Шкала градаций серого цвета дана в единицах электрон/ Бор³. Атомы магния обозначены зелеными, атомы алюминия обозначены темно-синими, атомы водорода обозначены оранжевыми.



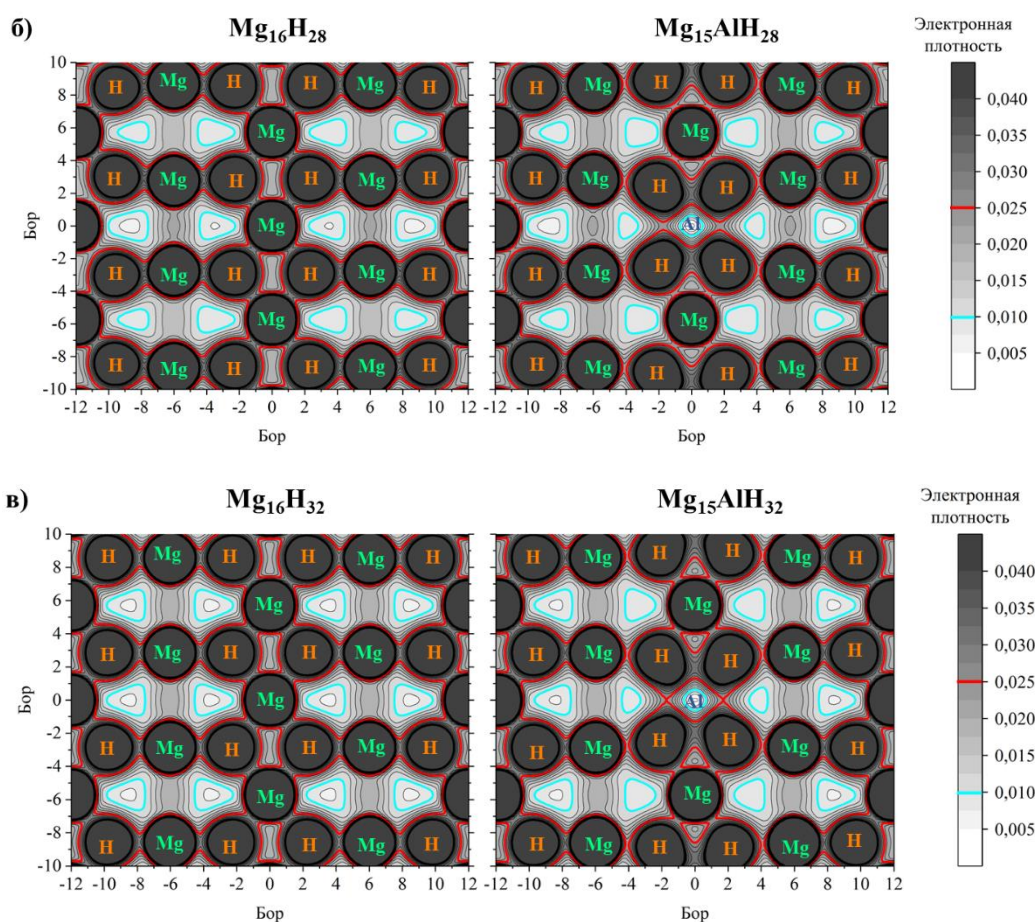


Рисунок 36 – Распределение электронной плотности в рассмотренной плоскости (110) а) $\text{Mg}_{16-x}\text{Al}_x\text{H}_{28}$ с водородом на расстоянии от алюминия, б) $\text{Mg}_{16-x}\text{Al}_x\text{H}_{28}$ с водородом рядом с алюминием, и в) $\text{Mg}_{16-x}\text{Al}_x\text{H}_{32}$. Красная и светло-голубая изоповерхности соответствуют плотности заряда 0,025 и 0,01 электрон/Бор³ соответственно. Шкала градаций серого цвета дана в единицах электрон/ Бор³. Атомы магния обозначены зелеными, атомы алюминия обозначены темно-синими, атомы водорода обозначены оранжевыми.

Следует отметить, что хотя в разделе 4.1 сказано, что в системе $\text{Mg}_{16-x}\text{Al}_x\text{H}_y$ ($y \leq 24$) ОЦТ структура не формируется, механизм, разработанный в этом разделе, тоже применяется для ГПУ, ОЦК и ГЦК структур в связи с тем, что этот механизм основан на расстоянии водорода от алюминия и поэтому не зависит от типа решетки.

4.3 Экспериментальное исследование влияния примеси Al на накопление и десорбцию водорода в гидриде Mg

На рисунке 37 представлены СЭМ изображения пленки Mg (рисунок 37а) со спектром, полученным методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) (рисунок

37б), а также представлены СЭМ изображения пленки Mg–10%Al (рисунок 37в) со спектром ЭДС (рисунок 37г).

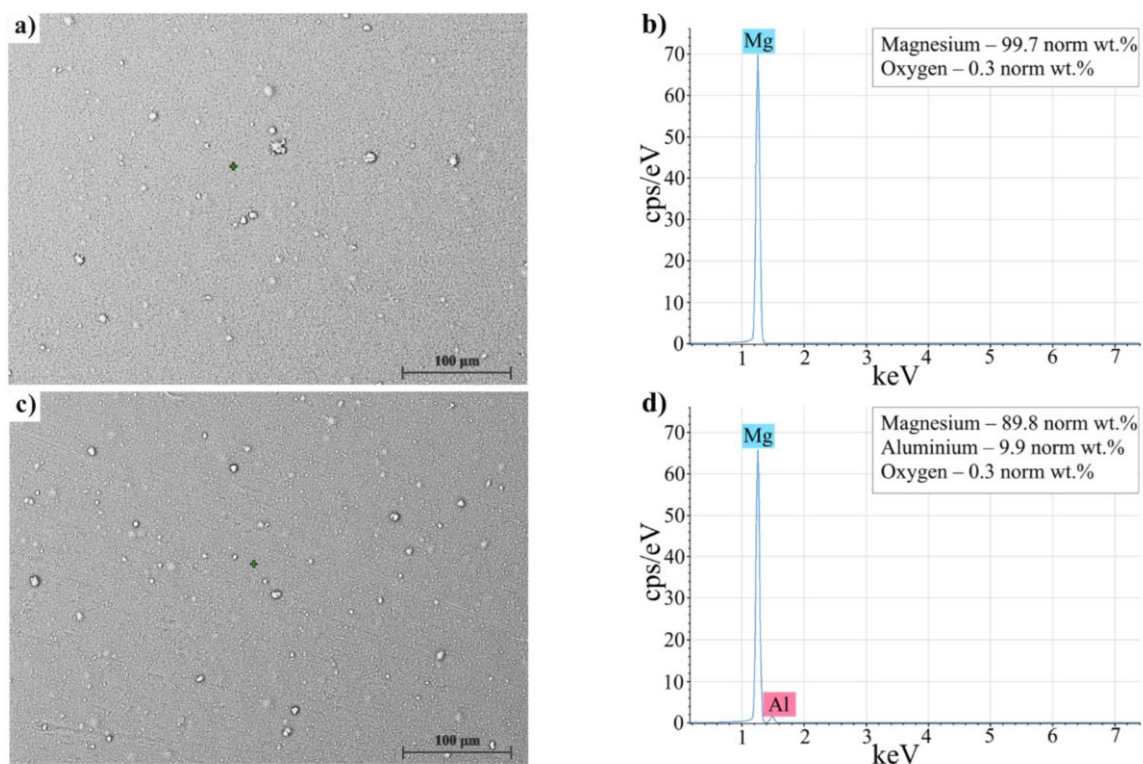


Рисунок 37 – Изображения СЭМ и спектры ЭДС покрытий Mg (а,б) и Mg–10%Al (в,г).

Структура пленок была однородной. Микротрещины, микропустот и другие видимые дефекты на поверхности не наблюдались. Спектр ЭДС пленки Mg свидетельствовал об отсутствии примесей на поверхности. Кроме того, согласно спектру ЭДС пленка Mg–10%Al состояла из магния с содержанием алюминия 9,9%, что соответствовало заданному соотношению. На рисунке 38 представлены дифрактограммы пленок чистого Mg и Mg–10%Al до (а) и после активации и гидрирования при температуре 330 °С (б).

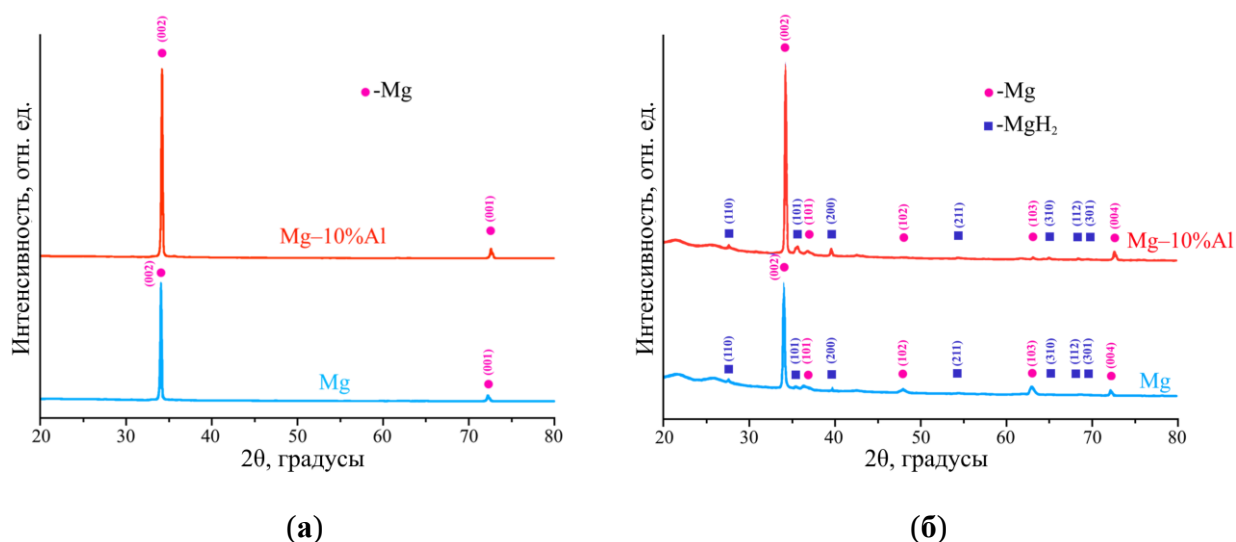


Рисунок 38 – Дифрактограммы покрытий Mg и Mg–10%Al до (а) и после активации и наводороживания при температуре 330 °С (б).

Согласно приведенной выше дифрактограмме, пленки Mg и Mg–10%Al содержат только Mg-фазу с гексагональной плотноупакованной решеткой. После гидрирования наблюдается переход фазы Mg в ОЦТ-фазу MgH₂. Отсутствие пиков фазы Al на рентгенограмме пленки Mg–10%Al можно объяснить тем, что Al в виде твердого раствора равномерно распределяется по пленке. На рисунке 39 показаны изображения СЭМ гидрированной пленки Mg (рисунок 39а) со спектром ЭДС (рисунок 39б) и гидрированной пленки Mg–10% Al (рисунок 39в) со спектром ЭДС (рисунок 39г). На изображении СЭМ пленки Mg (рисунок 39а) можно выделить две области образца с разным серым уровнем. По спектру ЭДС темные участки на поверхности, определяемые по режиму ДООЭ (дифракция отражённых электронов), состоят из чистого магния и элементов, которые не были захвачены из-за чувствительности энергодисперсионного рентгеновского спектрометра, например, к водороду. В связи с этим эти выделения второй фазы на поверхности пленки представляют собой гидрид магния [4,192]. Более яркая область представляет собой металлический Mg, который демонстрирует более высокую вторичную электронную эмиссию, чем MgH₂ [193]. Так, при гидрировании на поверхности пленки магния начинают появляться зародыши MgH₂, которые растут по мере взаимодействия магния с водородом [194]. Однако, как видно из рисунка 39в, зародышей MgH₂ на поверхности пленки Mg–10%Al визуально не обнаружено, что свидетельствует о диффундировании водорода в объем пленки без образования фазы гидрида на поверхности в процессе гидрирования. Это могло свидетельствовать о более равномерном распределении водорода в пленке, тогда как для чистого магния взаимодействие с

водородом сопровождается образованием гидридов на поверхности непосредственно в процессе гидрирования.

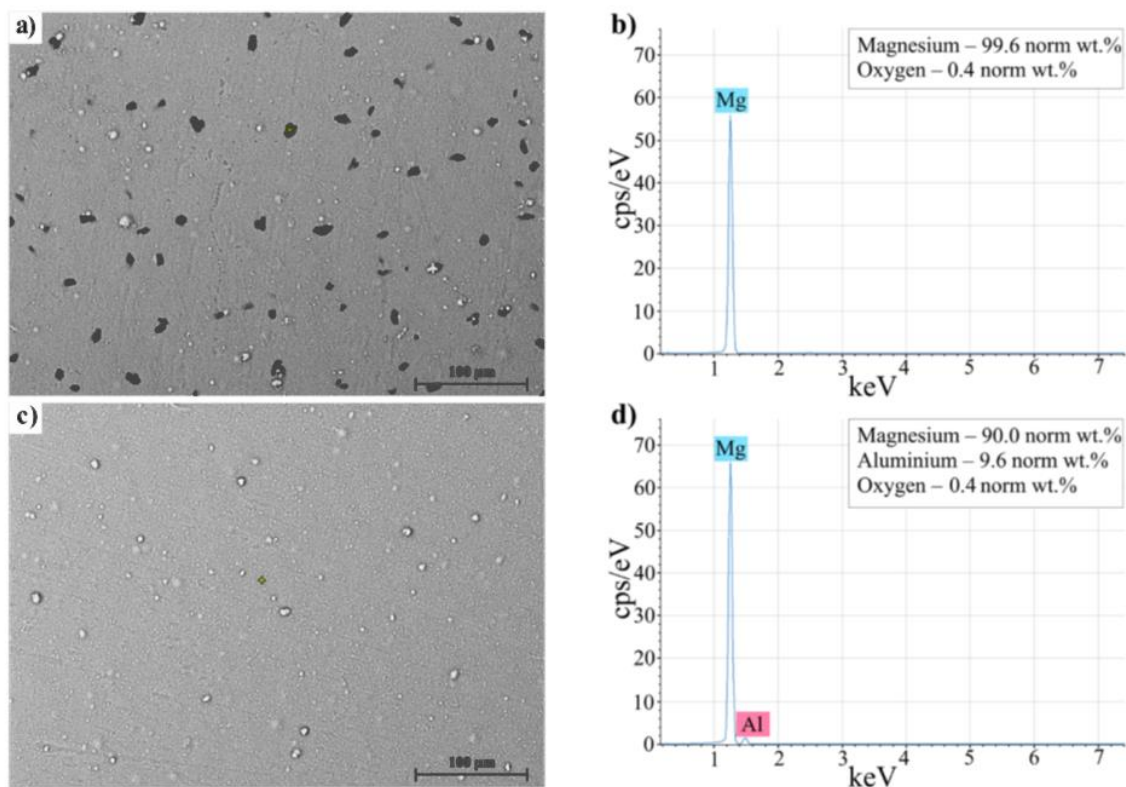


Рисунок 39 – Изображения СЭМ и спектры ЭДС покрытий Mg(а,б) и Mg–10%Al (в,г) после наводороживания при давлении водорода 30 атм, температуре 310 °С и скорости нагрева 8 °С/мин.

На рисунке 40 представлено содержание водорода в пленках Mg и Mg–10%Al после гидрирования при разных температурах. Содержание водорода в каждом образце было измерено не менее трех раз. Относительная ошибка составила $\pm 2,5\%$. Как видно из рисунка 40, пленка Mg–10%Al показала наилучшую скорость гидрирования в диапазоне температур от 300 до 330 °С, что свидетельствовало о каталитическом эффекте алюминия в магнии. Содержание водорода в гидрированной пленке Mg–10%Al более чем в два раза выше, чем в гидрированной пленке Mg после наводороживания при температуре 320 °С.

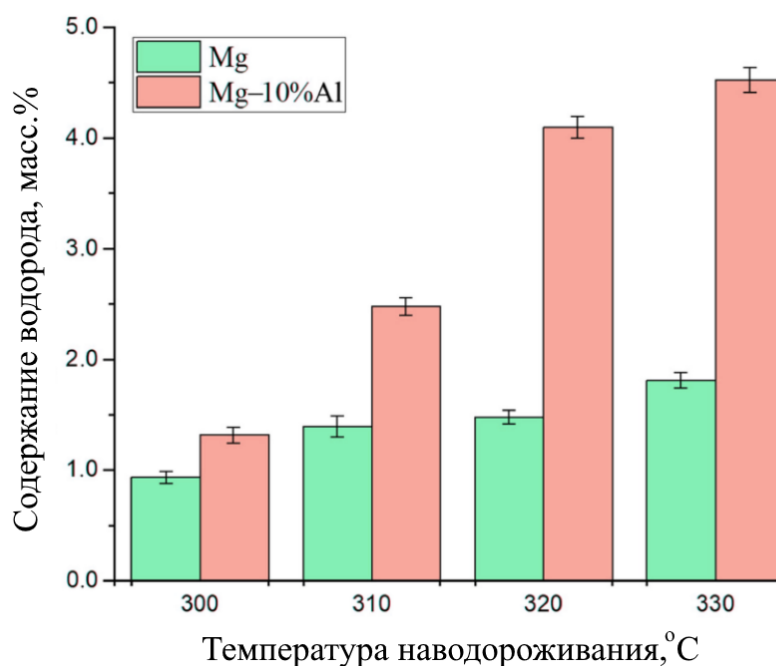


Рисунок 40 – Зависимость содержания водорода в пленках Mg и Mg–10%Al от температуры наводороживания.

Фазовый состав каждой пленки до и после гидрирования показан в таблице 10. Из таблицы 10 следует отметить, что ГПУ-фаза Mg в системе Mg–10%Al после гидрирования состоит из ГПУ-Mg-H твердого раствора и ГПУ-Mg-Al-H твердого раствора. ОЦТ-фаза MgH_2 в Mg–10%Al после гидрирования состоит из ОЦТ-MgH₂ и ОЦТ-Mg_xAl_{1-x}H₂. Таким образом, постоянные решетки для ГПУ-Mg и ОЦТ-MgH₂ в системе Mg–10%Al после гидрирования, приведенные в таблице 10, должны быть средними из соответствующих двух частей. ОЦТ-MgH₂ в пленке Mg после гидрирования не содержит атомов Al, можно сравнить разницу постоянных решетки ОЦТ-MgH₂ между расчетными (таблица 9) и экспериментальными (таблица 10) результатами:

$$\Delta a(\text{MgH}_2 \text{ ОЦТ}) = \frac{4.617 - 4.513}{4.617} = 2,25\% \quad (28)$$

$$\Delta c(\text{MgH}_2 \text{ ОЦТ}) = \frac{2.921 - 3.021}{2.921} = -3,44\% \quad (29)$$

Из таблицы 10 можно получить, что после гидрирования объем элементарной ячейки ГПУ-Mg составляет на ~2,7% больше в Mg–10%Al, чем в Mg, а объем элементарной ячейки ОЦТ-MgH₂ составляет только на 1 % больше в Mg–10%Al, чем в Mg. Это, в принципе, может объясняет более низкое содержание ОЦТ-MgH₂ (объем.%), но более высокое содержание водорода в гидрированном Mg–10%Al, чем в гидрированном чистом Mg.

Таблица 10 – Результаты рентгеноструктурного анализа пленок магния и Mg–10%Al до и после гидрирования

Образец	Фаза	Содержание фазы, объем. %	Постоянные решетки, Å
Mg	Mg, ГПУ	100	$a=3,300$ $c=5,221$
Mg–10%Al	Mg, ГПУ	100	$a=3,299$ $c=5,198$
Mg (H ₂ 330 °C)	Mg, ГПУ	68	$a=3,166$ $c=5,185$
	MgH ₂ , ОЦТ	32	$a=4,617$ $c=2,921$
Mg–10%Al (H ₂ 330 °C)	Mg, ГПУ	71	$a=3,191$ $c=5,240$
	MgH ₂ , ОЦТ	29	$a=4,558$ $c=3,026$

При гидрировании Mg-Al в нашем эксперименте образования AlH₃ не наблюдалось. Этому есть два объяснения: (1) образование AlH₃ возможно только при высоких давлениях водорода (более 25 кбар) [42,195,196]; (2) температуры, использованные для достижения приемлемой кинетики для MgH₂, превышают температуру разложения AlH₃, поскольку AlH₃ может быть разложен на Al и H₂ при 170 °C, и энтальпия разложения составляет всего 10 кДж·моль⁻¹ H₂ [190].

Наконец, на основе настоящего теоретического исследования, а также экспериментальных данных, на рисунке 41 предлагается схема структурных фазовых превращений в магнии, вызванных водородом, без и с примесными атомами Al.

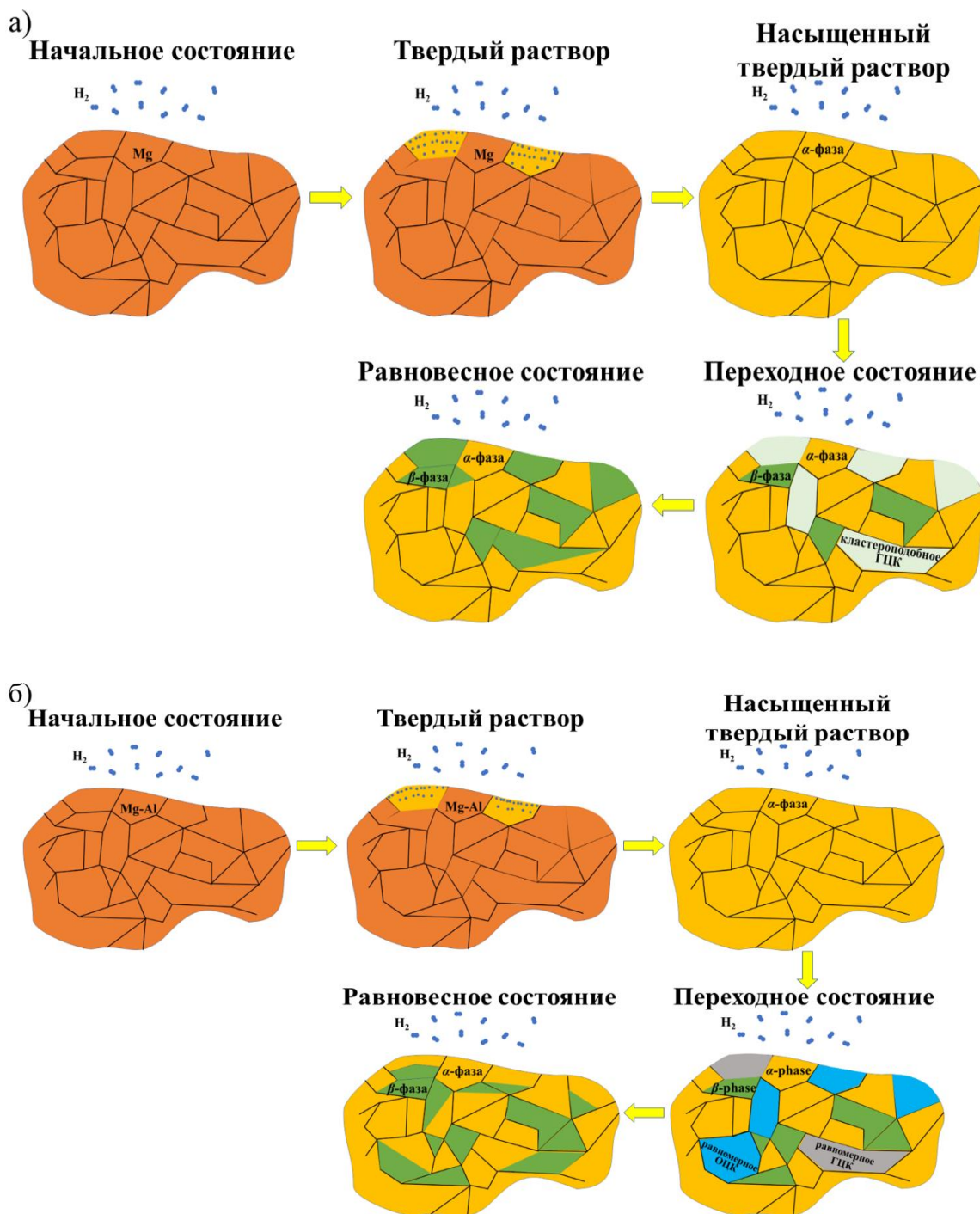


Рисунок 41 – Схема структурных фазовых превращений в магнии, вызванных водородом, без а) и с б) примесными атомами Al. Ненаводороживанная система, Молекулы H₂, α -фаза, β -фаза, ГЦК-структура с кластероподобным распределением H, ГЦК-структура с равномерным распределением H и ОЦК-структура с равномерным распределением H представлены соответственно темно-оранжевым, темно-синим, светло-оранжевым, темно-зеленым, светло-зеленым, серым и светло-голубым цветом.

В чистом Mg можно предложить два подхода к формированию гидрида MgH_2 (β -фазы): (1) При гидрировании чистого Mg за счет непрерывной диффузии атомов водорода в междоузлия решетки Mg происходит фазовый переход из насыщенного твердого раствора (α -фаза). По мере проникновения атомов водорода через поверхность и входа в ячейку насыщенной α -фазы формируется ГЦК-структура с кластероподобным распределением водорода, что приводит к медленной диффузии атомов водорода и, тем самым, накоплению атомов водорода в структуре до тех пор, пока образуется гидрид MgH_2 . (2) Области с ГЦК-структурой и кластерообразным распределением водорода в объеме Mg могут существовать более длительное время до насыщения абсорбции водорода по сравнению с такими областями на поверхности. Как упоминалось в разделе 4.1 насыщение абсорбции водорода достигается, когда примерно более 80 % порошков имеют 80 % и более покрытия поверхности гидридами. Когда процесс гидрирования прекращается, атомы H по областям с ГЦК-структурой и кластероподобным распределением водорода в объеме Mg собираются вместе, при этом ГЦК-фаза распадается на ОЦТ- β -фазу и ГПУ- α -фазу. В магнии с примесными атомами алюминия на начальной стадии гидрирования должны формироваться ОЦК- и ГЦК-структуры с равномерным распределением водорода, которые служат каналами для быстрой диффузии водорода без накопления атомов водорода в структуре. Большинство этих каналов, особенно каналы, находящиеся на поверхности, могут существовать до окончания абсорбции водорода, а затем распасться на ОЦТ- β -фазу и ГПУ- α -фазу.

В связи с тем, что процесс десорбции водорода является обратным процессу абсорбции водорода, схема, представленная в рисунке 41, также может объяснить более быструю десорбцию водорода из Mg-10%Al пленки (рисунок 42). На рисунке 42 представлены термодесорбционный спектр водорода, десорбированного из пленок Mg и Mg-10%Al, которые гидрированы при температуре 330 °C и давлении водорода 30 атм. Скорость десорбции для линейного участка (1 минута) для магниевой пленки и Mg-10 ат.% Al составила 3×10^{-14} моль(H_2)/ $\text{cm}^2 \cdot \text{с}$ и 31×10^{-14} моль(H_2)/ $\text{cm}^2 \cdot \text{с}$.

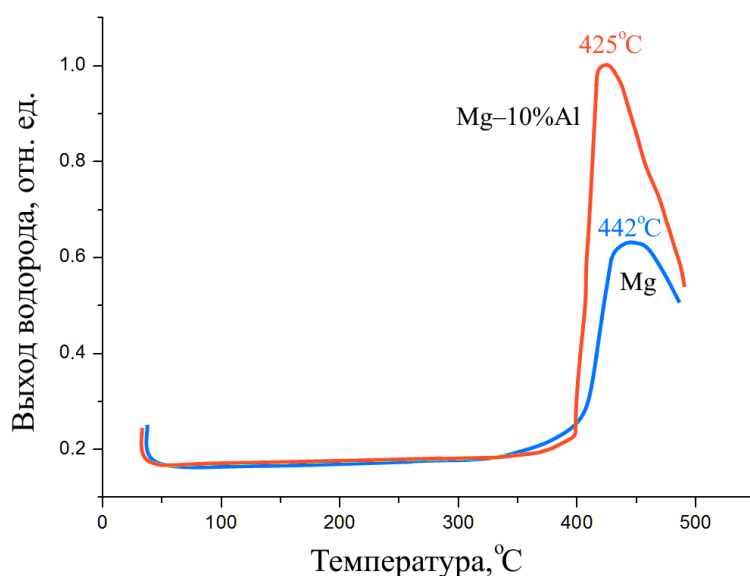


Рисунок 42 – График зависимости потока водорода, десорбированного из покрытий Mg и Mg–10%Al, от температуры.

Десорбция водорода из обеих пленок начинается ранее 400 °C. Наиболее интенсивная десорбция водорода из пленки Mg–10%Al начинается при 395 °C, а пиковая температура составляет около 425 °C. Для пленки Mg пиковая температура составляет около 442 °C. Более низкая начальная температура десорбции водорода из Mg–10%Al пленки обусловлена более низкой энергией связи водорода в Mg–Al–H системе с высокой концентрацией водорода (рисунок 32).

На основе полученных выше результатов, что теоретические расчеты успешно объяснили экспериментально наблюдаемый градиент распределения водорода в твердом растворе Mg–Al–H, значительно более высокое содержание водорода в пленке Mg–10%Al, чем в пленке Mg, более низкую температуру выделения водорода из пленки Mg–10% Al, чем из пленки Mg, и более высокую скорость десорбции водорода из пленки Mg–10% Al, чем из пленки Mg, предложенный нами метод позволил глубже, на атомарном уровне, понять механизмы «поведения» водорода в магнии при растворении в нем алюминия. Это говорит о том, что помимо экспериментальных результатов важно провести теоретические расчеты, обосновывающие каталитический эффект различных добавок. Сочетание теоретических расчетов и экспериментов позволяет оптимизировать состав материала на основе магния и выбрать наиболее подходящие параметры гидрирования.

Заключение

По результатам исследований были сформулированы следующие выводы:

1. Установлено из первых принципов, что в твердом растворе системы Mg-Al-H увеличение числа атомов Al в решетке Mg приводит к уменьшению энергии связи Mg-H E_{H}^{b} .
2. В результате моделирования показано, что для системы Mg-Al-H при атомном соотношении H:Mg ниже 0,875 равномерное распределение водорода возможно как ГЦК-, так и в ОЦК-структурах, при достижении соотношения H:Mg до 0,875, ОЦК-структура Mg-Al-H с равномерным распределением водорода является более стабильной, чем ГЦК-структура Mg-Al-H.
3. Установлено, что при легировании Mg алюминием, наблюдается снижение энергии фазового перехода от ГПУ структуры к ГЦК структуре, при этом происходит снижение упругой деформации ГЦК структуры с равномерным распределением атомов водорода.
4. Установлено, что процесс гидрирования пленок магния и магния с алюминием сопровождается различными фазовыми переходами от магния до гидрида магния. Так, для магния без примеси фазовый переход осуществляется в виде ГПУ $\rightarrow$ ГЦК с кластероподобным распределением водорода $\rightarrow$ ОЦТ. Добавление алюминия приводит к изменению фазового перехода: ГПУ $\rightarrow$ ОЦК и ГЦК с равномерным распределением водорода $\rightarrow$ ОЦТ, что обусловлено повышением энергии связи водорода в магнии в присутствии алюминия.
5. При дегидрировании пленок Mg-10%Al скорость десорбции водорода выше на порядок по сравнению с пленками Mg (3×10^{-14} моль(H_2)/см²·с и 31×10^{-14} моль(H_2)/см²·с.), что связано с равномерным распределением атомов водорода в ГЦК и ОЦК структурах.
6. Выявлено влияние атомов Al на температуру десорбции водорода из пленок Mg. По сравнению с пленками чистого Mg наблюдается снижение температуры десорбции водорода из Mg-10 %Al пленки на 17 °С, что связано с меньшей стабильностью системы Mg-Al-H, при высоких концентрациях водорода.

В заключении автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю доктору технических наук, профессору Лидеру А.М., а также коллективу Отделения экспериментальной физики Инженерной школы ядерных технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета за помощь в организации экспериментов, участие в обсуждении полученных результатов. Отдельную благодарность автор выражает сотрудникам Отделения за поддержку и неоценимую помощь: Кудиярову В.Н., Святкину Л.А.

Список использованных источников и литературы

1. Abdellaoui M., Lakhal M., Bhihi M., El Khatabi M., Benyoussef A., El Kenz A., Loulidi M. First principle study of hydrogen storage in doubly substituted Mg based hydrides Mg_5MH_{12} ($M = B, Li$) and Mg_4BLiH_{12} // International Journal of Hydrogen Energy – 2016. – Vol. 41. – № 45. – P. 20908-20913. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.122>.
2. Zhang J., Yan S., Yu L.P., Zhou X.J., Zhou T., Peng P. Enhanced hydrogen storage properties and mechanisms of magnesium hydride modified by transition metal dissolved magnesium oxides // International Journal of Hydrogen Energy – 2018. – Vol. 43. – № 48. – P. 21864-21873. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.017>.
3. Wang Z.Y., Zhang X.L., Ren Z.H., Liu Y., Hu J.J., Li H.W., Gao M.X., Pan H.G., Liu Y.F. In situ formed ultrafine NbTi nanocrystals from a NbTiC solid-solution MXene for hydrogen storage in MgH_2 // Journal of Materials Chemistry A – 2019. – Vol. 7. – № 23. – P. 14244-14252. <http://doi.org/10.1039/c9ta03665b>.
4. Crivello J.C., Dam B., Denys R.V., Dornheim M., Grant D.M., Huot J., Jensen T.R., de Jongh P., Latroche M., Milanese C., Milcius D., Walker G.S., Webb C.J., Zlotea C., Yartys V.A. Review of magnesium hydride-based materials: development and optimisation // Applied Physics A – 2016. – Vol. 122. – № 2. – P. 97. <http://doi.org/10.1007/s00339-016-9602-0>.
5. Zhang J.F., Li Z.N., Wu Y.F., Guo X.M., Ye J.H., Yuan B.L., Wang S.M., Jiang L.J. Recent advances on the thermal destabilization of Mg-based hydrogen storage materials // Rsc Advances – 2019. – Vol. 9. – № 1. – P. 408-428. <http://doi.org/10.1039/c8ra05596c>.
6. Bhihi M., El Khatabi M., Lakhal M., Naji S., Labrim H., Benyoussef A., El Kenz A., Loulidi M. First principle study of hydrogen storage in doubly substituted Mg based hydrides // International Journal of Hydrogen Energy – 2015. – Vol. 40. – № 26. – P. 8356-8361. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.04.061>.
7. Wu X.X., Hu W. First-Principles Study of Pd Single-Atom Catalysis to Hydrogen Desorption Reactions on $MgH_2(110)$ Surface // Chinese Journal of Chemical Physics – 2019. – Vol. 32. – № 3. – P. 319-326. <http://doi.org/10.1063/1674-0068/cjcp1809209>.
8. Xie X.B., Chen M., Hu M.M., Wang B.L., Yu R.H., Liu T. Recent advances in magnesium-based hydrogen storage materials with multiple catalysts // International Journal of Hydrogen Energy – 2019. – Vol. 44. – № 21. – P. 10694-10712. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.237>.

9. Cheng F.Y., Tao Z.L., Liang J., Chen J. Efficient hydrogen storage with the combination of lightweight Mg/MgH₂ and nanostructures // *Chemical Communications* – 2012. – Vol. 48. – № 59. – P. 7334-7343. <http://doi.org/10.1039/c2cc30740e>.
10. Han Z.Y., Chen H.P., Zhou S.X. Dissociation and diffusion of hydrogen on defect-free and vacancy defective Mg (0001) surfaces: A density functional theory study // *Applied Surface Science* – 2017. – Vol. 394. – №. – P. 371-377. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.10.101>.
11. Jian Z., Dianwu Z., Yani H., Ping P., Jinshui L. Study on H₂ Adsorption and Dissociation Properties on Mg(0001) Surface // *Rare Metal Materials and Engineering* – 2009. – Vol. 38. – № 9. – P. 1518-1525. [http://doi.org/10.1016/S1875-5372\(10\)60049-5](http://doi.org/10.1016/S1875-5372(10)60049-5).
12. Klyukin K., Shelyapina M.G., Fruchart D. DFT calculations of hydrogen diffusion and phase transformations in magnesium // *Journal of Alloys and Compounds* – 2015. – Vol. 644. – №. – P. 371-377. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.039>.
13. Zhang L., Chen L., Fan X., Xiao X., Zheng J., Huang X. Enhanced hydrogen storage properties of MgH₂ with numerous hydrogen diffusion channels provided by Na₂Ti₃O₇ nanotubes // *Journal of Materials Chemistry A* – 2017. – Vol. 5. – № 13. – P. 6178-6185. <http://doi.org/10.1039/c7ta00566k>.
14. Zhang Y., Xiao X., Luo B., Huang X., Liu M., Chen L. Synergistic Effect of LiBH₄ and LiAlH₄ Additives on Improved Hydrogen Storage Properties of Unexpected High Capacity Magnesium Hydride // *Journal of Physical Chemistry C* – 2018. – Vol. 122. – № 5. – P. 2528-2538. <http://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b11222>.
15. Chen G., Zhang Y., Chen J., Guo X., Zhu Y., Li L. Enhancing hydrogen storage performances of MgH₂ by Ni nano-particles over mesoporous carbon CMK-3 // *Nanotechnology* – 2018. – Vol. 29. – № 26. – P. 265705. <http://doi.org/10.1088/1361-6528/aabcf3>.
16. Jangir M., Jain A., Agarwal S., Zhang T., Kumar S., Selvaraj S., Ichikawa T., Jain I.P. The enhanced de/re-hydrogenation performance of MgH₂ with TiH₂ additive // *International Journal of Energy Research* – 2018. – Vol. 42. – № 3. – P. 1139-1147. <http://doi.org/10.1002/er.3911>.
17. Zhang Q.Y., Huang Y.K., Xu L., Zang L., Guo H.N., Jiao L.F., Yuan H.T., Wang Y.J. Highly Dispersed MgH₂ Nanoparticle-Graphene Nanosheet Composites for Hydrogen Storage // *Acs Applied Nano Materials* – 2019. – Vol. 2. – № 6. – P. 3828-3835. <http://doi.org/10.1021/acsanm.9b00694>.
18. Zhang L.C., Wang K., Liu Y.F., Zhang X., Hu J.J., Gao M.X., Pan H.G. Highly active multivalent multielement catalysts derived from hierarchical porous TiNb₂O₇ nanospheres for the

- reversible hydrogen storage of MgH_2 // Nano Research – 2021. – Vol. 14. – № 1. – P. 148-156.
<http://doi.org/10.1007/s12274-020-3058-4>.
19. Webb C.J. A review of catalyst-enhanced magnesium hydride as a hydrogen storage material // Journal of Physics and Chemistry of Solids – 2015. – Vol. 84. – №. – P. 96-106.
<http://doi.org/10.1016/j.jpcs.2014.06.014>.
 20. Baran A., Polanski M. Magnesium-Based Materials for Hydrogen Storage-A Scope Review // Materials – 2020. – Vol. 13. – № 18. – P. 3993. <http://doi.org/10.3390/ma13183993>.
 21. Zhang X., Shen Z.Y., Jian N., Hu J.J., Du F., Yao J.H., Gao M.X., Liu Y.F., Pan H.G. A novel complex oxide $\text{TiVO}_{3.5}$ as a highly active catalytic precursor for improving the hydrogen storage properties of MgH_2 // International Journal of Hydrogen Energy – 2018. – Vol. 43. – № 52. – P. 23327-23335. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.216>.
 22. Kumar S., Singh V., Cassidy C., Pursell C., Nivargi C., Clemens B., Sowwan M. Hydrogenation of Mg nanofilms catalyzed by size-selected Pd nanoparticles: Observation of localized MgH_2 nanodomains // Journal of Catalysis – 2016. – Vol. 337. – №. – P. 14-25.
<http://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.01.018>.
 23. Mojica-Sanchez J.P., Zarate-Lopez T.I., Flores-Alvarez J.M., Reyes-Gomez J., Pineda-Urbina K., Gomez-Sandoval Z. Magnesium oxide clusters as promising candidates for hydrogen storage // Physical Chemistry Chemical Physics – 2019. – Vol. 21. – № 41. – P. 23102-23110.
<http://doi.org/10.1039/c9cp05075b>.
 24. Liao Q. Reactive Ball-milling Synthesis of Mg-based Hydrogen Storage Materials (in Chinese). Master Thesis, Chongqing University, Chongqing, 2017.
 25. Spatz P., Aebischer H.A., Krozer A., Schlapbach L. The diffusion of H in Mg and the nucleation and growth of MgH_2 in thin-films // Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-International Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics – 1993. – Vol. 181. – № 1-2. – P. 393-397. http://doi.org/10.1524/zpch.1993.181.Part_1_2.393.
 26. Hao S.Q., Sholl D.S. Hydrogen diffusion in MgH_2 and NaMgH_3 via concerted motions of charged defects // Applied Physics Letters – 2008. – Vol. 93. – № 25. – P. 251901.
<http://doi.org/10.1063/1.3046737>.
 27. Yartys V.A., Lototskyy M.V., Akiba E., Albert R., Antonov V.E., Ares J.R., Baricco M., Bourgeois N., Buckley C.E., von Colbe J.M.B., Crivello J.C., Cuevas F., Denys R.V., Dornheim M., Felderhoff M., Grant D.M., Hauback B.C., Humphries T.D., Jacob I., Jensen T.R., de Jongh P.E., Joubert J.M., Kuzovnikov M.A., Latroche M., Paskevicius M., Pasquini L., Popilevsky L., Skripnyuk V.M., Rabkin E., Sofianos M.V., Stuart A., Walker G., Wang H., Webb C.J., Zhu M. Magnesium based materials for hydrogen based energy storage: Past, present and future //

- International Journal of Hydrogen Energy – 2019. – Vol. 44. – № 15. – P. 7809-7859. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.212>.
28. Nogita K., Tran X.Q., Yamamoto T., Tanaka E., McDonald S.D., Gourlay C.M., Yasuda K., Matsumura S. Evidence of the hydrogen release mechanism in bulk MgH_2 // Scientific Reports – 2015. – Vol. 5. – №. – P. 8450. <http://doi.org/10.1038/srep08450>.
 29. Cermak J., Kral L. Hydrogen diffusion in Mg-H and Mg-Ni-H alloys // Acta Materialia – 2008. – Vol. 56. – № 12. – P. 2677-2686. <http://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.02.003>.
 30. Tien H.-Y., Tanniru M., Wu C.-Y., Ebrahimi F. Effect of hydride nucleation rate on the hydrogen capacity of Mg // International Journal of Hydrogen Energy – 2009. – Vol. 34. – № 15. – P. 6343-6349. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.06.008>.
 31. Cermak J., Kral L., Roupčova P. Significantly decreased stability of MgH_2 in the Mg-In-C alloy system: Long-period-stacking-ordering as a new way how to improve performance of hydrogen storage alloys? // Renewable Energy – 2020. – Vol. 150. – №. – P. 204-212. <http://doi.org/10.1016/j.renene.2019.12.107>.
 32. Rabkin E., Skripnyuk V., Estrin Y. Ultrafine-Grained Magnesium Alloys for Hydrogen Storage Obtained by Severe Plastic Deformation // Frontiers in Materials – 2019. – Vol. 6. – №. – P. 240240. <http://doi.org/10.3389/fmats.2019.00240>.
 33. Norberg N.S., Arthur T.S., Fredrick S.J., Prieto A.L. Size-Dependent Hydrogen Storage Properties of Mg Nanocrystals Prepared from Solution // Journal of the American Chemical Society – 2011. – Vol. 133. – № 28. – P. 10679-10681. <http://doi.org/10.1021/ja201791y>.
 34. Au Y.S., Obbink M.K., Srinivasan S., Magusin P., de Jong K.P., de Jongh P.E. The Size Dependence of Hydrogen Mobility and Sorption Kinetics for Carbon-Supported MgH_2 Particles // Advanced Functional Materials – 2014. – Vol. 24. – № 23. – P. 3604-3611. <http://doi.org/10.1002/adfm.201304060>.
 35. Wang H., Zhang S.F., Liu J.W., Ouyang L.Z., Zhu M. Enhanced dehydrogenation of nanoscale MgH_2 confined by ordered mesoporous silica // Materials Chemistry and Physics – 2012. – Vol. 136. – № 1. – P. 146-150. <http://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.06.044>.
 36. Zidan R., Garcia-Diaz B.L., Fewox C.S., Stowe A.C., Gray J.R., Harter A.G. Aluminium hydride: a reversible material for hydrogen storage // Chemical Communications – 2009. – Vol. 10.1039/b901878f. – № 25. – P. 3717-3719. <http://doi.org/10.1039/b901878f>.
 37. Wang Y.Q., Lu S.X., Zhou Z.Y., Zhou W.Z., Guo J., Lan Z.Q. Effect of transition metal on the hydrogen storage properties of Mg-Al alloy // Journal of Materials Science – 2017. – Vol. 52. – № 5. – P. 2392-2399. <http://doi.org/10.1007/s10853-016-0533-0>.

38. Pacanowski S., Wachowiak M., Jabłoński B., Szymański B., Smardz L. Interface mixing and hydrogen absorption in Pd/Mg and Pd/Al/Mg thin films // *International Journal of Hydrogen Energy* – 2021. – Vol. 46. – № 1. – P. 806-813. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.175>.
39. Xin G., Yang J., Zhang G., Zheng J., Li X. Promising hydrogen storage properties and potential applications of Mg–Al–Pd trilayer films under mild conditions // *Dalton Transactions* – 2012. – Vol. 41. – № 38. – P. 11555-11558. <http://doi.org/10.1039/C2DT30946G>.
40. Lyu J., Elman R.R., Svyatkin L.A., Kudiiarov V.N. Theoretical and Experimental Research of Hydrogen Solid Solution in Mg and Mg-Al System // *Materials* – 2022. – Vol. 15. – № 5. – P. 1667. <http://doi.org/10.3390/ma15051667>.
41. Lyu J., Kudiiarov V., Lider A. Experimentally Observed Nucleation and Growth Behavior of Mg/MgH₂ during De/Hydrogenation of MgH₂/Mg: A Review // *Materials* – 2022. – Vol. 15. – № 22. – P. 8004. <http://doi.org/10.3390/ma15228004>.
42. Andreasen A. Hydrogenation properties of Mg-Al alloys // *International Journal of Hydrogen Energy* – 2008. – Vol. 33. – № 24. – P. 7489-7497. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.09.095>.
43. Huang S.-J., Chiu C., Chou T.-Y., Rabkin E. Effect of equal channel angular pressing (ECAP) on hydrogen storage properties of commercial magnesium alloy AZ61 // *International Journal of Hydrogen Energy* – 2018. – Vol. 43. – № 9. – P. 4371-4380. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.044>.
44. Crivello J.C., Nobuki T., Kato S., Abe M., Kuji T. Hydrogen absorption properties of the γ -Mg₁₇Al₁₂ phase and its Al-rich domain // *Journal of Alloys and Compounds* – 2007. – Vol. 446-447. – №. – P. 157-161. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.12.055>.
45. Kudiiarov V., Lyu J., Semyonov O., Lider A., Chaemchuen S., Verpoort F. Prospects of hybrid materials composed of MOFs and hydride-forming metal nanoparticles for light-duty vehicle hydrogen storage // *Applied Materials Today* – 2021. – Vol. 25. – №. – P. 101208. <http://doi.org/10.1016/j.apmt.2021.101208>.
46. Lai Q., Paskevicius M., Sheppard D.A., Buckley C.E., Thornton A.W., Hill M.R., Gu Q., Mao J., Huang Z., Liu H.K., Guo Z., Banerjee A., Chakraborty S., Ahuja R., Aguey-Zinsou K.-F. Hydrogen Storage Materials for Mobile and Stationary Applications: Current State of the Art // *Chemsuschem* – 2015. – Vol. 8. – № 17. – P. 2789-2825. <http://doi.org/10.1002/cssc.201500231>.
47. Qin T. Study on Nano-synthesis and Hydrogen Absorption/Desorption Properties of Mg-based Hydrogen Storage Materials with High Capacity (in Chinese). Master Thesis, Zhejiang University, Hangzhou, 2016.

48. Ding X., Chen R., Chen X., Cao W., Ding H., Su Y., Guo J. De-/hydrogenation mechanism of Mg-based hydrogen storage alloys and their microstructure and property control (in Chinese) // Chinese Journal of Nature – 2020. – Vol. 42. – № 3. – P. 179-186. <http://doi.org/10.3969/j.issn.0253-9608.2020.03.003>.
49. Lyu J.Z., Kudiiarov V., Lider A. An Overview of the Recent Progress in Modifications of Carbon Nanotubes for Hydrogen Adsorption // Nanomaterials – 2020. – Vol. 10. – № 2. – P. 255. <http://doi.org/10.3390/nano10020255>.
50. Han D.J., Bang K.R., Cho H., Cho E.S. Effect of carbon nanoscaffolds on hydrogen storage performance of magnesium hydride // Korean Journal of Chemical Engineering – 2020. – Vol. 37. – № 8. – P. 1306-1316. <http://doi.org/10.1007/s11814-020-0630-2>.
51. Yang J., Hirano S. Improving the Hydrogen Reaction Kinetics of Complex Hydrides // Advanced Materials – 2009. – Vol. 21. – № 29. – P. 3023-3028. <http://doi.org/10.1002/adma.200803323>.
52. Sadhasivam T., Kim H.T., Jung S., Roh S.H., Park J.H., Jung H.Y. Dimensional effects of nanostructured Mg/MgH₂ for hydrogen storage applications: A review // Renewable & Sustainable Energy Reviews – 2017. – Vol. 72. – №. – P. 523-534. <http://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.107>.
53. Allendorf M.D., Hulvey Z., Gennett T., Ahmed A., Autrey T., Camp J., Cho E.S., Furukawa H., Haranczyk M., Head-Gordon M., Jeong S., Karkamkar A., Liu D.J., Long J.R., Meihaus K.R., Nayyar I.H., Nazarov R., Siegel D.J., Stavila V., Urban J.J., Veccham S.P., Wood B.C. An assessment of strategies for the development of solid-state adsorbents for vehicular hydrogen storage // Energy & Environmental Science – 2018. – Vol. 11. – № 10. – P. 2784-2812. <http://doi.org/10.1039/c8ee01085d>.
54. Zhang D., Gong A., Song Y., Yuan P., Peng J. Research Progress on the Application of Zeolite in Multiple Environmental Media (in Chinese) // Bulletin of the Chinese Ceramic Society – 2006. – Vol. 25. – № 6. – P. 129-134. <http://doi.org/10.3969/j.issn.1001-1625.2006.06.029>.
55. Zhang C., Gu A. The research status of hydrogen adsorption storage with carbon adsorbents (in Chinese) // Acta Energiæ Solaris Sinica – 2003. – Vol. 24. – № 1. – P. 121-128. <http://doi.org/10.3321/j.issn:0254-0096.2003.01.026>.
56. Zhang F., Feng C., Zhang L., Yu X. Study progress on the hydrogen storage material by physical absorption (in Chinese) // Bulletin of the Chinese Ceramic Society – 2013. – Vol. 32. – № 9. – P. 1785-1789,1793. <http://doi.org/>.
57. Viswanathan B. Hydrogen Storage. In *Energy Sources: Fundamentals of Chemical Conversion Processes and Applications*, Elsevier Science Bv: Amsterdam, 2017; 10.1016/b978-0-444-56353-8.00010-1pp. 185-212.

58. Sun Y.H., Shen C.Q., Lai Q.W., Liu W., Wang D.W., Aguey-Zinsou K.F. Tailoring magnesium based materials for hydrogen storage through synthesis: Current state of the art // *Energy Storage Materials* – 2018. – Vol. 10. – №. – P. 168-198. <http://doi.org/10.1016/j.ensm.2017.01.010>.
59. Zhu Q.L., Xu Q. Liquid organic and inorganic chemical hydrides for high-capacity hydrogen storage // *Energy & Environmental Science* – 2015. – Vol. 8. – № 2. – P. 478-512. <http://doi.org/10.1039/c4ee03690e>.
60. Германовна Ш.М. Структура, стабильность и динамика многокомпонентных гидридов металлов по данным теории функционала плотности и ядерного магнитного резонанса. Диссертация на соискание учёной степени доктора физико-математических наук, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 2018.
61. Xu W., Tao Z., Chen J. Progress of research on hydrogen storage (in Chinese) // *Progress in Chemistry* – 2006. – Vol. 18. – № 2. – P. 200-210. <http://doi.org/10.3321/j.issn:1005-281X.2006.02.008>.
62. Guo Z., Shi Y., Guo H., Shi X., Hu C. Discussion on hydrogen storage alloy (in Chinese) // *Shanxi Science and Technology* – 2019. – Vol. 34. – № 1. – P. 129-132. <http://doi.org/10.3969/j.issn.1004-6429.2019.01.034>.
63. Lyu J.Z., Lider A., Kudiiarov V. Using Ball Milling for Modification of the Hydrogenation/Dehydrogenation Process in Magnesium-Based Hydrogen Storage Materials: An Overview // *Metals* – 2019. – Vol. 9. – № 7. – P. 768. <http://doi.org/10.3390/met9070768>.
64. Park H.R., Kwon S.N., Song M.Y. Effects of Milling Time on the Hydrogen Storage Properties of Mg-based Transition Metals-added Alloys // *Materials Science-Medziagotyra* – 2018. – Vol. 24. – № 2. – P. 166-171. <http://doi.org/10.5755/j01.ms.24.2.18395>.
65. Korablov D., Besenbacher F., Jensen T.R. Kinetics and thermodynamics of hydrogenation-dehydrogenation for Mg-25%TM (TM = Ti, Nb or V) composites synthesized by reactive ball milling in hydrogen // *International Journal of Hydrogen Energy* – 2018. – Vol. 43. – № 34. – P. 16804-16814. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.05.091>.
66. Liang G., Huot J., Boily S., Van Neste A., Schulz R. Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH₂-Tm (Tm=Ti, V, Mn, Fe and Ni) systems // *Journal of Alloys and Compounds* – 1999. – Vol. 292. – № 1-2. – P. 247-252. [http://doi.org/10.1016/s0925-8388\(99\)00442-9](http://doi.org/10.1016/s0925-8388(99)00442-9).
67. Liang G., Huot J., Boily S., Van Neste A., Schulz R. Hydrogen storage properties of the mechanically milled MgH₂-V nanocomposite // *Journal of Alloys and Compounds* – 1999. – Vol. 291. – № 1-2. – P. 295-299. [http://doi.org/10.1016/s0925-8388\(99\)00268-6](http://doi.org/10.1016/s0925-8388(99)00268-6).

68. Pelletier J.F., Huot J., Sutton M., Schulz R., Sandy A.R., Lurio L.B., Mochrie S.G.J. Hydrogen desorption mechanism in MgH_2 -Nb nanocomposites // *Physical Review B* – 2001. – Vol. 63. – № 5. – P. 052103. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.052103>.
69. Huot J., Pelletier J.F., Liang G., Sutton M., Schulz R. Structure of nanocomposite metal hydrides // *Journal of Alloys and Compounds* – 2002. – Vol. 330-332. – №. – P. 727-731. [http://doi.org/10.1016/s0925-8388\(01\)01662-0](http://doi.org/10.1016/s0925-8388(01)01662-0).
70. Huot J., Pelletier J.F., Lurio L.B., Sutton M., Schulz R. Investigation of dehydrogenation mechanism of MgH_2 -Nb nanocomposites // *Journal of Alloys and Compounds* – 2003. – Vol. 348. – № 1-2. – P. 319-324 [Pii s0925-8388\(02\)00839-3. http://doi.org/10.1016/s0925-8388\(02\)00839-3](http://doi.org/10.1016/s0925-8388(02)00839-3).
71. de Castro J.F.R., Santos S.F., Costa A.L.M., Yavari A.R., Botta W.J., Ishikawa T.T. Structural characterization and dehydrogenation behavior of Mg-5 at.%Nb nano-composite processed by reactive milling // *Journal of Alloys and Compounds* – 2004. – Vol. 376. – № 1-2. – P. 251-256. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.01.021>.
72. Liu H., Wang X., Liu Y., Dong Z., Cao G., Li S., Yan M. Improved hydrogen storage properties of MgH_2 by ball milling with AlH_3 : preparations, de/rehydriding properties, and reaction mechanisms // *Journal of Materials Chemistry A* – 2013. – Vol. 1. – № 40. – P. 12527-12535. <http://doi.org/10.1039/C3TA11953J>.
73. Zhong H.C., Wang H., Ouyang L.Z. Improving the hydrogen storage properties of MgH_2 by reversibly forming Mg–Al solid solution alloys // *International Journal of Hydrogen Energy* – 2014. – Vol. 39. – № 7. – P. 3320-3326. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.074>.
74. Lu W.C., Ou S.F., Lin M.H., Wong M.F. Hydrogen absorption/desorption performance of Mg-Al alloys synthesized by reactive mechanical milling and hydrogen pulverization // *Journal of Alloys and Compounds* – 2016. – Vol. 682. – №. – P. 318-325. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.236>.
75. Oelerich W., Klassen T., Bormann R. Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials // *Journal of Alloys and Compounds* – 2001. – Vol. 315. – № 1-2. – P. 237-242. [http://doi.org/10.1016/s0925-8388\(00\)01284-6](http://doi.org/10.1016/s0925-8388(00)01284-6).
76. Oelerich W., Klassen T., Bormann R. Hydrogen sorption of nanocrystalline Mg at reduced temperatures by metal-oxide catalysts // *Advanced Engineering Materials* – 2001. – Vol. 3. – № 7. – P. 487-490. [http://doi.org/10.1002/1527-2648\(200107\)3:7<487::AID-ADEM487>3.0.CO;2-0](http://doi.org/10.1002/1527-2648(200107)3:7<487::AID-ADEM487>3.0.CO;2-0).
77. Dehouche Z., Klassen T., Oelerich W., Goyette J., Bose T.K., Schulz R. Cycling and thermal stability of nanostructured MgH_2 - Cr_2O_3 composite for hydrogen storage // *Journal of*

Alloys and Compounds – 2002. – Vol. 347. – № 1-2. – P. 319-323. [http://doi.org/10.1016/s0925-8388\(02\)00784-3](http://doi.org/10.1016/s0925-8388(02)00784-3).

78. Castro F.J., Bobet J.L. Hydrogen sorption properties of an Mg+WO₃ mixture made by reactive mechanical alloying // Journal of Alloys and Compounds – 2004. – Vol. 366. – № 1-2. – P. 303-308. [http://doi.org/10.1016/s0925-8388\(03\)00747-3](http://doi.org/10.1016/s0925-8388(03)00747-3).

79. Barkhordarian G., Klassen T., Bormann R. Fast hydrogen sorption kinetics of nanocrystalline Mg using Nb₂O₅ as catalyst // Scripta Materialia – 2003. – Vol. 49. – № 3. – P. 213-217. [http://doi.org/10.1016/s1359-6462\(03\)00259-8](http://doi.org/10.1016/s1359-6462(03)00259-8).

80. Barkhordarian G., Klassen T., Bormann R. Effect of Nb₂O₅ content on hydrogen reaction kinetics of Mg // Journal of Alloys and Compounds – 2004. – Vol. 364. – № 1-2. – P. 242-246. [http://doi.org/10.1016/s0925-8388\(03\)00530-9](http://doi.org/10.1016/s0925-8388(03)00530-9).

81. Friedrichs O., Sanchez-Lopez J.C., Lopez-Cartes C., Klassen T., Bormann R., Fernandez A. Nb₂O₅ "pathway effect" on hydrogen sorption in Mg // Journal of Physical Chemistry B – 2006. – Vol. 110. – № 15. – P. 7845-7850. <http://doi.org/10.1021/jp0574495>.

82. Jin S.A., Shim J.H., Cho Y.W., Yi K.W. Dehydrogenation and hydrogenation characteristics of MgH₂ with transition metal fluorides // Journal of Power Sources – 2007. – Vol. 172. – № 2. – P. 859-862. <http://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.04.090>.

83. Jin S.A., Shim J.H., Ahn J.P., Cho Y.W., Yi K.W. Improvement in hydrogen sorption kinetics of MgH₂ with Nb hydride catalyst // Acta Materialia – 2007. – Vol. 55. – № 15. – P. 5073-5079. <http://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.05.029>.

84. Malka I.E., Czujko T., Bystrzycki J. Catalytic effect of halide additives ball milled with magnesium hydride // International Journal of Hydrogen Energy – 2010. – Vol. 35. – № 4. – P. 1706-1712. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.12.024>.

85. de Castro J.F.R., Yavari A.R., LeMoulec A., Ishikawa T.T., Botta W.J. Improving H-sorption in MgH₂ powders by addition of nanoparticles of transition metal fluoride catalysts and mechanical alloying // Journal of Alloys and Compounds – 2005. – Vol. 389. – № 1-2. – P. 270-274. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.07.042>.

86. Deledda S., Borissova A., Poinsignon C., Botta W.J., Dornheim M., Klassen T. H-sorption in MgH₂ nanocomposites containing Fe or Ni with fluorine // Journal of Alloys and Compounds – 2005. – Vol. 404-406. – №. – P. 409-412. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.01.115>.

87. Malka I.E., Pisarek M., Czujko T., Bystrzycki J. A study of the ZrF₄, NbF₅, TaF₅, and TiCl₃ influences on the MgH₂ sorption properties // International Journal of Hydrogen Energy – 2011. – Vol. 36. – № 20. – P. 12909-12917. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.07.020>.

88. Ma L.P., Kang X.D., Dai H.B., Liang Y., Fang Z.Z., Wang P.J., Wang P., Cheng H.M. Superior catalytic effect of TiF_3 over TiCl_3 in improving the hydrogen sorption kinetics of MgH_2 : Catalytic role of fluorine anion // *Acta Materialia* – 2009. – Vol. 57. – № 7. – P. 2250-2258. <http://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.01.025>.
89. Chen D., Chen L., Liu S., Ma C.X., Chen D.M., Wang L.B. Microstructure and hydrogen storage property of Mg/MWNTs composites // *Journal of Alloys and Compounds* – 2004. – Vol. 372. – № 1-2. – P. 231-237. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.08.104>.
90. Bouaricha S., Dodelet J.P., Guay D. Study of the activation process of Mg-based hydrogen storage materials modified by graphite and other carbonaceous compounds // *Journal of Materials Research* – 2001. – Vol. 16. – № 10. – P. 2893-2905. <http://doi.org/10.1557/jmr.2001.0398>.
91. Wu C.Z., Wang P., Yao X., Liu C., Chen D.M., Lu G.Q., Cheng H.M. Effect of carbon/noncarbon addition on hydrogen storage behaviors of magnesium hydride // *Journal of Alloys and Compounds* – 2006. – Vol. 414. – № 1-2. – P. 259-264. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.07.021>.
92. Wu C.Z., Wang P., Yao X.D., Liu C., Chen D.M., Lu G.Q., Cheng H.M. Effects of SWNT and metallic catalyst on hydrogen absorption/desorption performance of MgH_2 // *Journal of Physical Chemistry B* – 2005. – Vol. 109. – № 47. – P. 22217-22221. <http://doi.org/10.1021/jp0545041>.
93. Wu C.Z., Wang P., Yao X., Liu C., Chen D.M., Lu G.Q., Cheng H.M. Hydrogen storage properties of MgH_2 /SWNT composite prepared by ball milling // *Journal of Alloys and Compounds* – 2006. – Vol. 420. – № 1-2. – P. 278-282. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.10.028>.
94. Zhou S., Yang M., Ma H., Zhang T., Zhang G. The Effect of Microlitic Carbon in Mg-based Composite Hydrogen-stored Materials (in Chinese) // *Journal of Shandong University of Science and Technology(Natural Science)* – 2009. – Vol. 28. – № 5. – P. 54-57, 80. <http://doi.org/10.3969/j.issn.1672-3767.2009.05.011>.
95. Zhou S.X., Zhang X.L., Li T., Wang N.F., Chen H.P., Zhang T.H., Yu H., Niu H.L., Liu D. Nano-confined magnesium for hydrogen storage from reactive milling with anthracite carbon as milling aid // *International Journal of Hydrogen Energy* – 2014. – Vol. 39. – № 25. – P. 13628-13633. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.02.092>.
96. Li F.B., Jiang L.J., Zhan F., Zheng Q., Wang S.M., Li G.B. Hydrogen Storage Characteristics of Mg-60% LaNi_5 Alloys Milled under Hydrogen (in Chinese) // *Journal of the Chinese Rare Earth Society* – 2004. – Vol. 22. – № 6. – P. 806-809. <http://doi.org/10.3321/j.issn:1000-4343.2004.06.017>.

97. Li F.B., Jiang L.J., Du J., Wang S.M., Liu X.P., Zhan F. Synthesis and hydrogenation properties of Mg-La-Ni-H system by reactive mechanical alloying // International Journal of Hydrogen Energy – 2006. – Vol. 31. – № 5. – P. 581-585. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.06.007>.
98. Liang G., Huot J., Boily S., Van Neste A., Schulz R. Hydrogen storage in mechanically milled Mg-LaNi₅ and MgH₂-LaNi₅ composites // Journal of Alloys and Compounds – 2000. – Vol. 297. – № 1-2. – P. 261-265. [http://doi.org/10.1016/s0925-8388\(99\)00592-7](http://doi.org/10.1016/s0925-8388(99)00592-7).
99. Fu Y., Groll M., Mertz R., Kulenovic R. Effect of LaNi₅ and additional catalysts on hydrogen storage properties of Mg // Journal of Alloys and Compounds – 2008. – Vol. 460. – № 1-2. – P. 607-613. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.06.008>.
100. Zhou C.S., Fang Z.G.Z., Ren C., Li J.Z., Lu J. Effect of Ti Intermetallic Catalysts on Hydrogen Storage Properties of Magnesium Hydride // Journal of Physical Chemistry C – 2013. – Vol. 117. – № 25. – P. 12973-12980. <http://doi.org/10.1021/jp402770p>.
101. Ren C., Fang Z.Z., Zhou C.S., Lu J., Ren Y., Zhang X.Y. Hydrogen Storage Properties of Magnesium Hydride with V-Based Additives // Journal of Physical Chemistry C – 2014. – Vol. 118. – № 38. – P. 21778-21784. <http://doi.org/10.1021/jp504766b>.
102. Molinas B., Ghilarducci A.A., Melnichuk M., Corso H.L., Peretti H.A., Agresti F., Bianchin A., Lo Russo S., Maddalena A., Principi G. Scaled-up production of a promising Mg-based hydride for hydrogen storage // International Journal of Hydrogen Energy – 2009. – Vol. 34. – № 10. – P. 4597-4601. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.09.076>.
103. Makihara Y., Umeda K., Shoji F., Kato K., Miyairi Y. Cooperative dehydriding mechanism in a mechanically milled Mg-50 mass% ZrMn₂ composite // Journal of Alloys and Compounds – 2008. – Vol. 455. – № 1-2. – P. 385-391. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.01.109>.
104. Wang P., Wang A.M., Zhang H.F., Ding B.Z., Hu Z.Q. Hydriding properties of a mechanically milled Mg-50 wt.% ZrFe_{1.4}Cr_{0.6} composite // Journal of Alloys and Compounds – 2000. – Vol. 297. – № 1-2. – P. 240-245. [http://doi.org/10.1016/s0925-8388\(99\)00590-3](http://doi.org/10.1016/s0925-8388(99)00590-3).
105. Lyu J.Z., Lider A.M., Kudiiarov V.N. An overview of progress in Mg-based hydrogen storage films // Chinese Physics B – 2019. – Vol. 28. – № 9. – P. 098801. <http://doi.org/10.1088/1674-1056/ab33f0>.
106. Zou J.X., Sun H.Q., Zeng X.Q., Ding W.J., Chang J.W. Preparation and growth behaviors of Mg films for hydrogen-storage (in Chinese) // Chinese Journal of Power Sources – 2011. – Vol. 35. – № 4. – P. 469-472. <http://doi.org/10.3969/j.issn.1002-087X.2011.04.034>.

107. Anders A. A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching // Thin Solid Films – 2010. – Vol. 518. – № 15. – P. 4087-4090. <http://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.10.145>.
108. Leon A., Knystautas E.J., Huot J., Schulz R. Hydrogenation characteristics of air-exposed magnesium films // Journal of Alloys and Compounds – 2002. – Vol. 345. – № 1-2. – P. 158-166. [http://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00394-8](http://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00394-8).
109. Le-Quoc H., Lacoste A., Miraglia S., Bechu S., Bes A., Laversenne L. MgH₂ thin films deposited by one-step reactive plasma sputtering // International Journal of Hydrogen Energy – 2014. – Vol. 39. – № 31. – P. 17718-17725. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.08.096>.
110. Ham B., Junkaew A., Arroyave R., Park J., Zhou H.C., Foley D., Rios S., Wang H., Zhang X. Size and stress dependent hydrogen desorption in metastable Mg hydride films // International Journal of Hydrogen Energy – 2014. – Vol. 39. – № 6. – P. 2597-2607. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.017>.
111. Leon A., Knystautas E.J., Huot J., Schulz R. Influence of the evaporation rate and the evaporation mode on the hydrogen sorption kinetics of air-exposed magnesium films // Thin Solid Films – 2006. – Vol. 496. – № 2. – P. 683-687. <http://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.227>.
112. He Y.P., Zhao Y.P. The role of Mg₂Si formation in the hydrogenation of Mg film and Mg nanoblade array on Si substrates // Journal of Alloys and Compounds – 2009. – Vol. 482. – № 1-2. – P. 173-186. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.03.153>.
113. Barawi M., Granero C., Diaz-Chao P., Manzano C.V., Martin-Gonzalez M., Jimenez-Rey D., Ferrer I.J., Ares J.R., Fernandez J.F., Sanchez C. Thermal decomposition of non-catalysed MgH₂ films // International Journal of Hydrogen Energy – 2014. – Vol. 39. – № 18. – P. 9865-9870. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.01.030>.
114. Ares J.R., Leardini F., Diaz-Chao P., Bodega J., Koon D.W., Ferrer I.J., Fernandez J.F., Sanchez C. Hydrogen desorption in nanocrystalline MgH₂ thin films at room temperature // Journal of Alloys and Compounds – 2010. – Vol. 495. – № 2. – P. 650-654. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.10.110>.
115. Ingason A.S., Olafsson S. Thermodynamics of hydrogen uptake in Mg films studied by resistance measurements // Journal of Alloys and Compounds – 2005. – Vol. 404-406. – №. – P. 469-472. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.02.103>.
116. Gautam Y.K., Chawla A.K., Khan S.A., Agrawal R.D., Chandra R. Hydrogen absorption and optical properties of Pd/Mg thin films prepared by DC magnetron sputtering // International

- Journal of Hydrogen Energy – 2012. – Vol. 37. – № 4. – P. 3772-3778.
<http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.04.041>.
117. Kumar S., Reddy G.L.N., Raju V.S. Hydrogen storage in Pd capped thermally grown Mg films: Studies by nuclear resonance reaction analysis // Journal of Alloys and Compounds – 2009. – Vol. 476. – № 1-2. – P. 500-506. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.09.080>.
118. Higuchi K., Kajioka H., Toiyama K., Fujii H., Orimo S., Kikuchi Y. In situ study of hydriding-dehydriding properties in some Pd/Mg thin films with different degree of Mg crystallization // Journal of Alloys and Compounds – 1999. – Vol. 293-295. – №. – P. 484-489.
[http://doi.org/10.1016/s0925-8388\(99\)00470-3](http://doi.org/10.1016/s0925-8388(99)00470-3).
119. Uchida H.T., Kirchheim R., Pundt A. Influence of hydrogen loading conditions on the blocking effect of nanocrystalline Mg films // Scripta Materialia – 2011. – Vol. 64. – № 10. – P. 935-937. <http://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2011.01.036>.
120. Qu J.L., Wang Y.T., Xie L., Zheng J., Liu Y., Li X.G. Superior hydrogen absorption and desorption behavior of Mg thin films // Journal of Power Sources – 2009. – Vol. 186. – № 2. – P. 515-520. <http://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.10.079>.
121. Reddy G.L.N., Kumar S., Sunitha Y., Kalavathi S., Raju V.S. Intermixing and formation of Pd-Mg intermetallics in Pd/Mg/Si films // Journal of Alloys and Compounds – 2009. – Vol. 481. – № 1-2. – P. 714-718. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.03.102>.
122. Sunitha Y., Reddy G.L.N., Kumar S., Raju V.S. Studies on interdiffusion in Pd/Mg/Si films: Towards improved cyclic stability in hydrogen storage // Applied Surface Science – 2009. – Vol. 256. – № 5. – P. 1553-1559. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.09.021>.
123. Siviero G., Bello V., Mattei G., Mazzoldi P., Battaglin G., Bazzanella N., Checchetto R., Miotello A. Structural evolution of Pd-capped Mg thin films under H₂ absorption and desorption cycles // International Journal of Hydrogen Energy – 2009. – Vol. 34. – № 11. – P. 4817-4826.
<http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.03.059>.
124. Callini E., Pasquini L., Rude L.H., Nielsen T.K., Jensen T.R., Bonetti E. Hydrogen storage and phase transformations in Mg-Pd nanoparticles // Journal of Applied Physics – 2010. – Vol. 108. – № 7. – P. 073513. <http://doi.org/10.1063/1.3490206>.
125. Tang F., Yuan W., Lu T.M., Wang G.C. In situ reflection high energy electron diffraction study of dehydrogenation process of Pd coated Mg nanoblades // Journal of Applied Physics – 2008. – Vol. 104. – № 3. – P. 033534. <http://doi.org/10.1063/1.2967735>.
126. Ares J.R., Leardini F., Diaz-Chao P., Ferrer I.J., Fernandez J.F., Sanchez C. Non-isothermal desorption process of hydrogenated nanocrystalline Pd-capped Mg films investigated

- by Ion Beam Techniques // International Journal of Hydrogen Energy – 2014. – Vol. 39. – № 6. – P. 2587-2596. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.11.130>.
127. Gharavi A.G., Akyildiz H., Ozturk T. Thickness effects in hydrogen sorption of Mg/Pd thin films // Journal of Alloys and Compounds – 2013. – Vol. 580. – №. – P. S175-S178. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.02.120>.
128. Higuchi K., Yamamoto K., Kajioka H., Toiyama K., Honda M., Orimo S., Fujii H. Remarkable hydrogen storage properties in three-layered Pd/Mg/Pd thin films // Journal of Alloys and Compounds – 2002. – Vol. 330-332. – №. – P. 526-530. [http://doi.org/10.1016/s0925-8388\(01\)01542-0](http://doi.org/10.1016/s0925-8388(01)01542-0).
129. Chung C.J., Lee S.C., Groves J.R., Brower E.N., Sinclair R., Clemens B.M. Interfacial Alloy Hydride Destabilization in Mg/Pd Thin Films // Physical Review Letters – 2012. – Vol. 108. – № 10. – P. 106102. <http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.106102>.
130. Qu J.L., Liu Y., Xin G.B., Zheng J., Li X.G. A kinetics study on promising hydrogen storage properties of Mg-based thin films at room temperature // Dalton Transactions – 2014. – Vol. 43. – № 15. – P. 5908-5912. <http://doi.org/10.1039/c3dt53646g>.
131. Jain P., Jain A., Vyas D., Kabiraj D., Khan S.A., Jain I.P. Comparative study on hydrogenation properties of Pd capped Mg and Mg/Al films // International Journal of Hydrogen Energy – 2012. – Vol. 37. – № 4. – P. 3779-3785. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.02.144>.
132. Domenech-Ferrer R., Sridharan M.G., Garcia G., Pi F., Rodriguez-Viejo J. Hydrogenation properties of pure magnesium and magnesium-aluminium thin films // Journal of Power Sources – 2007. – Vol. 169. – № 1. – P. 117-122. <http://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.01.049>.
133. Jain P., Jain A., Vyas D., Verma R., Khan S.A., Jain I.P. The effects of Ni and Mg₂Ni interlayer on hydrogenation properties of Pd sandwiched Mg films // Journal of Alloys and Compounds – 2011. – Vol. 509. – № 5. – P. 2105-2110. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.151>.
134. Wang H., Ouyang L.Z., Peng C.H., Zeng M.Q., Chung C.Y., Zhu M. MmM₅/Mg multi-layer hydrogen storage thin films prepared by dc magnetron sputtering // Journal of Alloys and Compounds – 2004. – Vol. 370. – № 1-2. – P. L4-L6. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.09.019>.
135. Wang H., Ouyang L.Z., Zeng M.Q., Zhu M. Hydrogen sorption properties of Mg/Mm-Ni multi-layer film prepared by thermal evaporation // Journal of Alloys and Compounds – 2004. – Vol. 375. – № 1-2. – P. 313-317. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.12.009>.

136. Ouyang L.Z., Wang H., Zhu M., Zou J., Chung C.Y. Microstructure of MmM₅/Mg multi-layer films prepared by magnetron sputtering // Journal of Alloys and Compounds – 2005. – Vol. 404-406. – №. – P. 485-489. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.01.120>.
137. Ouyang L.Z., Wang H., Zou J., Zhu M. Microstructure of MmNi_{3.5}(CoAlMn)_{1.5}/Mg Multi-layers for Hydrogen Storage (in Chinese) // Journal of Wuhan University of Technology – 2006. – Vol. 28. – № z1. – P. 325-331. <http://doi.org/10.3321/j.issn:1671-4431.2006.z1.055>.
138. Zhu M., Gao Y., Che X.Z., Yang Y.Q., Chung C. Hydriding kinetics of nano-phase composite hydrogen storage alloys prepared by mechanical alloying of Mg and MmNi_{5-x}(CoAlMn)_x // Journal of Alloys and Compounds – 2002. – Vol. 330-332. – №. – P. 708-713. [http://doi.org/10.1016/s0925-8388\(01\)01517-1](http://doi.org/10.1016/s0925-8388(01)01517-1).
139. Jangid M.K., Singh M. Hydrogenation and annealing effect on electrical properties of nanostructured Mg/Mn bilayer thin films // International Journal of Hydrogen Energy – 2012. – Vol. 37. – № 4. – P. 3786-3791. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.05.116>.
140. Ostenfeld C.W., Johansson M., Chorkendorff I. Hydrogenation properties of catalyzed and non-catalyzed magnesium films // Surface Science – 2007. – Vol. 601. – № 8. – P. 1862-1869. <http://doi.org/10.1016/j.susc.2007.02.014>.
141. Akyildiz H., Ozenbas M., Ozturk T. Hydrogen absorption in magnesium based crystalline thin films // International Journal of Hydrogen Energy – 2006. – Vol. 31. – № 10. – P. 1379-1383. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.11.003>.
142. Shen C.Q., Aguey-Zinsou K.F. Electrochemical deposited Mg-PPy multilayered film to store hydrogen // International Journal of Hydrogen Energy – 2018. – Vol. 43. – № 49. – P. 22385-22390. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.083>.
143. Setijadi E.J., Boyer C., Aguey-Zinsou K.F. Switching the thermodynamics of MgH₂ nanoparticles through polystyrene stabilisation and oxidation // Rsc Advances – 2014. – Vol. 4. – № 75. – P. 39934-39940. <http://doi.org/10.1039/c4ra08404g>.
144. Mosaner P., Bazzanella N., Bonelli M., Checchetto R., Miotello A. Mg:Nb films produced by pulsed laser deposition for hydrogen storage // Materials Science and Engineering: B – 2004. – Vol. 108. – № 1-2. – P. 33-37. <http://doi.org/10.1016/j.mseb.2003.10.032>.
145. Pranevicius L., Milcius D., Pranevicius L.L., Thomas G. Plasma hydrogenation of Al, Mg and MgAl films under high-flux ion irradiation at elevated temperature // Journal of Alloys and Compounds – 2004. – Vol. 373. – № 1-2. – P. 9-15. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.10.029>.

146. Niessen R.A.H., Notten P.H.L. Electrochemical hydrogen storage characteristics of thin film MgX (X = Sc, Ti, V, Cr) compounds // *Electrochemical and Solid State Letters* – 2005. – Vol. 8. – № 10. – P. A534-A538. <http://doi.org/10.1149/1.2012238>.
147. Niessen R.A.H., Notten P.H.L. Hydrogen storage in thin film magnesium-scandium alloys // *Journal of Alloys and Compounds* – 2005. – Vol. 404-406. – №. – P. 457-460. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.09.096>.
148. Kalisvaart W.P., Niessen R.A.H., Notten P.H.L. Electrochemical hydrogen storage in MgSc alloys: A comparative study between thin films and bulk materials // *Journal of Alloys and Compounds* – 2006. – Vol. 417. – № 1-2. – P. 280-291. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.09.042>.
149. Ingason A.S., Eriksson A.K., Olafsson S. Hydrogen uptake in Mg:C thin films // *Journal of Alloys and Compounds* – 2007. – Vol. 446-447. – №. – P. 530-533. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.02.093>.
150. Zheng S.Y., Wang K., Oleshko V.P., Bendersky L.A. Mg-Fe Thin Films: A Phase-Separated Structure with Fast Kinetics of Hydrogenation // *Journal of Physical Chemistry C* – 2012. – Vol. 116. – № 40. – P. 21277-21284. <http://doi.org/10.1021/jp307982p>.
151. Baldi A., Mooij L., Palmisano V., Schreuders H., Krishnan G., Kooi B.J., Dam B., Griessen R. Elastic versus Alloying Effects in Mg-Based Hydride Films // *Physical Review Letters* – 2018. – Vol. 121. – № 25. – P. 255503. <http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.121.255503>.
152. Iliescu I., Skryabina N., Fruchart D., Bes A., Rivoirard S., de Rango P., Lacoste A. Dehydrogenation process and thermal stability of Mg-Ti-H films in-situ hydrogenated by microwave reactive plasma-assisted co-sputtering technique // *Journal of Alloys and Compounds* – 2018. – Vol. 768. – №. – P. 157-165. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.07.159>.
153. Richardson T.J., Farangis B., Slack J.L., Nachimuthu P., Perera R., Tamura N., Rubin M. X-Ray absorption spectroscopy of transition metal-magnesium hydride thin films // *Journal of Alloys and Compounds* – 2003. – Vol. 356-357. – №. – P. 204-207. [http://doi.org/10.1016/s0925-8388\(02\)01237-9](http://doi.org/10.1016/s0925-8388(02)01237-9).
154. Zahiri B., Danaie M., Tan X.H., Amirkhiz B.S., Botton G.A., Mitlin D. Stable Hydrogen Storage Cycling in Magnesium Hydride, in the Range of Room Temperature to 300 °C, Achieved Using a New Bimetallic Cr-V Nanoscale Catalyst // *Journal of Physical Chemistry C* – 2012. – Vol. 116. – № 4. – P. 3188-3199. <http://doi.org/10.1021/jp211254k>.
155. Fritzsche H., Kalisvaart W.P., Zahiri B., Flacau R., Mitlin D. The catalytic effect of Fe and Cr on hydrogen and deuterium absorption in Mg thin films // *International Journal of Hydrogen Energy* – 2012. – Vol. 37. – № 4. – P. 3540-3547. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.06.014>.

156. Mamula B.P., Novakovic J.G., Radisavljevic I., Ivanovic N., Novakovic N. Electronic structure and charge distribution topology of MgH_2 doped with 3d transition metals // International Journal of Hydrogen Energy – 2014. – Vol. 39. – № 11. – P. 5874-5887. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.01.172>.
157. Shelyapina M.G., Siretskiy M.Y. Influence of 3d metal atoms on the geometry, electronic structure, and stability of a $\text{Mg}_{13}\text{H}_{26}$ cluster // Physics of the Solid State – 2010. – Vol. 52. – № 9. – P. 1992-1998. <http://doi.org/10.1134/s1063783410090349>.
158. Dai J.H., Song Y., Yang R. Intrinsic mechanisms on enhancement of hydrogen desorption from MgH_2 by (001) surface doping // International Journal of Hydrogen Energy – 2011. – Vol. 36. – № 20. – P. 12939-12949. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.07.062>.
159. Novakovic N., Novakovic J.G., Matovic L., Manasijevic M., Radisavljevic I., Mamula B.P., Ivanovic N. Ab initio calculations of MgH_2 , $\text{MgH}_2\text{:Ti}$ and $\text{MgH}_2\text{:Co}$ compounds // International Journal of Hydrogen Energy – 2010. – Vol. 35. – № 2. – P. 598-608. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.11.003>.
160. Smithson H., Marianetti C.A., Morgan D., Van der Ven A., Predith A., Ceder G. First-principles study of the stability and electronic structure of metal hydrides // Physical Review B – 2002. – Vol. 66. – № 14. – P. 144107. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.144107>.
161. Myers W.R., Wang L.W., Richardson T.J., Rubin M.D. Calculation of thermodynamic, electronic, and optical properties of monoclinic Mg_2NiH_4 // Journal of Applied Physics – 2002. – Vol. 91. – № 8. – P. 4879-4885. <http://doi.org/10.1063/1.1454206>.
162. Chen D., Wang Y.M., Chen L., Liu S., Ma C.X., Wang L.B. Alloying effects of transition metals on chemical bonding in magnesium hydride MgH_2 // Acta Materialia – 2004. – Vol. 52. – № 2. – P. 521-528. <http://doi.org/10.1016/j.actamat.2003.09.037>.
163. El Khatabi M., Bhihi M., Naji S., Labrim H., Benyoussef A., El Kenz A., Loulidi M. Study of doping effects with 3d and 4d-transition metals on the hydrogen storage properties of MgH_2 // International Journal of Hydrogen Energy – 2016. – Vol. 41. – № 8. – P. 4712-4718. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.01.001>.
164. Sun G.L., Li Y.Y., Zhao X.X., Wu J.B., Wang L.L., Mi Y.M. First-principles investigation of the effects of Ni and Y co-doped on destabilized MgH_2 // Rsc Advances – 2016. – Vol. 6. – № 28. – P. 23110-23116. <http://doi.org/10.1039/c5ra23996f>.
165. Tao S.X., Notten P.H.L., van Santen R.A., Jansen A.P.J. DFT studies of hydrogen storage properties of $\text{Mg}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}$ // Journal of Alloys and Compounds – 2011. – Vol. 509. – № 2. – P. 210-216. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.09.091>.

166. Xiao X.B., Zhang W.B., Yu W.Y., Wang N., Tang B.Y. Energetics and electronic properties of $\text{Mg}_7\text{TMH}_{16}$ (TM = Sc, Ti, V, Y, Zr, Nb): An ab initio study // *Physica B: Condensed Matter* – 2009. – Vol. 404. – № 16. – P. 2234-2240. <http://doi.org/10.1016/j.physb.2009.04.013>.
167. Zhang J., Zhu P., Mao C., Zhou D. Influence and micro-mechanism of carbon materials doping on dehydrogenation properties of magnesium based hydride (in Chinese) // *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* – 2015. – Vol. 25. – № 09. – P. 2464-2470. <http://doi.org/10.19476/j.ysxb.1004.0609.2015.09.019>.
168. Shang C.X., Bououdina M., Song Y., Guo Z.X. Mechanical alloying and electronic simulations of (MgH_2+M) systems (M=Al, Ti, Fe, Ni, Cu and Nb) for hydrogen storage // *International Journal of Hydrogen Energy* – 2004. – Vol. 29. – № 1. – P. 73-80. [http://doi.org/10.1016/S0360-3199\(03\)00045-4](http://doi.org/10.1016/S0360-3199(03)00045-4).
169. Wolverton C., Ozoliņš V., Asta M. Hydrogen in aluminum: First-principles calculations of structure and thermodynamics // *Physical Review B* – 2004. – Vol. 69. – № 14. – P. 144109. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.144109>.
170. Ismer L., Park M.S., Janotti A., Van de Walle C.G. Interactions between hydrogen impurities and vacancies in Mg and Al: A comparative analysis based on density functional theory // *Physical Review B* – 2009. – Vol. 80. – № 18. – P. 184110. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.184110>.
171. Sholl D.S., Steckel J.A. *Density Functional Theory: A Practical Introduction*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, 2009; pp. 238.
172. Hamann D.R. Optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials // *Physical Review B* – 2013. – Vol. 88. – № 8. – P. 085117. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.085117>.
173. Gonze X., Amadon B., Antonius G., Arnardi F., Baguet L., Beuken J.-M., Bieder J., Bottin F., Bouchet J., Bousquet E., Brouwer N., Bruneval F., Brunin G., Cavignac T., Charraud J.-B., Chen W., Côté M., Cottenier S., Denier J., Geneste G., Ghosez P., Giantomassi M., Gillet Y., Gingras O., Hamann D.R., Hautier G., He X., Helbig N., Holzwarth N., Jia Y., Jollet F., Lafargue-Dit-Hauret W., Lejaeghere K., Marques M.A.L., Martin A., Martins C., Miranda H.P.C., Naccarato F., Persson K., Petretto G., Planes V., Pouillon Y., Prokhorenko S., Ricci F., Rignanese G.-M., Romero A.H., Schmitt M.M., Torrent M., van Setten M.J., Van Troeye B., Verstraete M.J., Zérah G., Zwanziger J.W. The Abinit project: Impact, environment and recent developments // *Computer Physics Communications* – 2020. – Vol. 248. – №. – P. 107042. <http://doi.org/10.1016/j.cpc.2019.107042>.
174. Romero A.H., Allan D.C., Amadon B., Antonius G., Applencourt T., Baguet L., Bieder J., Bottin F., Bouchet J., Bousquet E., Bruneval F., Brunin G., Caliste D., Côté M., Denier J., Dreyer

- C., Ghosez P., Giantomassi M., Gillet Y., Gingras O., Hamann D.R., Hautier G., Jollet F., Jomard G., Martin A., Miranda H.P.C., Naccarato F., Petretto G., Pike N.A., Planes V., Prokhorenko S., Rangel T., Ricci F., Rignanese G.M., Royo M., Stengel M., Torrent M., Van Setten M.J., Van Troeye B., Verstraete M.J., Wiktor J., Zwanziger J.W., Gonze X. ABINIT: Overview and focus on selected capabilities // *Journal of Chemical Physics* – 2020. – Vol. 152. – № 12. – P. 124102124102. <http://doi.org/10.1063/1.5144261>.
175. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Physical Review Letters* – 1996. – Vol. 77. – № 18. – P. 3865-3868. <http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
176. Kelly P.J., Arnell R.D. Magnetron sputtering: A review of recent developments and applications // *Vacuum* – 2000. – Vol. 56. – № 3. – P. 159-172. [http://doi.org/10.1016/S0042-207X\(99\)00189-X](http://doi.org/10.1016/S0042-207X(99)00189-X).
177. Nakamura H., Nguyen-Manh D., Pettifor D.G. Electronic structure and energetics of LaNi_5 , $\alpha\text{-La}_2\text{Ni}_{10}\text{H}$ and $\beta\text{-La}_2\text{Ni}_{10}\text{H}_{14}$ // *Journal of Alloys and Compounds* – 1998. – Vol. 281. – № 2. – P. 81-91. [http://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00794-4](http://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00794-4).
178. Zope R.R., Mishin Y. Interatomic potentials for atomistic simulations of the Ti-Al system // *Physical Review B* – 2003. – Vol. 68. – № 2. – P. 024102. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.024102>.
179. Liu Y., Huang Y., Xiao Z., Reng X. Study of Adsorption of Hydrogen on Al, Cu, Mg, Ti Surfaces in Al Alloy Melt via First Principles Calculation // *Metals* – 2017. – Vol. 7. – № 1. – P. 21. <http://doi.org/10.3390/met7010021>.
180. Wang J.W., Gong H.R. Adsorption and diffusion of hydrogen on Ti, Al, and TiAl surfaces // *International Journal of Hydrogen Energy* – 2014. – Vol. 39. – № 11. – P. 6068-6075. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.01.126>.
181. Wu G., Zhang J., Wu Y., Li Q., Chou K., Bao X. First-Principle Calculations of the Adsorption, Dissociation and Diffusion of Hydrogen on the $\text{Mg}(0001)$ Surface // *Acta Physico-Chimica Sinica* – 2008. – Vol. 24. – № 1. – P. 55-60. [http://doi.org/10.1016/S1872-1508\(08\)60006-6](http://doi.org/10.1016/S1872-1508(08)60006-6).
182. Zhang Y., Tsushio Y., Enoki H., Akiba E. The study on binary Mg–Co hydrogen storage alloys with BCC phase // *Journal of Alloys and Compounds* – 2005. – Vol. 393. – № 1. – P. 147-153. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.09.065>.
183. Zhang Y., Tsushio Y., Enoki H., Akiba E. The hydrogen absorption–desorption performances of Mg–Co–X ternary alloys with BCC structure // *Journal of Alloys and Compounds* – 2005. – Vol. 393. – № 1. – P. 185-193. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.10.011>.

184. Shao H., Asano K., Enoki H., Akiba E. Fabrication and hydrogen storage property study of nanostructured Mg–Ni–B ternary alloys // *Journal of Alloys and Compounds* – 2009. – Vol. 479. – № 1. – P. 409-413. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.12.067>.
185. Shao H., Asano K., Enoki H., Akiba E. Preparation and hydrogen storage properties of nanostructured Mg–Ni BCC alloys // *Journal of Alloys and Compounds* – 2009. – Vol. 477. – № 1. – P. 301-306. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.11.004>.
186. Shao H., Asano K., Enoki H., Akiba E. Correlation study between hydrogen absorption property and lattice structure of Mg-based BCC alloys // *International Journal of Hydrogen Energy* – 2009. – Vol. 34. – № 5. – P. 2312-2318. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.12.091>.
187. Shao H., Matsuda J., Li H.-W., Akiba E., Jain A., Ichikawa T., Kojima Y. Phase and morphology evolution study of ball milled Mg–Co hydrogen storage alloys // *International Journal of Hydrogen Energy* – 2013. – Vol. 38. – № 17. – P. 7070-7076. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.04.026>.
188. Li J., Li B., Yu X., Zhao H., Shao H. Geometrical effect in Mg-based metastable nano alloys with BCC structure for hydrogen storage // *International Journal of Hydrogen Energy* – 2019. – Vol. 44. – № 55. – P. 29291-29296. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.031>.
189. Klyukin K., Shelyapina M.G., Fruchart D. Hydrogen induced phase transition in magnesium: An Ab initio study // *Journal of Alloys and Compounds* – 2013. – Vol. 580. – №. – P. S10-S12. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.02.089>.
190. Lan Z., Sun Z., Ding Y., Ning H., Wei W., Guo J. Catalytic action of Y₂O₃@graphene nanocomposites on the hydrogen-storage properties of Mg-Al alloys // *Journal of Materials Chemistry A* – 2017. – Vol. 5. – № 29. – P. 15200-15207. <http://doi.org/10.1039/C7TA03879H>.
191. Allred A.L. Electronegativity values from thermochemical data // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* – 1961. – Vol. 17. – № 3. – P. 215-221. [http://doi.org/10.1016/0022-1902\(61\)80142-5](http://doi.org/10.1016/0022-1902(61)80142-5).
192. Lyu J., Elman R., Svyatkin L., Kudiiarov V. Theoretical and Experimental Studies of Al-Impurity Effect on the Hydrogenation Behavior of Mg // *Materials* – 2022. – Vol. 15. – № 22. – P. 8126. <http://doi.org/10.3390/ma15228126>.
193. Antisari M.V., Montone A., Aurora A., Mancini M.R., Gattia D.M., Pilloni L. Scanning electron microscopy of partially de-hydrogenated MgH₂ powders // *Intermetallics* – 2009. – Vol. 17. – № 8. – P. 596-602. <http://doi.org/10.1016/j.intermet.2009.01.014>.
194. Popilevsky L., Skripnyuk V.M., Amouyal Y., Rabkin E. Tuning the thermal conductivity of hydrogenated porous magnesium hydride composites with the aid of carbonaceous additives //

International Journal of Hydrogen Energy – 2017. – Vol. 42. – № 35. – P. 22395-22405.

<http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.088>.

195. Wang Y., Yan J.-A., Chou M.Y. Electronic and vibrational properties of γ -AlH₃ // Physical Review B – 2008. – Vol. 77. – № 1. – P. 014101. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.014101>.

196. Savić M., Radaković J., Batalović K. Study on electronic properties of α -, β - and γ -AlH₃ – The theoretical approach // Computational Materials Science – 2017. – Vol. 134. – №. – P. 100-108. <http://doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.03.034>.