

ВОДОРОДНАЯ ЭНЕРГЕТИКА: ХРАНЕНИЕ И ТРАНСПОРТИРОВКА

ВОДОРОДА (ОБЗОР)

О.П. КУЛИК, Л.И. ЧЕРНЫШЕВ

ВВЕДЕНИЕ

Основой современной энергетики и ее ближайшей перспективой являются природные ископаемые — нефть, природный газ и уголь, составляющие около 80% сегодняшних мировых поставок энергии. Однако они не могут быть источниками энергии бесконечно долго из-за ограниченных их запасов и увеличивающегося спроса на энергию и её потребления. Кроме того, основным недостатком энергетики на основе ископаемых топлив является эмиссия огромного количества углекислого газа (CO_2), являющегося основным парниковым газом, отрицательно влияющим на окружающую среду и климат планеты.

Беспокойство за экономические и геополитические последствия возможного дефицита поставок ископаемых топлив, в первую очередь нефти и природного газа, как основы глобальной современной энергетики, и необходимость снижать эмиссию парниковых газов, особенно в транспортном секторе, и загрязнения окружающей среды положили начало поиску альтернативных источников энергии. Именно поиск альтернативных возобновляемых и экологически чистых источников, способных обеспечить человечество устойчивыми поставками на ближайшие сотни лет, является одним из приоритетов науки.

Среди альтернативных источников энергии при современном уровне знаний особенно перспективным представляется водород, имеющий большие потенциальные возможности для обеспечения бесперебойных поставок энергии и её надежности, перехода на водородную энергетику, улучшения экологии окружающей среды и социальной, социологической, экономической, технологической и государственной устойчивости в стране [1–5].

Водород является самым распространенным элементом во Вселенной. Основными его источниками являются вода и органические соединения, включая нефть, природный газ и биомассу. В природе в свободном состоянии практически не встречается, поэтому не является источником энергии, а подобно электричеству, является энергоносителем. Однако в отличие от электричества, которое является носителем электронов, водород является носителем химической энергии, получаемой от электрохимической реакции взаимодействия водорода и кислорода, которая в топливном элементе (ТЭ) прямо превращается в электричество [6]. Кроме того, в отличие от электричества, водород может накапливаться в форме высокоплотной энергии, что гибко соединяет его производство и конечное потребление [7]. Правда, электричество тоже можно накапливать, но системы для этого процесса настолько громоздки, что практически непригодны для широкого использования [8].

Водород является как энергоносителем, так и веществом и в силу этого дуализма обладает комплексом свойств, благодаря которым возможно построение энергообеспечивающих систем, состоящих из источников энергии и производств,

основанных на потреблении водорода как вещества, т.е. являющихся частью экономики в более широком смысле, чем сама только энергетика.

В силу способности к накоплению водород делает возможным расширенное применение альтернативных возобновляемых источников энергии, таких как солнечная, ветровая, геотермальная, ядерная и др., поскольку может демпфировать неравномерность нахождения источников энергии [8].

Водород является энергоёмким (плотность энергии на единицу массы составляет 141,9 МДж/кг) и экологически чистым энергоносителем, поскольку при его сжигании в ТЭ образуется только вода, что ведет к резкому снижению загрязнения окружающей среды. Кпд ТЭ может достигать очень высоких значений — от 40 до 70% и относительно мало зависит от установленной мощности и нагрузки (кпд тепловых машин, таких как двигатели внутреннего сгорания (ДВС), дизельные двигатели и т.п. не превышает 40%).

Именно прогресс в разработке ТЭ с высоким кпд вселяет уверенность в перспективах использования водорода как топлива при создании автономных мобильных и стационарных источников энергии. Такие источники могут найти широкое применение на транспорте, причем наиболее эффективным считается не замена водородом углеводородных топлив в двигателях, а использование комбинации водород–воздушного ТЭ и электромотора [9]. Автомобили с ТЭ особенно перспективны для использования в городских условиях. Другой бурно развивающийся рынок ТЭ связан с необходимостью увеличения длительности непрерывной работы малогабаритных электронных устройств (сотовых телефонов, портативных ПК и т.д.) и замены в них обычных батарей и аккумуляторов на более энергоёмкие источники электропитания.

Необходимым условием для решения этих задач, особенно в автомобильном транспорте, является создание малогабаритных аккумуляторов водорода с высокой емкостью, обеспечивающих при массе и габаритах, сравнимых с современным автомобильным бензобаком, пробег транспортного средства в несколько сот километров.

Однако переход от энергетической системы на основе природных ископаемых к энергосистемам на основе водородной энергетики наталкивается на ряд барьеров, препятствующих реализации водорода и ТЭ как технологии чистой энергии будущего. Не высокая плотность газообразного водорода ($\sim 0,09$ кг/м³), низкая температура его сжижения, а также высокая взрывоопасность в сочетании с негативным воздействием на свойства конструкционных материалов ставят на первый план разработку эффективных и безопасных систем хранения водорода — именно эти проблемы сдерживают развитие водородной энергетики в настоящее время.

Чтобы увеличить плотность водорода, его нужно сжать до сотен атмосфер, либо охладить его ниже температуры кипения (20 К), либо перевести в связанное состояние. Первые два подхода реализуются в физических методах, когда молекулы водорода не взаимодействуют со средой хранения, третий — в химических или физико–химических методах (адсорбция, абсорбция, химическое взаимодействие), когда водород компактно “упакован” в материале хранения [13, 14].

Условия хранения водорода определяют энергозатраты на реализацию того или иного метода: чем выше давление водорода и отличие температуры хранения от температуры окружающей среды, тем выше энергозатраты. Оптимальный метод должен сочетать высокую “плотность хранения” водорода с низкими энергозатратами. Однако это не всегда возможно, поскольку лидируя по одному из этих показателей, тот или иной метод хранения водорода, как правило, уступает альтернативным по другим характеристикам.

Кроме того, в различных областях применения водорода предъявляются различные требования к системам его хранения. Низкая общая масса системы хранения (соответственно, высокое массовое содержание водорода) важна для автотранспорта и, особенно, для аэрокосмической техники, но не так существенна, например, для заправочных станций. Небольшой объем контейнера (высокая объемная плотность хранимого водорода) важен для автомобильного транспорта, но менее важен для стационарных условий хранения. Поэтому каждый из перечисленных методов хранения водорода может найти, в принципе, свою “экономическую нишу” [14].

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА ХРАНЕНИЕ ГАЗООБРАЗНОГО ВОДОРОДА

Для перевода газообразного водорода в компактное состояние главным образом используются сжатие и ожижение. Водород, хранимый в сжатом или сжиженном состоянии, состоит из молекул H_2 , не взаимодействующих со средой хранения.

Хранение газообразного водорода в больших количествах при атмосферном и повышенном (до 15 МПа) давлениях несущественно сложнее хранения природного газа. Для этого применяют газгольдеры, естественные (водоносные породы, выработанные месторождения нефти и газа) и искусственные подземные резервуары, созданные атомными взрывами. Общая емкость таких систем может достигать несколько миллиардов m^3 , так что они остаются единственной возможностью хранения больших количеств водорода с продолжительным, например, сезонным циклом заправки хранилища и отбора из него водорода [10, 14].

Для хранения газообразного водорода при давлениях до 100 МПа используют сварные сосуды с двух- и многослойными стенками. Внутренняя стенка такого сосуда выполнена из аустенитной нержавеющей стали или другого материала, совместимого с водородом в условиях высокого давления, внешние слои — из высокопрочных сталей. Применяются также безшовные толстостенные сосуды из низкоуглеродистых сталей, рассчитанные на давления до 40–70 МПа [15]. Поскольку внутри баллона находится только сжатый газ, такая система хранения характеризуется предельными массовым содержанием (100%) и объемной плотностью водорода.

Для хранения и перевозки небольших количеств сжатого водорода обычно используют стальные баллоны с рабочим давлением до 15–20 МПа. Масса водорода в таких баллонах составляет не более 1,5% (мас.), а объемная плотность хранения — 10–12 kg/m^3 . Такие баллоны можно подвозить к месту потребления на автомобильных или железнодорожных платформах как в стандартных, так и специально сконструированных контейнерах.

Баллоны для хранения водорода достаточно просты и компактны. Однако для хранения 2 кг водорода требуются баллоны массой 33 кг. Прогресс в материаловедении позволил разработать новое поколение газовых баллонов, состоящих из тонкой алюминиевой или пластиковой гильзы, покрытой снаружи композитным пластиком, армированным стеклянными или углеродными волокнами, что позволяет снизить массу баллона до 20 кг на 1 кг H_2 , а в дальнейшем возможно снижение до 8–10 кг. Пока масса водорода при хранении в баллонах составляет ~2–3 % от массы баллона [15]. В настоящее время композитные баллоны, рассчитанные на давление газа 35 МПа, выпускаются промышленностью, планируется серийный выпуск баллонов на 70 МПа. Ведущими производителями таких баллонов являются фирмы “Dynetec” (Канада–Германия), “Quantum” (США), ВОС (Великобритания) и ряд других [16–18].

Основными преимуществами баллонного хранения водорода являются простота и отсутствие энергозатрат на выдачу газа. Сжатие водорода требует довольно больших энергозатрат (10–15% теплотворной способности водорода), но при росте давления энергопотребление растет незначительно, пропорционально логарифму степени сжатия [13].

Широкое распространение получило хранение газообразного водорода в газгольдерах с водяным бассейном (мокрые газгольдеры), поршневых газгольдерах постоянного давления (сухие газгольдеры), газгольдерах постоянного объема (емкости высокого давления). Газгольдеры изготавливают из углеродистых сталей, рабочее давление в них обычно не превышает 10 МПа. Повышение давления сверх указанного, например, до сотен МПа вызывает, во-первых, водородную коррозию углеродистых сталей и, во-вторых, приводит к существенному удорожанию подобных емкостей [19].

Следует иметь в виду, что и мокрые, и сухие (поршневые) газгольдеры сварной конструкции не обладают достаточной герметичностью. Согласно техническим условиям, допускается утечка водорода при нормальной эксплуатации мокрых газгольдеров вместимостью до 3000 m^3 — около 1,65 %, а вместимостью от 3000 m^3 и более — 1,1 % в сутки (считая на номинальный объем газгольдера) [19].

Одним из наиболее перспективным и экономически эффективным для хранения больших количеств водорода является способ хранения в истощенных газовых и водоносных пластах. Годовые потери при таком способе хранения составляют всего 1–3% [19].

Газообразный водород в очень больших количествах можно хранить в соляных кавернах глубиной 365 м при давлении водорода 5 МПа и в пористых водонаполненных структурах, вмещающих до $20 \cdot 10^6 m^3 H_2$.

Опыт продолжительного хранения (более 10 лет) в подземных газохранилищах газа с содержанием 50% H_2 подтвердил возможность его хранения таким способом без заметных потерь. Обеспечивать герметичность газохранилищ могут слои глины, пропитанные водой, ввиду слабого растворения водорода в воде [15].

Низкая объемная плотность и проблемы безопасности при использовании взрывоопасного газа под высоким давлением являются существенными недостатками хранения газообразного водорода. Кроме того, сжатие до высоких давлений само по себе является довольно сложной инженерной проблемой в связи

с возможными утечками газа через подвижные уплотнения и водородной коррозией конструкционных материалов [14].

ХРАНЕНИЕ ВОДОРОДА В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ

Молекулы водорода неполярны и довольно слабо взаимодействуют между собой, вследствие чего конденсация газообразного водорода требует глубокого охлаждения. Среди уникальных свойств водорода, которые нужно учитывать при его хранении в жидком состоянии, одно является очень важным. Водород в жидком состоянии находится в очень узком интервале температур: от температуры кипения 20 К до точки замерзания 17 К, когда он переходит в твердое состояние. Если температура подымается выше температуры кипения, водород мгновенно переходит от жидкого в газообразное состояние. Чтобы не допустить местных перегревов, сосуды, которые заполняют жидким водородом, следует предварительно охладить до температуры, близкой к точке кипения водорода, и только после этого их можно заполнять жидким водородом. Для этого через систему пропускают охлажденный газ, что связано с большими расходами водорода на охлаждение емкости.

Несмотря на низкие температуры систем хранения жидкого водорода, давление в них может быть лишь незначительно выше атмосферного (критическое давление 1,3 МПа). Вследствии этого требования к прочности и материалоемкости стенок криогенных контейнеров для хранения жидкого водорода не такие жесткие, как для сосудов высокого давления с газообразным H_2 . Это позволяет достичь высокой массовой плотности хранения, а предельная объемная плотность будет определяться плотностью жидкого водорода ($70,8 \text{ кг/м}^3$) [11].

Хранение водорода в жидком состоянии представляет лучший вариант, по сравнению с газообразным, в отношении снижения массы топлива и повышения плотности энергии (в настоящее время запас хода автомобилей на одну заправку бака составляет около 300 км).

Жидкий водород имеет намного большую плотность энергии, чем сжатый газообразный H_2 , но для процесса сжижения требуется большое количество энергии. Требуемая для сжижения энергия $W=10 \text{ кВт}\cdot\text{ч/кг}$, в то время как значение теплоты для H_2 более высокое — $39,4 \text{ кВт}\cdot\text{ч/кг}$. Это означает, что при сжижении теряется по крайней мере 25% энергии (реально — 30–40%).

Из-за низкой критической температуры ($-240 \text{ }^\circ\text{C}$) жидкий водород можно хранить либо в открытых системах, либо в специальных закрытых резервуарах, в которых предусмотрен сброс газа при росте давления более чем до 0,2–0,3 МПа, в противном случае давление может возрасти до $\sim 10^3$ МПа [12]. По условиям безопасной эксплуатации криогенного сосуда необходимо, чтобы после достижения максимального рабочего давления в емкости газовое пространство составляло не менее 5%.

Главная часть криогенной системы хранения водорода — теплоизолированные сосуды, масса которых на 1 кг хранимого H_2 примерно в 4–5 раз меньше, чем при баллонном хранении под высоким давлением. В криогенных системах на 1 кг водорода приходится 6–8 кг криогенного сосуда, а по объемным характеристикам криогенные сосуды соответствуют хранению газообразного водорода под давлением 40 МПа [19].

Хранение жидкого водорода связано с неизбежными и довольно значительными потерями из-за его испарения — до 0,4% в день для резервуаров объемом 100 м³, 0,2% для резервуаров объемом 100 м³ и 0,06% для резервуаров объемом 20000 м³, т.е. потери можно уменьшить, увеличивая объем резервуаров.

Одна из проблем длительного хранения жидкого водорода — необходимость проведения его *орто-пара*-конверсии, поскольку спонтанное превращение *орто*-модификации, доля которой в равновесном газообразном водороде при комнатной температуре составляет 25%, в *пара*-водород, стабильный при криогенных температурах (~20 К), сопровождается тепловыделением (1407 Дж/моль), превышающем теплоту испарения жидкого водорода (921 Дж/моль).

В настоящее время технологии сжижения водорода и его хранения в жидком состоянии хорошо отработаны, созданы высокоэффективные криогенные резервуары, инфраструктура для их заправки, улучшены методы безопасности. Криорезервуары с экранно-вакуумной теплоизоляцией позволяют достичь максимальной, по сравнению с альтернативными методами, массовой плотности водорода — более 15–20% (мас.) для малых (автомобильных) криогенных баков. При увеличении бака этот показатель значительно возрастает и может достичь 86% (мас.) в крупных аэрокосмических криогенных баках [20].

Основной недостаток криогенного метода хранения водорода — большие затраты энергии. Согласно расчетам, минимальная механическая работа, затраченная идеальной холодильной машиной на превращение газообразного водорода нормального и *орто-пара*-состава при комнатной температуре в жидкий *пара*-водород при температуре его кипения, составляет 30–50% его теплотворной способности. По этой причине этот метод очень дорогой [14].

Кроме промышленных методов, существует ряд физических методов хранения водорода, реализованных на уровне технологических разработок.

ХРАНЕНИЕ ВОДОРОДА В СТЕКЛЯННЫХ МИКРОСФЕРАХ

Одним из таких методов является хранение водорода в микрокапсулированном виде [10, 21–23]. Этот метод можно отнести к хранению газообразного водорода под давлением (35–65 МПа), где роль баллонов выполняют стеклянные микросферы диаметром 5–500 мкм с толщиной стенки ~1 мкм. При повышенных температурах (200–400 °С) стеклянные стенки становятся проницаемыми для водорода, что позволяет заправлять систему водородом.

Основная концепция использования стеклянных микросфер для бортового хранения газообразного водорода может быть описана как трехступенчатый процесс (накопление, заполнение, выделение). Вначале полые стеклянные сферы заполняются газообразным водородом при высоком давлении (35–75 МПа) и температурах от 200 до 400 °С (при таких температурах стеклянные стенки становятся проницаемыми и газообразный водород заполняет сферы). Затем микросферы охлаждают до комнатной температуры и помещают в бак транспортного средства с низким давлением. И, наконец, микросферы нагревают до 200–300 °С для контролируемого выделения водорода при передвижении транспортного средства [21–23].

Массовая плотность хранения водорода в стеклянных микросферах — до 10% (мас.), а объемная — до 20 кг/м³, что соизмеримо с показателями для композитных

газовых баллонов. Метод требует дополнительных затрат энергии на нагрев микросфер при их заправке и отборе водорода при температурах выше, чем в ТЭ с протонионной мембраной (около 70–80 °С). При хранении в холодном состоянии потери водорода диффузией через стенки микросфер невелики — половина содержащегося в них H_2 теряется через 100–110 суток.

Основной недостаток этого метода — слишком быстрое разрушение стеклянных микросфер при циклировании и транспортировке, что приводит к большим потерям водорода [22, 23].

Физические методы хранения водорода в виде криогенной жидкости или сжатого газа обеспечивают эффективное аккумулирование водорода и связаны с экстремальными для данной техники техническими параметрами (давление газа до сотен МПа, температуры ниже температуры жидкого азота). Но эти методы в большинстве случаев недостаточно экономически эффективны, удобны и безопасны. Основная проблема — водородное охрупчивание металлических частей систем хранения водорода, что требует применения дорогих высоколегированных материалов, защиты от электрохимической коррозии, применения ингибиторов, нанесения защитных покрытий и т.п.

Разработка конкурентноспособной, максимально компактной и безопасной технологии хранения водорода ($\sim 0,1$ МПа, ~ 300 К) позволит водороду более эффективно конкурировать с природными и синтетическими топливами. Реализация такой технологии возможна, когда водород хранится в химически связанном виде, при этом в идеале процесс должен быть легко обратимым, а равновесные термодинамические параметры системы по возможности близки к комнатной температуре и атмосферному давлению.

АДСОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА

Достаточно условно все материалы, способные аккумулировать водород, можно разделить по энергии связи [24]. Наименьшая прочность связи характерна для физической адсорбции. Системы хранения водорода, основанные на физической сорбции, характеризуются высокими объемными и гравиметрическими плотностями при низком рабочем давлении [25], относительно дешевые и конструктивно простые. Однако их существенными недостатками являются небольшая емкость по водороду — от 1 до 4,5% (мас.) и низкая температура сорбции — -273 К и ниже (обычно это температура жидкого азота). Общая проблема при физической сорбции водорода различными системами с высокой удельной поверхностью (металлоорганические каркасы, цеолиты, углеродные материалы) заключается в том, что энергия связи водорода поверхностью слишком низкая для того, чтобы обеспечить удовлетворительную сорбцию этого газа при температурах выше температуры жидкого азота. Поскольку физическая сорбция осуществляется благодаря слабым ван-дер-ваальсовым силам взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом, то достигнуть насыщения удастся только при низких температурах и емкость по водороду мала даже для материалов с высокой удельной поверхностью [26].

ЦЕОЛИТЫ

Хорошими материалами–адсорбентами водорода являются цеолиты — комплексные алюмосиликаты с высокой удельной поверхностью, известные как “молекулярные сита” и различающиеся по структуре и составу (A, Rho, X, Y, в виде Ca-, K- и Na-форм) [27]. Адсорбционную емкость цеолитов определяют два главных фактора: структура каркаса, а именно, доступное свободное пространство, и природа катионов, которые являются центрами связывания молекул водорода. При этом наиболее высокая адсорбционная емкость по водороду отмечается при 77 К у CaX — 2,19% (мас.). У NaY ($S_{уд.}=725 \text{ м}^2/\text{г}$) она немного ниже — 1,8% (мас.) (77 К, 1,5 МПа) [27]. Введение в ячейку ионов Ca^{2+} позволяет повысить массовую емкость по водороду, поскольку его содержание в цеолите в два раза ниже, чем однозарядных ионов Na^+ и K^+ . По-видимому, дальнейшее увеличение емкости по водороду для цеолитов весьма затруднительно, что связано с ограниченной возможностью введения внекаркасных катионов, служащих дополнительными центрами связывания водорода. Такая возможность, в свою очередь, определяется структурой цеолита. Например, в цеолитах A и Rho блокирование пор внекаркасными катионами является основным препятствием для адсорбции водорода. В цеолитах X и Y такого блокирования не происходит [28].

Повышение адсорбционной емкости цеолитов возможно, вероятно, лишь за счет введения в них металлов с высокой энергией связывания водорода, например, Pd(0). В этом случае водород адсорбируется в атомарном виде с образованием металл–гидридной фазы и даже малые ячейки структуры содалита становятся проницаемыми для водорода [28].

Массовый показатель хранения водорода в цеолитах (для цеолита CsA он составляет 70–75 кг H_2) несколько меньше, чем для низкотемпературных гидридов, но больше, чем для высокотемпературных. Объемный показатель (около 35 л на 1 кг H_2) превышает примерно в два раза таковой для гидридов интерметаллических соединений. Потери водорода при хранении его в инкапсулированном виде в цеолитах при нормальных условиях, по оценкам, составляют около 0,1% в сутки. По массовым и объемным показателям хранения водорода цеолиты уступают стеклянным микросферам, однако существуют и преимущества — они дешевые, имеют разработанную технологию массового производства, в них отсутствует разрушение элементов среды хранения при многократном использовании и др. [29].

МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСЫ.

Несколько лучшими показателями по адсорбции водорода обладают широко используемые в последнее время высокопористые металлоорганические каркасы (MoFs — metalorganic framework). Это новый класс микропористых полимерных материалов, структурообразующими элементами которых являются моно- или полиядерные координационные центры — ионы металлов, связанные органическими фрагментами [30, 31]. В качестве ионов металлов наиболее часто используются Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , а также лантаниды. В отличие от цеолитов, поры в MoFs не содержат стенок. Свободный внутренний объем MoFs определяется наличием связанных открытых каналов и полостей (менее 2 нм в диаметре) в местах пересечения этих каналов, что обеспечивает высокую удельную поверхность (S) и объем пор, который примерно вдвое превосходит объем цеолитов. Такие полости становятся доступными для молекул сорбируемого

вещества, в частности водорода, после удаления молекул растворителя или реагента, захватываемых в процессе синтеза MOFs. Надлежащий подбор органического фрагмента позволяет регулировать размер пор MOFs [32]. Например, все MOFs, содержащие ионы Zn^{2+} , являются высокопористыми материалами с очень низкой плотностью. Свободное пространство в них варьируется от 55,8% в IRMOF-5 (органический фрагмент — R5-bdc) до 91,1% от общего объема у IRMOF-16 (органический фрагмент — tpdс), при этом плотность изменяется от 1,0 до 0,21 г/см³ [33]. Следует отметить, что у наиболее открытых цеолитов свободное внутреннее пространство составляет не более 50% от общего объема [34].

Наиболее привлекательной особенностью MOFs является возможность контролировать связь структуры со свойствами. Структура металлоорганических каркасов обладает четкими геометрическими характеристиками и является гибридной: в ней сочетаются органические и неорганические составляющие (ион металла или его оксидный кластер). В связи с этим можно выделить два основных направления повышения физической сорбции водорода в MOFs: увеличение площади внутренней поверхности и/или объема пор и повышение энергии связывания водорода с металлоорганическим каркасом [35].

Для MOFs с высокой S (>1000 м²/г) прямой корреляции между удельной поверхностью и поглощением водорода не существует (см. табл. 1), в отличие от большинства пористых углеродных материалов (за исключением нановолокон) и цеолитов, в которых поглощение H_2 возрастает с увеличением S независимо от морфологии. Реальный вклад в адсорбцию вносит не формальная S , а общий объем микропор [36]. Но объем микропор — не единственный фактор, определяющий их адсорбционную емкость по водороду, так как, согласно расчетам, только небольшая доля общего объема пор оказывается заполненной H_2 . Следовательно, для увеличения водородоемкости следует оптимизировать геометрию пор с целью снижения незаполненного внутреннего пространства. Наиболее приемлемый материал должен иметь большой общий объем пор, диаметр которых максимально соответствует размеру молекул адсорбируемого газа. Для эффективной сорбции важно наличие не больших пор, а большое количество малых пор, по диаметру соответствующих молекуле водорода. Этого можно достичь за счет введения в полости MOFs органических или неорганических гостевых структур, которые будут формировать вторичную микропористую структуру и создавать дополнительные центры адсорбции водорода [33].

Большинство MOFs имеют свободное пространство между их органическими фрагментами, слишком большое для эффективной сорбции водорода и, таким образом, остается незаполненное пространство в центре пор даже при многослойном заполнении. Уменьшить размер пор до оптимальной величины можно, изменив их форму, например, сферическую на эллипсоидную. Примером влияния геометрии пор является высокая адсорбционная емкость по водороду MIL-53, полученного на основе фенилендикарбоксилатов Al^{3+} и Cr^{3+} [37]. Образец на основе Cr^{3+} показал емкость по водороду 3,1% (мас.), а на основе Al^{3+} — 3,8% (мас.) (77 К, 1,6 МПа) (см. табл. 1). Однако при комнатной температуре поглощения водорода практически не наблюдается.

Одним из наиболее перспективных способов повышения адсорбционной емкости по водороду MOFs в настоящее время является использование вторичного

спилловера водорода [38]. Этот эффект заключается в миграции активной частицы, адсорбированной на одном центре, к соседнему центру, который сам не адсорбирует такие частицы в обычных условиях. В результате доступными для

Таблица 1. Адсорбционные характеристики некоторых MOFs

MOFs	S (по БЭТ), м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Поглощение H ₂ % (мас.)	Условия (Т, Р)	Лите- ратура
Zn ₄ O(bdc) ₃ , IRMOF-1	3362 1466	1,19 0,52	1,32 1,65	77 К, 0,1 МПа 25° С, 4,8 МПа	[39] [40]
Zn ₄ O(ttdc) ₃ , IRMOF-20	4336	1,53	0,89	77 К, 0,1 МПа	[39]
Zn ₄ O(hpdc) ₃ , IRMOF-11	1911	0,68	1,62	То же	[39]
Zn ₄ O(pdc) ₃ , IRMOF-13	2100, 1551 ^{*)}	0,73	1,73	—	[41]
Zn ₄ O(btb) ₃ , IRMOF-177	4526	1,61	1,25	—	[39]
Al(OH)bdc, MIL-53 (Al)	1590, 1020 ^{*)}	—	3,8	77 К, 1,6 МПа	[37]
Cr(OH)bdc, MIL-53 (Cr)	1590, 1020 ^{*)}	—	3,1	То же	[37]
Cu ₃ (TATB) ₂ (H ₂ O) ₃	3800	—	1,9	77 К	[35]
Zn ₂ [1,4-(bdc) ₂ (dab _{co})]	1450	—	2,0	77 К, 0,1 МПа	[42]
Cu ₂ (bptc), MOF-505	1646	0,63	2,48	То же	[43]
Cu ₂ (btc) _{4/3} , HKUST-1	2175, 1507 ^{*)}	0,75	2,5	—	[41]
Zn ₂ [2,5-(OH) ₂ 1,4- (bdc) ₂], MOF74	1132, 785 ^{*)}	0,39	1,7	—	[41]

Примечание: ^{*)} – По адсорбции азота при 77 К.

Условные обозначения: bdc — фенилен-1,4-дикарбоксилат; hpdc — 4,5,9,10-тетрагидропирен-2,7-дикарбоксилат; pdc — пирен-2,7-дикарбоксилат; ttdc — тиен [3,2-b]тиофен-2,5-дикарбоксилат; btb — 1,3,5-трис[4-карбоксифенил]бензол; TATB — 4,4,4'-S-триазин-2,4,6-триэтилбензоат; btc — фенилен-1,3,5-трикарбоксилат.

адсорбции становятся центры, находящиеся в непосредственной близости с центром первичной адсорбции. Каталитический центр — металлическая частица обеспечивает диссоциацию молекул водорода на атомы, в свою очередь, атомарный водород “перетекает” (spills over) к рецептору по поверхности. Для обеспечения такого эффекта, как правило, используется механическая смесь катализатора — источника атомарного водорода с рецептором, который инертен или отличается низкой адсорбционной емкостью [44]. В ряде случаев создание физических “мостиков” необходимо для спилловера водорода от центров диссоциации к рецептору. Образование таких “мостиков” является чрезвычайно важным в свете существования энергетического барьера для диффузии по поверхности атомов водорода от центра катализатора к рецептору. В настоящее время для этих целей применяются, в частности, углеродные “мостики”, образующиеся за счет науглероживания поверхности [45]. Если источником атомарного водорода является частица металла на носителе с низкой емкостью по

водороду, то общая адсорбционная емкость может быть увеличена добавлением рецептора с высокой емкостью. В этом случае миграция атомарного водорода от частицы металла к носителю является первичным спилловером, а перенос к рецептору — вторичным (рис.1). Таким образом, вторичный спилловер водорода

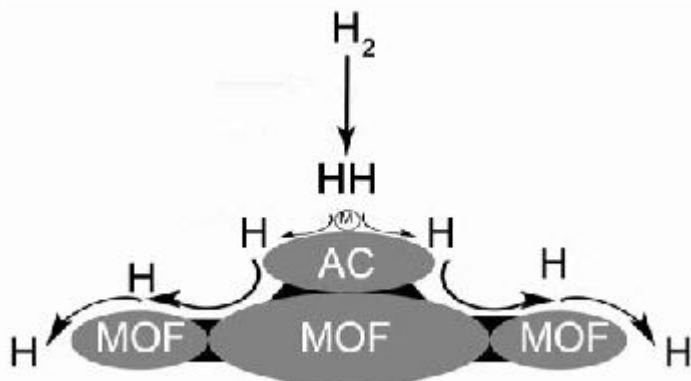


Рис. 1. Спилловер атомарного водорода от металла к углеродному носителю (первичному рецептору) и к MOF (вторичному рецептору) [45].

заключается в ассоциативной хемосорбции водорода на металлическом катализаторе с последующей миграцией атомарного водорода на поверхность носителя, контактирующего с металлом (первичный рецептор атома водорода), а затем на второй носитель (вторичный рецептор). Углеродные “мостики” (черные области на рис. 1) способствуют спилловеру.

Поглощение водорода системами MOFs значительно возрастает в случае механического смешения с нанесенным катализатором за счет спилловера водорода. Так, адсорбционная емкость IRMOF-8 в присутствии 5% Pt/C увеличивается до 4% (мас.) при 298 К и 10 МПа, что в восемь раз выше адсорбционной емкости IRMOF-8 в тех же условиях, но без катализатора. Адсорбционная емкость MOF-5 достигала 3% при 298 К и 10 МПа благодаря этому эффекту. В таких условиях физическая сорбция водорода является полностью обратимой. В приведенном примере активированный уголь является первичным рецептором водорода, а IRMOF-1 (MOF-5) и IRMOF-8 — вторичными. Для достижения оптимального эффекта в систему вводились углеродные “мостики”. Такие “мостики” формировались путем приготовления трехкомпонентной механической смеси, содержащей MOF, катализатор и целлюлозу. Далее смесь подвергалась карбонизации при 673 К. По расчетам, количество поглощенного водорода соответствует ~34 атомам водорода на формульную единицу $Zn_4O(C_{12}H_6O_4)_3$. Следовательно, теоретический максимум сорбции водорода составляет примерно 6,5% (мас.) (298 К, 10 МПа), что уже в какой-то степени соответствует реальным требованиям автомобильной промышленности.

На сегодняшний день показатели адсорбционной емкости по водороду для MOFs более низкие, чем для современных углеродных материалов. Однако в присутствии металлов Pt-группы за счет эффекта спилловера водорода

адсорбционные емкости по водороду MOFs и углеродных материалов становятся практически одинаковыми, что можно объяснить преобладающей ролью катализатора — нанесенного металла Pt-группы с большим сродством к водороду [33]. Но по сравнению с углеродными материалами MOFs в качестве сорбентов водорода обладают рядом преимуществ: каналы в них абсолютно упорядочены, что обеспечивает более эффективный доступ водорода к их внутреннему пространству, поверхность внутри каналов MOFs может быть легко модифицирована для изменения их кривизны, что позволяет оптимизировать сорбционные свойства. MOFs получают в результате несложного воспроизводимого синтеза, в то время как экономически выгодное производство нанотрубок в больших количествах в настоящее время неосуществимо. Для MOFs не требуется жестких условий активации, как в случае нанотрубок, или отжига темплат, как для цеолитов. Как правило, достаточно вакуумирования MOFs в интервале температур 25–190 °С для освобождения каналов и полостей от молекул растворителя или избытка реагента.

Величины абсорбционной емкости по водороду MOFs в среднем занимают промежуточное положение между наноуглеродными материалами и цеолитами. И хотя в настоящее время для MOFs отмечается более низкая адсорбционная емкость по водороду, чем для современных углеродных материалов, но разнообразие природы MOFs дает повод для оптимизма. Для цеолитов и углеродных материалов существует ограниченное число структурных параметров, которые можно изменять для повышения адсорбционной емкости по водороду. В случае MOFs возможно почти бесконечное варьирование их свойств за счет изменения объема и диаметра пор, поляризуемости органического фрагмента, подбора неорганических вторичных структурных единиц, стабилизации возможно большего числа координационно ненасыщенных центров в металлоорганическом каркасе, изменения топологии и т.п. Именно это и позволяет надеяться на положительную динамику улучшения параметров физической сорбции водорода в кристаллических микропористых металлоорганических соединениях [33].

КЛАТРАТНЫЕ ГИДРАТЫ

Для хранения водорода исследовались также клатратные гидраты, представляющие собой соединения включения, кристаллическая решетка которых построена из связанных между собой водородными связями молекул воды. Молекулы гостя (в данном случае водорода) находятся в полиэдрических пустотах решетки, а взаимодействие гость — хозяин, как правило, ван-дер-ваальсово.

С точки зрения хранения водорода некоторый интерес может представлять только полиэдрический гидрат КС-II, кристаллизующийся из смеси водорода и воды при пониженных температурах (менее 250 К) и высоких давлениях (100–360 МПа) с мольным отношением $H_2 : H_2O = 1:2$, который сохраняется при сбросе давления до атмосферного при $T \leq 145$ К [46]. Содержание водорода в таком гидрате может достигнуть 5,3% (мас.) [47]. Добавки некоторых органических жидкостей (например, тетрагидрофурана) позволяют получать гидрат водорода при более мягких условиях, однако содержание водорода в нем при этом снижается. Так, при давлении 12 МПа, температуре 273,3 К и молярной доле тетрагидрофурана в водном растворе 0,15% (мас.) доля водорода в двойном гидрате тетрагидрофурана и водорода составляет 4% (мас.) [48, 49]. С учетом данного обстоятельства, а также

того, что вода, являющаяся в данном случае материалом для хранения водорода, в изобилии присутствует на Земле и за ее пределами, этот метод хранения водорода следует рассматривать как достаточно перспективный.

Однако при использовании клатратных гидратов для хранения водорода серьезной проблемой является изменение агрегатного состояния гидрата при его разложении (при положительных температурах твердый гидрат разлагается на жидкую фазу и газ). Хорошо известно, что для обеспечения высокой скорости реакции образования гидрата необходимо создавать большую поверхность контакта газ– вода, для чего используются распыление воды в сжатый газ, интенсивное перемешивание и др. Разложив гидрат, снова получаем объемную жидкую воду и процесс необходимо повторять сначала. Один из альтернативных путей решения этой проблемы состоит в использовании гидрофильных, хорошо набухающих в воде полимеров как носителей клатратной фазы [49].

В работе [50] предложено получать двойной гидрат тетрагидрофурана и водорода в геле слабосшитого полиакрилата натрия, который может сорбировать до 90% воды, многократно при этом увеличиваясь в объеме. При разложении клатратного гидрата, синтезированного в такой среде, агрегатное состояние системы не меняется.

Другой способ состоит в использовании клатратообразующих, хорошо набухающих в воде полимеров, служащих в качестве второго гостевого компонента при образовании двойных гидратов с газом. Такими полимерами являются карбоксильные катиониты (ионообменные смолы) в тетрабутиламмониевой и тетраамиламмониевой форме, т.е. полиакрилаты с малой степенью сшивки. Процессы гидратообразования и разложения гидрата здесь проходят в фазе набухания зерна карбоксильного катионита, в котором массовая доля воды доходит до 78% при неизменном агрегатном состоянии системы [49].

В настоящее время емкость по газу получаемых двойных гидратов примерно в три раза меньше, чем для обычных газовых гидратов, т.е. эти соединения перспективны скорее для разработки гидратных методов разделения газовых смесей, чем для хранения газов [49].

ВЫСОКОПОРИСТЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Среди адсорбентов водорода особое внимание привлекают разнообразные углеродные материалы, как традиционные (активированные угли и графиты), так и новые (пористые углеродные нити, наноуглеродные волокна и нанотрубки) [36, 51]. Преимуществом таких материалов для хранения водорода являются большая удельная поверхность, пористая микроструктура, низкая плотность по сравнению с интерметаллидами, химическая устойчивость [52]. Для этих материалов отмечается быстрая кинетика и полная обратимость адсорбции водорода, что свидетельствует о физическом взаимодействии [26]. Однако при комнатной температуре графит имеет очень низкую емкость по водороду, что связано с сильным взаимодействием между графитовыми слоями, которое затрудняет диффузию водорода между ними.

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОВОЛОКНА

Наиболее доступная углеродная структура — активированный уголь с высокой удельной поверхностью, обладает емкостью по водороду до 5–6% (мас.) (77 К, 3,5

МПа). Существенным недостатком такого материала является низкая температура сорбции (криогенные условия) [53, 54]. При комнатной температуре уровень сорбции снижается до малоприемлемого для транспортных средств значения 0,5 % (мас.) при давлении 7,5 МПа [51].

Предпринимались неоднократные попытки разработать новые углеродные материалы для хранения водорода при более высоких температурах и атмосферном давлении. В качестве таких материалов предложены углеродные нановолокна (УНВ), представляющие собой слоистые материалы из графита [51, 55–57]. Однако в настоящее время сорбционная емкость по водороду для этих структур при комнатной температуре достигает всего лишь 0,7% (мас.), при этом требуется высокое давление порядка 10 МПа (табл. 2).

Для повышения емкости по водороду используют различные способы предварительной обработки и модифицирования УНВ. Так, активация углеродных нановолокон водяным паром приводит к существенному росту их удельной поверхности, измеренной методом БЭТ (от 116 до 1758 м²/г). Сорбционная емкость при этом может быть увеличена до 3,5% (мас.), что соответствует покрытию 60 % поверхности УНВ водородом (77,3 К, 0,8 МПа [68]). В этом примере рост емкости по водороду модифицированного образца связан с увеличением удельной поверхности. Однако в отличие от активированных углей и УНТ линейной зависимости между сорбционной емкостью по водороду и удельной поверхностью для нановолокон не наблюдается [51]. Возможно, это связано с наличием узких пор в УНВ, недоступных для азота при определении S , но доступных для водорода при адсорбции [73]. Емкость по водороду УНВ неявным образом связана с их структурой, т.к. при сопоставлении образцов УНВ и активированных углей с одинаковой удельной поверхностью сорбционные характеристики по водороду обоих материалов различны [33].

Таблица 2. Адсорбция водорода пористым углеродом и УНВ

Материал	S , м ² /г	Условия адсорбции, (Т, Р)	Поглощение H ₂ , % (мас.)	Ссылка
Активированный уголь AX-21	3000	77 К, 5 МПа 300 К, 7 МПа	10,0 0,5	[58]
Активированный уголь AX-21	2000	77 К, 3,5 МПа	5,3	[53]
Активированный уголь Saran	1600	77 К, 0,3 МПа	2,4	[59]
Нанопористый углерод (П ~70%)	1200	520–970 К, 20 МПа	1,3	[60]
Нанопористый углерод, (плотность 2,2 г/см ³)	1000	300 К, 10 МПа 77 К, 10 МПа	2,8 4,2	[61]
УНВ	–	300 К, 12 МПа	6,5	[62]
УНВ	–	293 К, 10 МПа	1,0	[63]
УНВ	–	298 К, 12 МПа	1,4	[64]
УНВ	–	300 К, 12 МПа	1,6	[65]
УНВ	–	300 К, 11 МПа	5,7	[66]
УНВ	–	20 °С, 10 МПа	0,7	[51]
УНВ (без активирования)	300	300 К, 6 МПа	0,1	[67]
УНВ (активирование)	2290	300 К, 6 МПа	0,6	[67]
УНВ + жидкие кристаллы	1758	77,3 К, 0,8 МПа	3,5	[69]

Наноструктурированный графит	–	~300 К, 1 МПа	7,4	[69]
ГНВ (со структурой рыбьей кости, неочищенные)	–	298 К, 11,35 МПа	67,55	[69]
ГНВ (со структурой рыбьей кости, очищенные)	–	77–300 К, 1,5 МПа	1–1,8	[65]
ГНВ (пластинчатая структура)	–	298 К, 11,35 МПа	53,68	[69]
ГНВ (трубчатая структура)	–	298 К, 11,35 МПа	11,26	[69]
ГНВ (неочищенные)	–	298 К, 12 МПа	2	[70]
ГНВ, обработанные in situ в инертной среде	–	298 К, 12 МПа	40	[70]
ГНВ, обработанные в вакууме (423К, 5 ч)	–	298 К, 12 МПа	40	[71]
ГНВ (отожены в вакууме при 1173 К)	25	77 К, 0,45 МПа 300 К, 16 МПа	0,17 0,25	[59]
ГНВ (обработаны в вакууме при 423К)	–	290 К, 12 МПа	10	
ГНВ (активированные)	–			15

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

Среди потенциальных материалов для хранения водорода в портативных, содержащих водород устройствах, много внимания уделяется углеродным нанотрубкам (УНТ). Адсорбционные свойства и относительно небольшая масса делают их идеальными кандидатами для разработки эффективных транспортных средств с ТЭ, работающими на водороде [51, 55, 74]. УНТ могут стать альтернативными материалами для бортового хранения водорода с потенциалом, достаточным для того, чтобы удовлетворить технические показатели по емкости хранения, установленные FreedomCAR/DOE (США) (они совпадают и с требованиями IEA — International Energy Agency) (табл. 3, [75, 76]), наряду с другими методами хранения водорода (рис. 2).

Таблица 3. Технические показатели, установленные FreedomCAR/DOE (США) для систем бортового хранения водорода для легковых автомобилей [75, 76]

Параметр	Размерность	2007*	2010	2015
Используемая удельная энергия из H ₂ , (гравиметрическая емкость) ^{a)}	кВт·ч/кг (% (мас.) H ₂)	1,5 (4,5)	2 (6)	3 (9)
Используемая удельная энергия (объемная емкость) ^{a)}	кВт·ч/л (кг H ₂ /л)	1,2 (0,036)	1,5 (0,045)	2,7 (0,081)
Стоимость системы хранения	долл./кВт·ч (долл./кг H ₂)	6 (200)	4 (133)	2 (67)
Стоимость топлива	долл./галлон бензина, эквивалента при заправке	3	1,5*	1,5*
Рабочая температура	°С	–20/50	–30/50	–40/60
Циклическая услойчивость	Циклы	500	1000	1500
Мин./макс. температура до-	°С	–20/85	–30/85	–40/85

ставки H ₂ из резервуара				
Мин. давление при доставке H ₂ из резервуара	МПа	0,8 ТЭ ^{b)} 1,0 ДВС ^{b)}	0,4 ТЭ; 3,5 ДВС	0,3 ТЭ 3,5 ДВС
Макс. давление при доставке H ₂ из резервуара		100	100	100
Время заправки 5 кг H ₂	мин.	10	3	2,5
Потери используемого H ₂	(г/ч)/кг хранимого H ₂	1	0,1	0,05
Чистота топлива	% H ₂	99,999	99,999	9,999

Примечание: *)Требования для 2007 г. были удовлетворены при использовании сжатого газообразного и жидкого H₂.

а)Приведенные значения массовой и объемной емкости являются показателями, которые содержат массу и объем системы, включая резервуар, материалы, регуляторы и другие детали.

б) ТЭ — топливный элемент; ДВС — двигатель внутреннего сгорания.

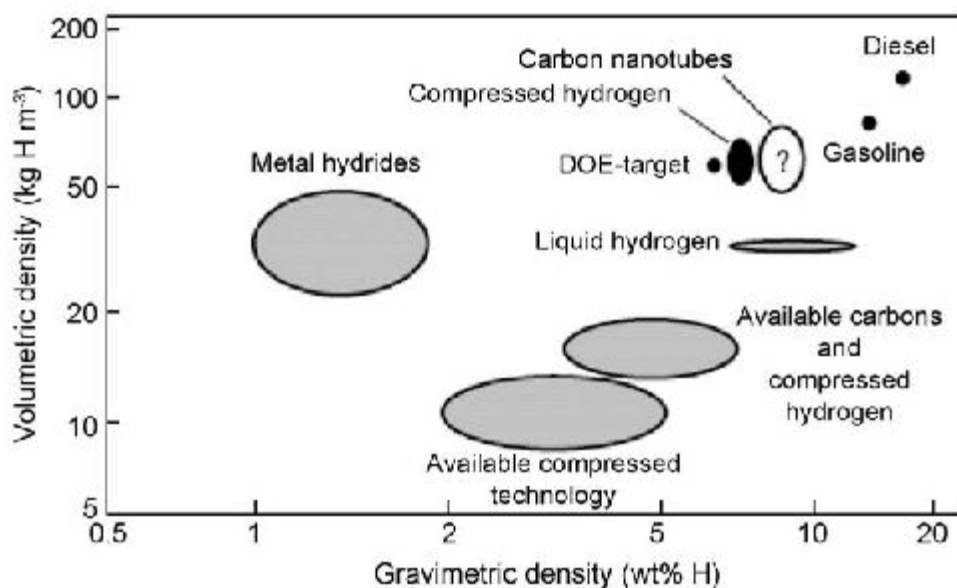


Рис.2. Емкостные характеристики различных методов хранения водорода.

УНТ значительно удобнее и практичнее графита в качестве поглощающей водород среды, поскольку они способны удерживать водород даже при комнатной температуре, а их изогнутая поверхность увеличивает энергию связи молекул водорода с углеродом. Более того, при получении однослойных УНТ образуются “связки”, представляющие собой плотноупакованные треугольные решетки из параллельно уложенных цилиндров, расстояние между которыми составляет 0,34 нм, что почти точно соответствует расстоянию между соседними слоями в графите (0,337 нм). Такая треугольная укладка НТ увеличивает аккумулирующую способность системы за счет возникающих в ней пустот. Основные отличия свойств УНТ от других углеграфитовых материалов с высокой удельной поверхностью связаны с кривизной графеновых слоев и наличием полостей внутри трубок.

Следует отметить, что внешние и внутренние поверхности УНТ имеют разные адсорбционные свойства. Внешние стенки трубок цилиндрической формы характеризуются более слабой системой π -электронов и, вследствие этого, более низким потенциалом поверхности для физической сорбции водорода, чем у плоского графена. Напротив, внутренние стенки обладают более высоким потенциалом: для адсорбционных центров на внутренней поверхности УНТ отмечается достаточно высокая энергия физической сорбции (до 30 кДж/моль) [52]. Такое увеличение потенциальной энергии связано с тем, что в микропористых твердых веществах с порами, диаметр которых соизмерим с диаметром молекул водорода, потенциальные поля противоположных стенок перекрываются, увеличивая силу притяжения адсорбированных молекул, по сравнению с плоской поверхностью. Следует отметить, что кривизна трубки влияет только на потенциальную энергию, но не воздействует на количество адсорбированного водорода [75].

В настоящее время для сорбции водорода используют и однослойные (ОСУНТ), и многослойные (МСУНТ) нанотрубки. Главным их преимуществом является то, что структура углерода практически известна, и этот аспект позволяет коррелировать экспериментальные данные с теоретическими предсказаниями. Но существенным недостатком таких материалов является применение криогенных температур при адсорбции. В ОСУНТ емкость по водороду при атмосферном давлении достигает до ~5% (мас.) при 77 К и <1% (мас.) при комнатной температуре и высоком давлении, а при использовании МСУНТ — 2,27% (мас.) при 77 К и ~0,3% (мас.) при комнатной температуре (табл. 4).

Таблица 4. Адсорбция водорода УНТ

УНТ и их характеристики	Метод получения УНТ	Метод предварительной обработки НТ	Условия сорбции (Т, Р)	Сорбция H ₂ , % (мас.)	Метод измерения сорбции	Ссылка
ОСУНТ, ϕ 1,3 нм (содержит 90% аморфного С)	Дуговой	Деформация в шаровой мельнице, $\tau = 24$ ч, Ag	20 °С, 0,08 МПа	<0,1	ТПД	[74]
Жгуты ОСУНТ, ϕ 13 нм, S = 285 м ² /г	Лазерный	УЗ-обработка	80 К, 12 МПа	8,25	ВМ (H ₂ 99,9999%)	[78]
ОСУНТ, ϕ 1,85 нм	Дуговой (H ₂)	Без обработки Хим. обработка Хим. обработка + нагрев в вакууме	20 °С, 10–12 МПа	2,4	То же	[79]
				2,8		
				4,2		
ОСУНТ	Каталитическое разложение ацетилена	Нагрев в NaOH Обработка в кислоте	20 °С, 10 МПа	5,15 2,67	ВМ (H ₂ 99,999)	[80]
ОСУНТ	Лазерный	УЗ-обработка	20 °С,	7,0	ТПД, ВМ	[9,

		ка, очистка	0,1 МПа			[81]
ОСУНТ , (длинные пучки), ϕ 1,69 нм	Каталит. разлож. углево- родов	Без обработки Хим. обработ- ка Хим. обработ- ка и нагрев в вакууме	20 °С, 11 МПа	2,4	ВМ	[82]
				2,8		
				4,2		
ОСУНТ жгу- ты, пучки (маты) ϕ НТ 1,4 нм, ϕ пучка 15 нм	Дуговой (Carbo- lex, Inc.)	Без обработки Окисление + обработка в 4 М HCl Обработка HNO ₃	77 К 0,2–0,3 МПа	1,2	ТГА, тер- мо- э.д.с., электро- сопротив- ление (H ₂ 99,999%)	[82]
				3,5		
				6,5		
ОСУНТ	Дуговой, катализа- торы Co/Ni, YN ₂	Очистка	123 К, 2,5 МПа	2,4	ВМ, ТПД (H ₂ 99,9999%)	[83]
ОСУНТ (чис- тота 90–95%), ϕ 1,38 нм	Лазерная абляция, Ni/Co - катализа- тор	Химическая и термическая обработка	295 К, 9 МПа	0,32	ТПД	[84]
ОСУНТ (низ- кая чистота)	–	–	274 К, 0,04 МПа	5–10	–	[85]
ОСУНТ (вы- сокая чистота)	–	–	298 К, 0,04 МПа	3,5–4,5	–	[85]
ОСУН (высо- кая чистота)	–	–	80 К, 7,18 МПа	8,25	–	[85]
ОСУНТ (чис- тота 50 %)	–	–	300 К, 10,1 МПа	4,2	–	[85]
ОСУНТ (ориентиро- ванные длин- ные жгуты)	Дуговой	Холодное прессование (без связки)	295 К, 11 МПа	4,0	ВМ	[86]
ОСУНТ	HiPCo (Carbon Nanotech, Inc.)	Термообработка	20 °С, 8 МПа	0,43	ВМ	[87]
ОСУНТ	Tubes @ Rice	Без обработки Окисление в CO ₂ и термо- обработка	20 °С, 48 МПа	0,4	Микрове- сы	[88]
				1,2		
ОСУНТ	Дуговой	После синтеза После обра- ботки конц. HNO ₃ После обра- ботки конц. HCl + H ₂ O ₂	300 К, 14,5 МПа	0,2	ТГА	[89]
				0,4		
ОСУНТ — TiAl _{0,1} V _{0,04}	–	Чистота > 98 %, обра- ботка УЗ	20 °С, 0.067 МПа	6,0	–	[90]

ОСУНТ — Ti-6Al-4V	—	Очищенные	20 °С, 0,08 МПа	1,7	—	[74]
ОСУНТ (чис- тота < 50 %)	—	Шаровой по- мол в Ag	20 °С, 0,08 МПа	<0,1	—	[74]
Li — ОСУНТ	—	Легирование Li	—	13,45	Расчетное значение по плот- ности энергии	[91]
Ti — ОСУНТ	—	Покрытие НТ титаном	—	8,0		Теоретич. значение
МСУНТ (ори- ентированные)	CVD в плазме	Без обработки	20°С, 0,2 МПа	0	ТПД (H ₂ 99,999) То же	[93]
		То же	20°С, 1 МПа	5—7		
		Термообр-ка	20°С, 0,2 МПа	7,8	—"—	
		Термо- и хим. обр-ка..	20°С, 1 МПа	8,8-13,8	—"—	
МСУНТ в ви- де завитков, S = 263 м ² /г Ориентиро- ванные МСУНТ, S = 877 м ² /г	CVD	Без обработки	300 К, 4 МПа	0,67	—"—	[94]
	CVD	Без обработки	300 К, 4 МПа	1,97	—"—	[94]
МСУНТ с трещинами во внешних слоях МСУНТ без трещин	Катали- тический синтез	Без обработки Отжиг	20 °С, 10 МПа	1,3 4,0	ВМ (H ₂ 99,999 %)	[95]
		Без обработки Отжиг		0,73 0,81		
МСУНТ вы- сокоориенти- рованные, за- крытые, Ø 10 – 40 нм, S = 60 м ² /г МСУНТ Хаотически ориентиро- ванные, за- крытые, S = 27 м ² /г	Катали- тический пиролиз	Нагрев при 373 К, 24 ч	290 К, 10 МПа	2,4	ВМ	[96]
				0,68		
МСУНТ, открытые	Темплат- ный син- тез	Термич. и хи- мич. обр-ка, Нагрев в ва- кууме	77 К, 10 МПа 20 °С, 10 МПа	6,46 1,12	ВМ (H ₂ 99,999 %)	[97]
МСУНТ	Пиролиз ацетиле- на	После синтеза После обра- ботки конц. HNO ₃ После синтеза После обра-	300 К 14,5 МПа	0,2 0,4	ТГА	[89]
	То же			0,2 0,6		

МСУНТ, упорядочен- ные пучки	Дуговой Пиролиз ферроце- на	ботки конц. HNO_3 После синтеза После синтеза	То же	—"	2,6	—"	} [89]
			—"	1,0	—"		
	Пиролиз ферроцена и ацетилена	После обра- ботки конц. HNO_3 После синтеза После обр-ки конц. HNO_3	—"	3,3	—"		
			—"	3,5 3,7	—"		
К — МСУНТ Li — МСУНТ	Катали- тич. раз- ложение метана	Обработка во влажном H_2	20 °С, 0,1 МПа	14	} ТГА, ТГД	} [97]	
253 К, 0,1 МПа			20				
К — МСУНТ Li — МСУНТ	То же	Обработка в сухом H_2	20 °С, 0,1 МПа	1,8	} То же	} [95]	
653 К, 0,1 МПа			2,5				
К — МСУНТ	Катали- тич. раз- ложение ацетиле- на	Отжиг в N_2 (500 °С), обработка в 1 М растворе HNO_3	20 °С, 12 МПа	3,2	ТГА (H_2 99,9999 %)	[98]	
МСУНТ	—	—	20 °С, 4 МПа	1,97	—	[94]	
МСУНТ	—	—	20 °С, 6,9 МПа	3,7	—	[99]	
МСУНТ (без- дефектные) МСУНТ МСУНТ/20% Pd	— — —	Обработка H_2 - плазмой	25 °С 10,73 МПа	0,6	—	} [100]	
1,4				—			
4,5				—			
ОСУНТ/ C_{60}	—	—	300 К, 1000 МПа	7,7	Теоретич. расчет	[101]	

Условные сокращения: ТПД — температурно–программируемая десорбция; ВМ—
волюмометрический метод; ТГА— термогравиметрический
анализ; CVD—химическое газофазное осаждение; НРсо—
разложение монооксида углерода при высоком давлении.

Следует отметить, что на величину сорбционной емкости таких материалов
значительное влияние оказывают способы их получения, чистота, длина, диаметр,
величина удельной поверхности, предварительная термическая и химическая
обработка, чистота используемого водорода, а также метод измерения емкости
[102]. Так недавно разработан непрерывный процесс получения МСУНТ методом
CVD в плазме (hot filament plasma–assisted chemical vapour deposition) [93],
позволяющий получать НТ со структурой, в какой-то степени похожей на
структуру графитовых НВ, у которых имеются графитовые пластинки с открытыми

краями. Эти материалы характеризуются достаточно высокой и воспроизводимой сорбционной емкостью (5–7% (мас.) при комнатной температуре и давлении 1 МПа. Термообработка образцов при 575 К и удаление частиц катализатора при химической обработке способствуют увеличению сорбционной емкости до 13,8% (мас.) за счет упорядочения кристаллической структуры и повышения чистоты НТ [93].

Сорбционная емкость УНТ зависит не только от способа их приготовления и чистоты, но и их диаметра. Так, в работе [103] показано, что сорбция водорода в МСУНТ при 293 К и 13,5 МПа достигает максимального значения 4,6% (мас.) и линейно изменяется с их диаметром.

Возможные пути решения проблемы увеличения сорбционной емкости углеродных материалов — в развитии альтернативных подходов. В ряде экспериментальных работ показано, что высокая сорбционная емкость может быть достигнута при имплантации в графит атомов или ионов изотопов водорода с энергией порядка 10 кэВ, а также при распылении графита (или другого углеродного материала) водородной плазмой. В последнем случае на металлических стенках плазмотрона осаждаются “ α -С:Н”-пленки с высоким содержанием трития ($T/C \approx 0,5-0,7$), что отвечает сорбционной емкости 4,2–5,8% (мас.) в пересчете на содержание водорода [104].

С помощью компьютерного моделирования ученые из University of Create (США) сконструировали материал, содержащий параллельные графеновые слои, каждый толщиной в один атом, поддерживаемые УНТ, расположенными под углом к графеновым слоям, допированные литием. Такие материалы, получившие название “колончатый графен” (pillared graphene), имеют увеличенное пространство между НТ и графеновыми слоями, что, по мнению ученых, должно способствовать увеличению их сорбционной емкости. К сожалению, данные материалы сконструированы пока только теоретически, но авторы предлагают возможные пути их синтеза. Для этого ими была предложена конструкция материала, дающая возможность создавать пористость в материалах по заказу, позволяя размеру пор в материале быть легко настраиваемым [105–107]. По расчетам, сорбционная емкость таких материалов по водороду при комнатной температуре и давлениях 2–5 МПа может достигать (в зависимости от конкретной структуры) 6,0–6,5% (мас.) (или 61,7–62,9 кг/м³), что приближается к техническим требованиям DOE. Полагают, что такой материал будет легковесным, недорогим в изготовлении, нетоксичным и пригодным для крупномасштабного производства [107].

В работе [108] предложен наноконтейнер для хранения водорода, включающий в себя ОСУНТ с двумя молекулами фуллерена C₆₀, внедренными во внутреннее ядро НТ, работающий как крошечный клапан для поглощения/выделения водорода. С использованием расчетов с применением молекулярной динамики предсказана максимальная емкость адсорбции водорода в таком наноконтейнере 7,7% (мас.) при давлениях >1000 МПа.

Повышенный интерес к проблеме хранения водорода обусловил появление большого количества теоретических исследований по исследованию взаимодействия молекулярного и атомарного водорода с углеродными наноструктурами. Этому, несомненно, способствовали успехи, достигнутые при

изучении сферических углеродных кластеров и наноразмерных трубок; относительная простота сорбируемых частиц; наличие эффективных программ и методов расчета.

Что касается механизмов сорбции, то полагают, что в УНТ водород может адсорбироваться с помощью физической и/или химической адсорбции. При физической сорбции водород сохраняет свою молекулярную структуру и захватывается УНТ ван-дер-ваальсовыми силами, поэтому емкости по водороду в таких материалах при комнатной температуре не высокие (до 1% (мас.)) [109].

Расчеты сорбции молекул водорода с использованием метода функционала плотности показали, что сорбция может происходить внутри НТ (теоретическое значение энергии связи (физической адсорбции) — 0,062 эВ (–6,0 кДж/моль H₂); в каналах между трубками (–0,019 эВ, –11,5 кДж/моль H₂); на внешних стенках нанотрубок (–0,049 эВ, –4,7 кДж/моль H₂) и в канавках на поверхности НТ (–0,089 эВ, –8,6 кДж/моль H₂) [110]. Адсорбция в каналах и канавках является более предпочтительной, чем на поверхности НТ. Учет кривизны ОСУНТ, особенно важный для НТ с малыми диаметрами, показал [111], что адсорбция на внутренней стороне трубок энергетически менее выгодна, чем на внешней. Мала вероятность адсорбции водорода и в очень узких каналах между НТ [112].

Оптимизируя размер НТ и их расположение в пучках, можно добиться увеличения сорбционной емкости [113, 114]. При соблюдении определенных условий “треугольная” в сечении конфигурация расположения УНТ, по-видимому, может обеспечить довольно высокий уровень сорбции даже при комнатной температуре (4,7% (мас.)) [115]. Сорбционная емкость пучков ОСУНТ при 298 К и 12 МПа повышается на 40 % при допировании их щелочными металлами [116].

Несомненный интерес представляют результаты моделирования сорбции молекул водорода внутри ОСУНТ в широком интервале температур (20–300 К) и давлении (до 20 МПа), приведенные в работе [117]. Анализ данных, полученных методом функционала плотности, показал, что под влиянием внешнего давления возможна последовательность фазовых переходов первого рода, приводящая к скачкообразному изменению плотности адсорбированного водорода. По оценкам работы [117] количество поглощенного водорода при 290 К и 10 МПа не превышает 0,42% (мас.). Моделирование взаимодействий в системе H₂ — ОСУНТ методом молекулярной динамики и функционала плотности подтвердило возможность конденсации молекул водорода внутри ОСУНТ. При низких температурах возможно образование квазиодномерных кристаллических решеток, при более высоких — одномерных ассоциатов различной плотности [118].

Влияние химического модифицирования поверхности ОСУНТ на физическую сорбцию водорода изучено в работе [119]. При комбинировании методов Монте-Карло и молекулярной динамики показано, что окисление, открывающее отверстия в стенках НТ, увеличивает сорбционную емкость, тогда как наличие С–Н групп на их поверхности приводит к ее уменьшению.

Теоретические расчеты, как указано выше, подтверждают, что физическая адсорбция не может быть причиной высоких экспериментальных значений сорбционной емкости при повышенных температурах. Известные экспериментальные факты позволяют предположить, что взаимодействие водорода с графитом и родственными наноструктурами является более сложным процессом,

чем физическая сорбция молекулярного водорода. Очевидно, здесь имеет место также и хемосорбция, при которой происходит насыщение двойных связей С–С в ОСУНТ атомарным водородом, что приводит к их разрыву и образованию химических связей С–Н на поверхностях ОСУНТ. Расчеты с использованием функционала плотности показали, что теоретическая емкость запасаения посредством хемосорбции атомарного водорода в ОСУНТ составляет до 7,7% (мас.) [120].

Такие высокие значения по емкости хранения водорода в УНТ за счет хемосорбции экспериментально подтверждены учеными из Standford Synchrotron Radiation Laboratory, которые изучали пленки ОСУНТ in-situ и гидрированные в потоке атомарного водорода ОСУНТ с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) и рентгеновской абсорбционной спектроскопии (XAS), позволяющие наблюдать образование связей С–Н через модифицирование локальной электронной структуры вокруг индивидуальных атомов углерода и определить количество атомов водорода на атом углерода, который адсорбировался. Гидрирование приводит к разрыву π -связей С–С и образованию связей С–Н, что видно из уменьшения интенсивности резонанса π^* и увеличения интенсивностей резонансов C-H^* и σ^* в XAS-спектре. Исходя из отношения интенсивностей двух пиков в 1 s XPS углерода, емкость по водороду ОСУНТ определена равной $5,1 \pm 1,2\%$ (мас.). Кроме того, было установлено, что связи С–Н гидрированных ОСУНТ разрываются при температурах выше 600°C , что указывает на обратимость процесса гидрирования [121, 122].

Исследования на пленках из ОСУНТ диаметром 1,6 и 2,0 нм показали, что при их обработке в водородной плазме и при предположении, что имеется только один атом водорода на один атом гидрированного углерода, более чем 90%-ное гидрирование ОСУНТ соответствует емкости по водороду $>7\%$ (мас.). Это значение даже выше, чем технические показатели DOE/Freedom Car для 2010 г. для среды, которая может использоваться в системах бортового хранения водорода в транспортных средствах. С помощью XPS также установлено, что большая часть связей С–Н разрывается в области температур $200\text{--}300^\circ\text{C}$ [121, 122]. Теоретически хемосорбция может обеспечить емкость хранения водорода в ОСУНТ до 7,7% (мас.) [120].

Разработка оптимальных хемосорбентов на основе углеродных наноструктур для хранения водорода с высокими емкостями по существу связана с необходимостью легкого их приготовления, а также определения энергий взаимодействия (разрыва связей) с водородом. Внутренняя энергия связи между молекулами водорода и адсорбентом, доступная для адсорбции поверхность и объемная плотность адсорбента здесь еще играют роль, но взаимосвязь этих параметров в целом становится более сложной, по сравнению с материалами, в которых имеет место только физическая адсорбция. В таких материалах значения энергии являются промежуточными по отношению к известным типичным значениям энергий разрыва связей для хемосорбции и физической сорбции водорода углеродными материалами [123, 124]. При этом предполагают [125], что 1) диссоциативная адсорбция водорода на таких углеродных наноматериалах характеризуется образованием более слабых связей, чем типичные химические С–Н связи, а 2) недиссоциативная — более сильным взаимодействием, чем

физическая адсорбция. Для процесса (1) быструю кинетику выхода (отдачи) адсорбированного водорода связывают со спилловером водорода за счет присутствующих в углеродных наноматериалах металлических примесей [44], а для процесса (2) рассматривают молекулярную адсорбцию водорода на материалах, подвергнутых структурной и/или химической модификации [125].

Для определения области структурных параметров УНТ, которые обеспечивают оптимальную энергию адсорбции, в работе [126] ее рассчитывали для различных димеров водорода, адсорбированных на поверхности зигзагообразных ОСУНТ (n , o) (для $n = 6-28$). Установлено, что для газообразного водорода в равновесии с адсорбированными димерами при нормальных условиях НТ с диаметром в области $0,77 \pm 0,19$ нм имеют минимальную энергию для поглощения и выделения водорода в процессе его хранения. Очень интересным является и то, что энергия адсорбции коррелирует с модуляцией плотности НТ вследствие ограничения количества электронов вдоль окружности ОСУНТ. Оптимальная энергия связи может быть достигнута путем выбора области изгиба НТ, чтобы свести к минимуму потери энергии в процессах сорбции/десорбции водорода [121].

Значения энергии взаимодействия (разрыва) связей с водородом в перспективных углеродных наноструктурах (20–40 кДж/моль) примерно на порядок превышают таковые, характерные для физической адсорбции водорода в этих материалах [110], и примерно на порядок ниже энергий разрыва ковалентных связей С–Н, характерных для хемосорбции [119]. Очевидно, что в материалах для хранения водорода на основе углеродных наноструктур, содержащих металлические примеси (они неизбежны при получении УНТ в присутствии металлических катализаторов), присутствуют оба вида адсорбции — физическая и химическая [123].

В принципе углеродные наноматериалы, в частности УНТ, являются перспективными материалами для хранения водорода. Но чтобы реализовать потенциальные возможности этих материалов, необходимо найти способы их гидрирования молекулярным водородом. Одним из таких способов является вторичный спилловер водорода. В этом случае молекулы H_2 диссоциируют на поверхности наночастиц металлического катализатора, нанесенных на поверхность углеродного наноматериала, на атомы водорода, которые “перетекают” от катализатора к поверхности адсорбента и образуют связи С–Н, и почти на порядок увеличивают сорбционную емкость по водороду [121, 127]. В случае ОСУНТ ($S = 820$ м²/г, диаметр пор 1,2 нм) и суперактивного угля АХ–21 ($S = 2880$ м²/г) сорбционная емкость существенно повышалась при добавлении катализатора Pd/C (5% (мас.)) с одновременным введением углеродных “мостиков”, способствующих спилловеру. При наличии таких “мостиков” емкость по водороду при комнатной температуре увеличивается в 2–3 раза и для суперактивного угля, и для НТ как при низком (100 кПа), так и при высоком давлении водорода (до 10 МПа) [45]. При нанесении на поверхность ОСУНТ слоя нанокристаллической дисперсии Pt толщиной 3–5 нм наблюдалось повышение емкости по водороду за счет диссоциации молекул H_2 и адсорбции атомарного водорода на дефектах НТ [128]. Присутствие наночастиц Pt внутри ОСУНТ приводит к пятикратному повышению поглощения водорода за счет образования комплексов Н—ОСУНТ [129].

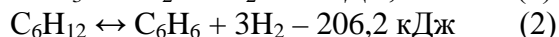
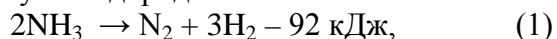
Улучшение сорбционной емкости МСУНТ достигнуто при использовании эффекта спилловера (добавка в качестве катализатора 20% Pd) и обработке водородной плазмой в микроволновом генераторе для создания дефектов на стенках трубок, что также облегчает доступ водорода к внутренней поверхности между слоями графена. Так, если для МСУНТ без дефектов адсорбционная емкость по водороду (298 К, 10,7 МПа) составляла 0,6% (мас.), то после обработки плазмой емкость повысилась более чем в два раза — до 1,4% (мас.). Последующее введение Pd повысило адсорбционную емкость по водороду до 4,5% (мас.) [130].

Но несмотря на достигнутые обнадеживающие результаты все современные технологии углеродных наноматериалов все еще далеки от того, чтобы удовлетворить требования DOE для бортового хранения водорода 6,5% (мас.). В то время как емкости хранения H₂ и кинетика процессов сорбции в углеродных наноматериалах относительно хорошо установлены, механизмы поглощения и выделения водорода все еще до конца не выяснены. Все это указывает на необходимость, актуальность и экономическую целесообразность развития и применения новых (нетрадиционных), более эффективных концептуально-методологических подходов для решения этих проблем, в том числе термодинамических методов анализа (опосредованный эксперимент), переработки и систематизации наиболее представительных экспериментальных данных и их сопоставления с соответствующими теоретическими расчетами для решения “открытых” фундаментальных вопросов (проблемных аспектов) о природе, кинетике (диффузии), предельных значениях сорбции водорода углеродными наноструктурами и композитами, в том числе и о микромеханизмах и условиях проявления спилловера и полислоистой интеркаляции водорода в углеродных наноструктурах (как реального пути решения актуальной проблемы сорбционного хранения водорода “на борту” автомобиля с ТЭ). Решение этих проблем дает реальную возможность целенаправленной оптимизации режимов синтеза, переработки и наводороживания таких материалов с конечной целью создания суперадсорбента водорода (>10% (мас.)), удовлетворяющего технологическим требованиям к аккумулялированию водорода “на борту” автомобиля [124, 127].

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА

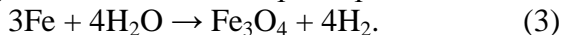
Хранение газообразного водорода под высоким давлением в баллонах или в жидком виде при криогенных температурах непрактично. Более приемлемым вариантом для ежедневного использования водорода является его хранение в химически связанном состоянии.

Все материалы для хранения химически связанного водорода можно разделить на две группы. К первой относятся вещества, содержащие в своем составе водород и способные в определенных условиях (повышение температуры, присутствие катализатора) выделять его. Примерами являются каталитические реакции разложения аммиака при 800–900 °С и реакции гидрирования–дегидрирования ненасыщенных углеводородов :



Ко второй группе относятся энергоаккумулирующие вещества, не всегда содержащие в своем составе химически связанный водород, но способные

генерировать его в процессе окисления водой. Пример — губчатое железо, взаимодействующее с водяным паром при 550–600 °С:

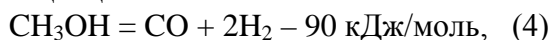


Другие энергоаккумулирующие вещества (алюминий, кремний и т.п.) выделяют водород в более мягких условиях, даже при комнатной температуре. Наиболее перспективными являются сплавы с небольшими добавками металла-активатора, например, Al—Ga. Варьируя состав сплава и условия процесса, можно добиться быстрого и легко управляемого выделения водорода в мягких условиях. Данный метод весьма перспективен, например, для автономных генераторов водорода [14].

Возможно также разложение водой соединений, содержащих химически связанный водород (бинарные и комплексные гидриды металлов). Выделение водорода при взаимодействии с водой таких соединений, как правило, протекает при 100–300 °С.

Основное преимущество хранения и транспортировки водорода в химически связанном состоянии, например, в виде аммиака, этанола, метанола — высокая плотность объемного содержания водорода ($\sim 100 \text{ кг/м}^3$). Массовый показатель среды аккумулирования в виде жидкого аммиака составляет около 10 кг H_2 . Выгодность такого способа хранения и транспортировки заключается не только в использовании аммиачного трубопровода вместо водородного, что в два раза дешевле, но и в меньших энергозатратах. При КПД компрессора 75% для сжатия водорода требуется в 20–25 раз меньше установленной мощности, чем для компрессора сжатия аммиака. Но выигрыш в стоимости появляется только при транспортировке аммиака на дальние расстояния. В установках для получения водорода диссоциацией аммиака обычно используют катализаторы на основе железа и процесс проводят при температурах 773–783 К.

Массовый показатель среды аккумулирования водорода в виде метанола составляет около 8 кг на 1 кг H_2 . Из метанола водород получается либо путем его термической диссоциации:



либо паровой конверсией:



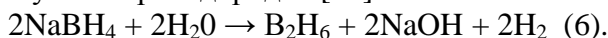
В качестве катализатора используют соединения на основе Cu, Zn, Cr, Pd и Pt.

Использование метанола в качестве сырья для получения водорода также позволяет сократить расходы на хранение и транспортировку водорода — они примерно на 20 % ниже, чем из природного газа.

Основной недостаток хранения водорода в химически связанном состоянии — трудность многократного использования среды для хранения водорода. Исключением являются ненасыщенные системы, для которых можно реализовать обратимые процессы каталитического гидрирования/дегидрирования. Например, каталитическое гидрирование/дегидрирование двойных связей в фуллеренах [130–132]. Так, фуллерен C_{60} может обратимо связывать до 6,3% (мас.) водорода, что соответствует формуле $\text{C}_{60}\text{H}_{48}$. Эффективными катализаторами в этом процессе являются гидриды интерметаллидов. Однако гидрирование/дегидрирование может быть реализовано только при повышенных температурах ($\sim 400 \text{ °С}$) и давлениях водорода ($\sim 10 \text{ МПа}$), что сопряжено с высокими энергозатратами. В случае фуллеренов представляет проблему и побочный процесс полимеризации двойных

связей С–С, снижающий обратимую водородоемкость системы при циклической работе [14].

Практический интерес представляет гидрид лития и смеси Al или Si с LiH. При этом в реакторе создается щелочная среда, способствующая растворению гидроксидов алюминия и кремния. Однако высокая стоимость соединений лития и плохая управляемость этими реакциями делают их использование проблематичным. Более реально получение водорода за счет разложения водой комплексных боро- и алюмогидридов натрия, поскольку технологические схемы производства NaBH_4 , NaAlH_4 , LiH разработаны достаточно хорошо. Однако разложение NaBH_4 может сопровождаться образованием побочных продуктов — токсичных летучих бороводородов [24]:



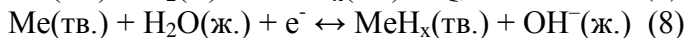
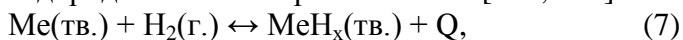
МЕТАЛЛОГИДРИДЫ КАК СРЕДА ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА

Альтернативой описанным методам хранения и транспортировки водорода является металлогидридный, т.е. хранение водорода в форме гидридов металлов или интерметаллических соединений (ИМС).

Открытие во второй половине XIX века способности ряда металлов обратимо поглощать значительные количества водорода породило целый ряд технических идей по практическому использованию данного явления. Причиной этого является уникальное сочетание свойств систем металл — водород, возможность достижения экстремально высоких объемных плотностей атомов водорода в решетке металла, широкий диапазон рабочих температур и давлений, селективность процесса поглощения водорода, значительные изменения физических свойств металла при его насыщении водородом и целый ряд других особенностей.

Интерес к гидридам возник во второй половине 20-го века, когда была отмечена целесообразность использования гидридов как источников водорода высокой чистоты, поскольку в них атомы водорода "химически скомпанованы" более плотно, чем в жидком H_2 [133]. Возможность реализовать эту идею появилась лишь в 1970 г., когда было обнаружено, что интерметаллид LaNi_5 способен поглощать, а при десорбции выделять водород при температурах, близких к комнатной, и давлениях порядка 0,2 МПа [134]. В результате последующих исследований было синтезировано большое количество сплавов-накопителей водорода (СНВ).

Обратимая реакция образования металлогидрида может быть осуществлена прямым взаимодействием гидридообразующего металла (интерметаллида) с газообразным водородом или электрохимически [135, 136]:



где Me — соответствующий металл.

В большинстве приложений металлогидридов, включая хранение и транспортировку водорода, реализуется первый (газофазный) процесс. Вторым — используется в электрохимических процессах в химических источниках тока с металлогидридными электродами.

Процесс абсорбции водорода по реакции (7) включает в себя перенос молекул H_2 к поверхности материала, их физическую адсорбцию, диссоциацию

адсорбированных молекул и переход атомов водорода в объем материала с образованием твердого раствора внедрения (α -фаза) и далее — гидрида (β -фаза). Концентрация атомов водорода в α -фазе невелика и они статистически распределены по пустотам металлической решетки, сохраняющей исходную структуру с небольшим (до 5%) увеличением объема. β -фаза характеризуется высоким содержанием водорода ($H/Me \sim 1$) и упорядоченным расположением его атомов. В зависимости от природы связи металл–водород структура металлической решетки может либо претерпевать существенные изменения во взаимном расположении атомов металла, либо сохранять свою исходную геометрию с увеличением расстояния между атомами металла.

По типу химической связи водород–металл гидриды подразделяются на три класса, существенно различающихся по физико–химическим свойствам: ионные, ковалентные и металлические. На практике же в реальных гидридах обычно реализуется смешанный тип связи водород–металл. Типичным примером таких гидридов является гидрид MgH_2 , в котором реализуется ионно–металлический тип связи. Дигидриды и тригидриды РЗМ (нестехиометрического состава) являются типичными соединениями с металлическим типом связи, в то время как с приближением к стехиометрии MeH_3 связь $Me-H$ приобретает ионный характер.

Образование стабильных бинарных гидридов сопровождается существенными структурными изменениями. Это имеет место для гидридов щелочных и щелочноземельных металлов, РЗМ и актинидов, элементов подгруппы титана и др. Для данных металлов реакция (7) обратима только при повышенных температурах и, как правило, протекает с низкой скоростью. Другим экстремальным случаем является образование нестабильных бинарных гидридов переходных металлов, например никеля, со слабыми связями $Me-H$. Такие гидриды могут быть синтезированы либо по реакции (7) при высоких (сотни МПа) давлениях, либо электрохимически (реакция 8) при высоких перенапряжениях.

Важное значение имеют гидриды ИМС общей формулы $A_mB_nH_x$, где A_mB_n — соединение двух и более металлов (ИМС), один из которых А (металлы II, III и IV групп) образует стабильный бинарный гидрид, а другие (В) (обычно 3d- и 4d-переходные металлы) в обычных условиях с водородом не взаимодействуют. Гидридообразующие интерметаллиды принято классифицировать, исходя из соотношения m/n их компонентов. Из большого количества семейств гидридообразующих ИМС, синтезированных к данному времени, практическое значение имеют AB_5 (структурный тип $CaCu_5$), AB_2 (фазы Лавеса), AB (структурный тип $CsCl$) и A_2B (структурный тип B_2Al) [14,137]. В соединениях AB_5 в качестве компонента А используются РЗМ и/или кальций, в AB_2 и AB — элементы подгруппы титана, а в A_2B — главным образом магний. Компонент В во всех семействах включает преимущественно переходные металлы (Fe, Ni, Co, V, Mn, Cr и др.). В качестве элемента В наиболее часто используется никель, поскольку он является прекрасным катализатором для диссоциации H_2 [135, 138].

Для оптимального твердофазного накопления водорода для материала требуются следующие свойства: высокая емкость по водороду на единицу массы и единицу объема, которая определяет количество имеющийся энергии, низкая температура диссоциации, умеренное давление диссоциации, невысокая температура образования, чтобы свести к минимуму энергию, необходимую для

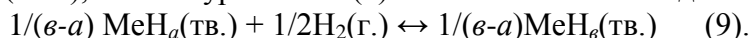
выделения H_2 , небольшая теплоотдача при экзотермическом образовании гидрида, обратимость процессов сорбции/десорбции, быстрая кинетика гидрирования/дегидрирования, хорошая устойчивость при воздействии окислительных сред и влажности при длительном сроке службы, удовлетворительная цикличность, низкая стоимость, наличие инфраструктуры для заправки и высокая безопасность в процессе эксплуатации [137].

Большинство металлогидридов характеризуется высоким содержанием водорода: атомное отношение водород/металл варьируется от 0,7–1,1 для интерметаллических гидридов до 3,75 для Th_4H_{15} , и даже 4,5 для комплексного гидрида $BaReH_9$ [9].

Металлогидридный метод может успешно конкурировать с традиционными методами криогенного хранения жидкого и газообразного водорода под давлением в современных композитных баллонах в отношении компактности хранения водорода, но уступает им по массовым показателям водорода (рис. 2). Показатель массы существенно выше для высокотемпературных гидридов легких элементов, однако их использование в большинстве случаев проблематично, поскольку разложение некоторых из таких гидридов (BeH_2 , $LiBH_4$) — необратимый процесс, а образование или разложение других (например, MgH_2) протекает при слишком высоких температурах и требует значительных затрат энергии.

Помимо водородоемкости, важными для практики являются термодинамические свойства систем металл—водород. Они определяют условия (температура, давление водорода, энергозатраты), при которых могут быть реализованы процессы поглощения/выделения водорода.

Как отмечалось, образованию гидрида предшествует образование α -фазы — твердого раствора водорода в металле или ИМС. Равновесная концентрация водорода в металле ($C=H/Me$) определяется давлением водорода (P) и температурой (T). После достижения некоторого верхнего предела концентрации водорода a в насыщенном твердом растворе (α -фазе) дальнейшее поглощение водорода сопровождается образованием гидрида (β -фазы) с концентрацией водорода b ($b > a$), так что уравнение (7) можно записать в виде:



В соответствии с правилом фаз Гиббса процесс (9) является равновесным при постоянном давлении десорбции водорода (P_D), что соответствует появлению плато на изотерме “давление—концентрация” (рис. 3а). После полного перехода твердого раствора в гидрид дальнейшее поглощение водорода осуществляется путем образования его твердого раствора в β -фазе, при этом равновесная концентрация водорода снова возрастает с ростом давления, асимптотически приближаясь к верхнему пределу C_{max} , определяемому водородоемкостью металла, т.е. числом доступных для внедрения водорода пустот металлической решетки, отнесенных к числу атомов металла.

Исходя из условия равновесия в области плато (равенство химических потенциалов водорода в газовой и в двух твердых фазах) выведено известное соотношение Вант-Гоффа для температурной зависимости давления плато:

$$\ln P_D = -\Delta S^\circ/R + \Delta H^\circ/RT, \quad (10)$$

где ΔS° и ΔH° — соответственно стандартные энтропия и энтальпия гидридообразования, пересчитанные на 1 моль газообразного водорода.

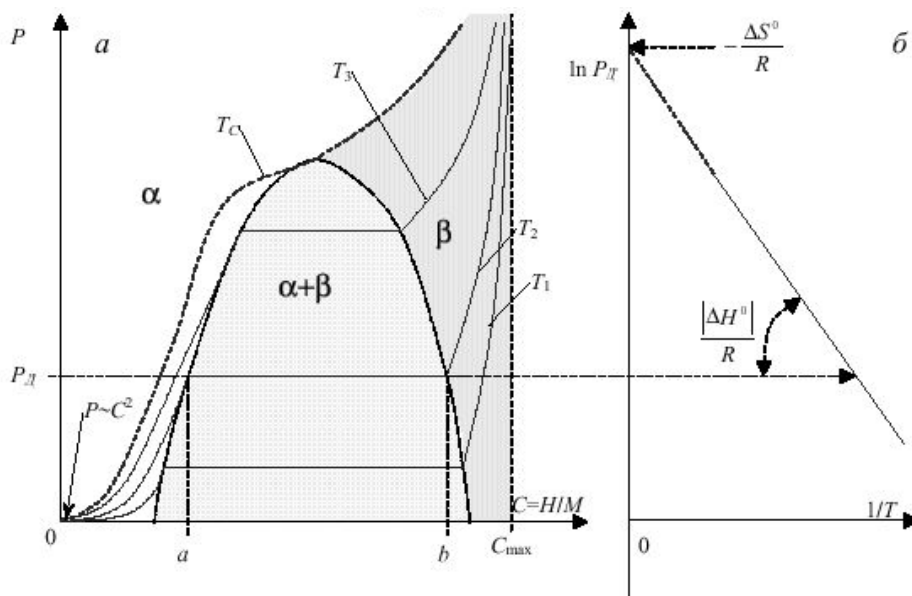


Рис.3. Идеализированная PCT–диаграмма системы “металл—водород” :
 а — изотермы “давление–концентрация” при температурах $T_1 < T_2 < T_3 < T_{кр.}$;
 б — температурная зависимость давления десорбции водорода.

Зависимость $P_D(1/T)$ представляет собой прямую с наклоном, пропорциональным ΔH° , отсекающую на оси давления (при $1/T=0$) отрезок, пропорциональный значению ΔS° (рис. 3,б).

Концентрационные пределы (а, в) существования двухфазной $\alpha+\beta$ –области плато давления температурно зависимы. Они сближаются по мере роста температуры и стягиваются в одну точку, когда температура достигает некоторого критического значения $T_{кр}$. При этом плато вырождается в точку перегиба изотермы, и выше критической температуры водород в металле существует только в виде α –твёрдого раствора (рис. 3, а).

Зависимость между равновесным давлением, концентрацией водорода и температурой (PCT–диаграмма) в форме P–C изотерм является наиболее важной в практическом плане характеристикой гидридообразующих металлов и ИМС. В зависимости от природы гидридообразующего металла или ИМС обратимая сорбция водорода может быть реализована в чрезвычайно широких диапазонах давлений и температур. Наглядно это видно на рис. 4, где приведены рассчитанные по уравнению (10) температуры, рис. 4 соответствующие $P_D=0,1\text{МПа}$, и P_D при комнатной температуре. С прикладной точки зрения удобно разделить металлгидриды на две группы — “низкотемпературные” и “высокотемпературные”. Такое разделение основано на требованиях потребителей к эксплуатационным параметрам систем хранения водорода и является достаточно условным.

К низкотемпературным относятся металлгидриды с равновесным давлением водорода выше атмосферного при температурах до 100°C . Эта группа включает несколько классов гидридов (AB_5 , AB_2 , AB), а также псевдобинарные гидриды

некоторых ОЦК-сплавов на основе ванадия и системы Ti—Cr. Особенности данных материалов — низкие (<45 кДж/моль H₂) тепловые эффекты реакции (7) и высокие скорости сорбции/десорбции при умеренных давлениях и температурах. Данные материалы пригодны для систем компактного и безопасного хранения водорода, характеризующихся простотой эксплуатации, технологической гибкостью и низкими энергозатратами. Вместе с тем эта группа металлогидридов имеет слишком низкую емкость по водороду — в пределах 1,5–2% (мас.), а их потенциальный максимум (для ОЦК-сплавов на основе Ti—Cr [139, 140]) составляет 2,5–3% (мас.%) [14].

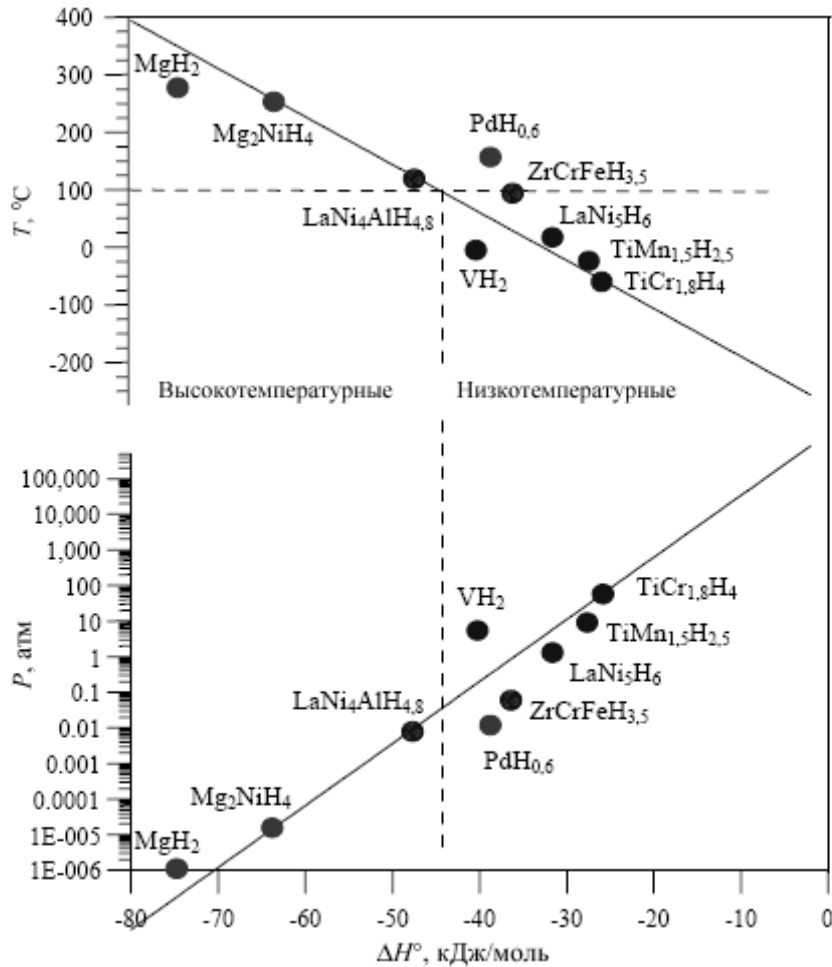


Рис.4. Равновесные температуры и давления диссоциации для некоторых бинарных и интерметаллических гибридов в зависимости от стандартной энтальпии их образования.

К высокотемпературным гидридам относятся прежде всего сплавы и ИМС на основе магния. Они имеют более высокую, чем низкотемпературные металлогидриды, емкость по водороду — до 7,6% (мас.) для MgH₂ с преимуществом низкой стоимости имеющегося в больших количествах магния [136, 141] и небольшую скорость абсорбции/десорбции водорода, которые могут

протекать только при повышенных (250–350 °С) температурах, поэтому данные материалы требуют больших энергозатрат как из-за более высокого (примерно в два раза, чем у низкотемпературных гидридов) теплового эффекта реакции (7), так и вследствие необходимости поддерживать повышенную температуру при сорбции и десорбции водорода [142].

С конца 1960-х гг. процессы обратимого взаимодействия водорода с гидридообразующими металлами и ИМС находятся в центре внимания исследований по разработке компактных устройств для хранения водорода. В первую очередь это обусловлено высокой объемной плотностью упаковки водорода в металлгидридах (0,09–0,1 г/см³), превышающей плотность жидкого водорода (0,07 г/см³) и сравнимой с плотностью ядер водорода в воде (0,11 г/см³). Недавно открытые гидриды интерметаллидов с аномально короткими расстояниями Н–Н имеют локальную плотность водорода 0,56 г/см³, что в 8 раз превышает плотность жидкого водорода [43]. В гидриде металла находится больше водорода, чем в том же объеме жидкого, при этом гидридному аккумулятору можно придать произвольную форму, что облегчает применение его в энергетических установках с дефицитом свободного объема.

Следует делать различие между теоретической емкостью аккумулялирования водорода, емкостью, полученной в лабораторных условиях, и емкостью хранения водорода в “реальных” условиях. Зачастую в литературе приводится теоретическая емкость по водороду, которая может сильно отличаться от емкости, полученной в реальных условиях. Кроме того, часто пренебрегают влиянием на емкость по водороду процессов активации, циклической устойчивости, теплопереноса, объемных изменений в гидридах [75].

Кроме емкости по водороду, для применения металлгидридных систем в качестве аккумуляторов водорода важны и такие свойства, как термодинамические, кинетические, а также механические и химические. Для всех на сегодняшний день известных гидридов существует дилемма: или температура десорбции низкая, но поглощение водорода необратимо, или водород поглощается обратимо, но температура десорбции слишком высокая для практического применения [144].

Важное преимущество металлгидридного метода хранения водорода — высокая безопасность. Действительно, при комнатной температуре давление газообразного водорода над большинством металлгидридов редко превышает несколько атмосфер. Данная особенность, наряду с многофункциональностью металлгидридных систем, делает их незаменимыми в лабораторной практике. Мелко– (десятки литров Н₂) и среднemasштабные (до нескольких десятков кубических метров) системы хранения водорода в металлгидридах в настоящее время выпускаются промышленностью и спрос на них медленно, но неуклонно растет [14].

Предложенные в настоящее время СНВ можно разделить на следующие группы [144]:

- сплавы на основе РЗМ, в том числе и на основе мишметалла;
- сплавы на основе титана;
- сплавы на основе циркония;
- сплавы на основе магния;
- сплавы на основе других металлов и сплавов.

Основой сплавов, содержащих РЗМ, является интерметаллид LaNi_5 (соединения AB_5), являющийся одной из первых, ориентированной на хранение водорода металлгидридной системой. Поскольку лантан дорогой, его обычно заменяют мишметаллом (Мм), который содержит 25–35% La, 40–50% Ce, 4–15% Nd, 1–7% Sm + Gd и неизбежные примеси Fe, Si, Mg, Al. Однако эти сплавы имеют довольно низкую массовую емкость по водороду (1,4% (мас.)).

Для увеличения сорбционной емкости сплавов LaNi_5 (MmNi_5), повышения стабильности эксплуатационных характеристик и снижения стоимости их легируют различными элементами (B, Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn и др.). Сорбционную емкость СНВ этого типа удалось заметно повысить, заменив часть РЗМ на Ca (например, $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_5$), а также путем замещения атомов Ni другими элементами (Mg, Al, Ti, Zr, Mn, Mo, Cr, V, Fe, Co, Si, Zn и Sn) [144, 145].

Эти сплавы исторически были первыми реальными материалами для твердофазного хранения водорода, которым посвящено большое число работ. И на сегодняшний день продолжают интенсивные исследования, направленные на улучшение свойств этих материалов [12, 75, 136, 146].

И хотя эти классические гидриды имеют хорошие объемные плотности по водороду ($\sim 130 \text{ кг H}_2/\text{м}^3$ для LaNi_5H_6), но из-за низкой массовой емкости по водороду они не пригодны для бортового хранения, а представляют интерес главным образом для стационарных применений [75]. Стоимость сплавов AB_5 довольно высокая. Принимая во внимание только сырье, т.е. не включая контейнер, стоимость (по состоянию на 1999 г.) изменялась от 8 €/кг до 11 €/кг. Если ее заменить стоимостью хранения водорода, включающую обратимую емкость хранимого водорода, то стоимость равна 0,7–1,0 €/г_H [135].

Подобно соединениям AB_5 , сплавы AB_2 представляют многообразную группу с благоприятными РСТ-свойствами при температурах, близких к температуре окружающей среды. Элементами А обычно являются Ti, Zr, Hf или лантаниды (атомные номера 57–71). Элементами В могут быть различные переходные или непереходные металлы, такие как V, Cr, Mn и Fe. Многообразие составляющих этих сплавов обеспечивают высокую степень установки РСТ и других свойств.

Обратимые емкости по водороду сплавов AB_2 сравнимы с таковыми сплавов AB_5 , но максимальные емкости больше, особенно при высоких давлениях и температурах. Обычно они находятся в области 1,5–2,0% (мас.) [135, 147], а для сплава $\text{TiCr}_{1,2}\text{V}_{0,8}$ могут быть достигнуты даже значения 3,4% (мас.) [148]. Обратимые емкости по водороду находятся в области 0,9–1,3 % (мас.) [135]. Гидриды сплавов AB_2 отличаются высокой стабильностью, поэтому давления их диссоциации слишком малы для практического использования в качестве аккумуляторов водорода. Но при легировании таких сплавов железом, титаном, хромом, никелем, медью удается повысить давления их диссоциации до приемлемых величин, так что они могут стать пригодными для практического использования [137, 146, 149–153].

Стоимость сырья изменяется в области в 5,5–12,0 €/кг. Если исходить из стоимости хранения водорода, то стоимость сплавов AB_2 несколько меньше, чем сплавов AB_5 . Например, сплав $\text{Ti}_{0,92}\text{Zr}_{0,02}\text{V}_{0,43}\text{Fe}_{0,09}\text{Cr}_{0,05}\text{Mn}_{1,5}$ имеет максимальную и обратимую емкость 1,9 и 1,3 % (мас.), соответственно, и стоимость 0,41 долл/г_H [135].

Сплавы АВ являются сплавами, главным образом, на основе TiFe. Максимальная емкость по водороду таких сплавов изменяется от <1 до 2,0% (мас.) [149]. Представляют интерес два сплава — TiFe и $\text{TiFe}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}$, которые имеют максимальную емкость по водороду 1,9% (мас.) и обратимую — 1,5% (мас.). Стоимость этих сплавов довольно низкая — 0,34 и 0,35 €/г_H, соответственно [135]. Основной причиной, по которой сплавы АВ не используются в промышленном масштабе, является нестабильность верхнего плато и чувствительность к примесям [136].

Кроме описанных сплавов, имеется несколько других семейств интерметаллидов, включающих, например, сплавы A_2B , AB_3 , AB_7 , A_3B и др., способных адсорбировать водород, но ни один из них не представляет коммерческого интереса. Некоторые сплавы имеют хорошие емкости по водороду, но не обладают благоприятными РСТ-свойствами. Другие с РСТ-свойствами в области практического использования обычно имеют или небольшие емкости по водороду, или слишком узкое плато.

Для хранения водорода представляют интерес и твердые растворы объемноцентрированных сплавов, которые адсорбируют водорода больше, чем интерметаллиды. В последние годы в некоторых лабораториях изучались объемноцентрированные сплавы на основе титана из-за их хороших емкостей по водороду. Так, для сплавов $\text{Ti—10Cr—18Mn—27V—5Fe}$ и Ti—10Cr—18Mn—32V емкости по водороду составляют соответственно 3,01 и 3,36% (мас.) [154]. Однако высокая стоимость таких сплавов является одним из препятствий, ограничивающих их практическое применение.

Увеличение содержания ванадия эффективно для повышения кинетики адсорбции водорода и емкости, а также спрямления плато давления. Максимальная и обратимая емкости по водороду сплавов Ti—V—Cr—Mn составляют соответственно 3,98 и 2,51% (мас.) [155]. Но поскольку ванадий дорогой, то для увеличения обратимой емкости по H_2 и плато давления, а также снижения стоимости сплавов необходимо увеличивать в них содержание хрома и вводить добавку марганца. Так, например, сплав $\text{V}_{0,375}\text{Ti}_{0,25}\text{Cr}_{0,30}\text{Mn}_{0,075}$ с объемноцентрированной кубической решеткой имеет обратимую емкость по водороду 2,2% (мас.) [156]. Подобное действие оказывает и введение в сплавы Ti—10Cr—18Mn—32V добавки железа [154].

Для хранения водорода предлагаются также квазикристаллы, имеющие новый тип порядка поступательного дальнего действия с некристаллической осевой симметрией. Такие материалы содержат большое количество междоузлий, что способствует повышению емкости по водороду. Так, например, квазикристаллический сплав $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{38}\text{Ni}_{17}$ имеет емкость по водороду 2,23% (мас.) [157].

Свойства адсорбции/десорбции водорода некоторыми интерметаллидами приведены в табл. 5.

И хотя в настоящее время известно большое количество гидридов металлов и интерметаллидов, позволяющих безопасно хранить в них водород и работающих при температурах, близких к комнатной, но массовая доля H_2 в них очень низкая (например, доля H_2 в $\text{LaNi}_5\text{H}_{6,5}$ ниже 2% (мас.)). Правда, известно много ИМС и сплавов, которые образуют гидриды с содержанием H_2 9% (мас.) (например,

$\text{Li}_3\text{Be}_2\text{H}_7$) и 4,5 Н атомов на атом металла (например, BaReH_9), но они не являются обратимыми в области температур и давлений, требуемых для работы [9].

Гидриды металлов и сплавов до сих пор не стали пригодными для хранения газообразного водорода, даже несмотря на отдельные преимущества над сжатым газом, улучшая безопасность и снижая объем.

ГИДРИДЫ МАГНИЯ

В последние годы одними из наиболее многообещающих кандидатов для бортового хранения водорода представляются магний и сплавы на его основе из-за их высокой обратимой емкости по водороду (7,6% (мас.)) и низкой стоимости. Магний имеется в изобилии, безопасен в работе (если защищен от окисления), жаростойкий, нетоксичный и вибропоглощающий. [177]. Его гидрид MgH_2 имеет самую высокую плотность энергии (9 МДж/кг Mg) среди всех гидридов, применяемых для хранения водорода, а реакция адсорбции/десорбции H_2 обратима. Однако имеется несколько свойств системы Mg– H_2 , которые ограничивают практическое использование MgH_2 как материала для бортового хранения водорода. К ним относятся высокие температуры и давления (<300 °С и 5–10 МПа, соответственно) и низкие скорости абсорбции/десорбции, сложность активации, ухудшение свойств при циклировании.

Большая отрицательная энергия приводит к образованию очень стабильной гидридной фазы магния, так что для выделения газообразного водорода требуется нагрев при неблагоприятной для практики температуре 300 °С при давлении H_2 0,1 МПа [177, 179]. К тому же диссоциация водорода на поверхности металлического Mg является активированным процессом с большим барьером активации, что приводит к слабой хемосорбции. Когда толщина слоя MgH_2 при гидрировании увеличивается, то в конце концов он становится непроницаемым для водорода. В результате снижается кинетика, а гидрирование протекает не полностью. Кроме того, воздействие кислорода также снижает скорость абсорбции вследствие образования очень устойчивого оксидного слоя.

Интенсивные исследования, проведенные в последнее время, позволили значительно улучшить кинетику гидрирования и термодинамические свойства магния (табл. 6).

Многочисленными исследованиями установлено, что критическим фактом для абсорбции водорода является поверхность металлического магния, которая

Таблица 5. Свойства адсорбции/десорбции водорода некоторыми интерметаллидами

Материал	Метод	Температура (°С)	Давление (МПа)	Кинетика (мин.)	Циклическая устойчивость	Максим. % (мас.) H_2	Литература
LaNi_5	ВМ	$T_{\text{абс.}}$ 20	$P_{\text{абс.}}$ 20	$t_{\text{абс.}}$ 1,6	8 циклов не стабильный	0,25	[158]
LaNi_5	Поверх. обр-ка СО	$T_{\text{абс.}}$ 0–100, $T_{\text{дес.}}$ 25	$P_{\text{абс.}}$ 5,0	$t_{\text{дес.}}$ 13,6	20 циклов, стабильный	1,44	[159]

					после 5-го цикла		
$\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Ni}_5$	То же	$T_{\text{абс.}} 0-100,$ $T_{\text{дес.}} 25$	$P_{\text{абс.}} 5,0$	$t_{\text{дес.}} 1,8$	20 циклов, стабильный после 5-го цикла	1,40	[159]
$\text{La}_{0,59}\text{Ce}_{0,29}\text{Pr}_{0,03}$ $\text{Ni}_4\text{Co}_{0,45}\text{Mn}_{0,45}$ $\text{Al}_{0,3}$	Двойная прокатка	$T_{\text{абс.}} 60$	$P_{\text{абс.}} 1,0$ $P_{\text{дес.}} 0,06$	—	—	1,27	[160]
$\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,05}\text{Nd}_{0,04}$ $\text{Pr}_{0,01}\text{Ni}_{4,63}\text{Sn}_{0,35}$	Плавка	$T_{\text{абс.}} \text{ и } T_{\text{дес.}}$ 100, 25	$P_{\text{абс.}} 0,5-1,0$ $P_{\text{дес.}} 0,024$	$t_{\text{абс.}} \text{ и } t_{\text{дес.}}$ 6,6	—	0,95	[161]
$\text{Zr}(\text{Cr}_{0,8}\text{Mo}_{0,2})_2$	ИП	$T_{\text{абс.}} 120$	$P_{\text{абс.}} 3,0$	—	—	0,99	[162]
$\text{Ml}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Ni}_5$	ВЧП	$T_{\text{дес.}} 25$	$P_{\text{дес.}} 1,0$	$t_{\text{дес.}} 60$	100 циклов, бильный	1,10	[163]
$\text{LaNi}_{4,8}\text{Sn}_{0,2}$	ДП	$T_{\text{абс.}} \text{ и } T_{\text{дес.}}$ 80	$P_{\text{дес.}} 0,3-0,4$	—	100 циклов, стабильный	1,16	[164]
$\text{La}_{0,55}\text{Y}_{0,45}\text{Ni}_5$	ИП	$T_{\text{дес.}} 20$	$P_{\text{дес.}} 0,35$	—	5 циклов, стабильный	1,30	[165]
$\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,15}\text{Mn}_{1,6}$ $\text{Cr}_{0,2}\text{V}_{0,2}$	ВЧП	$T_{\text{дес.}} 25$	$P_{\text{дес.}} 1,0$	$t_{\text{дес.}} 60$	100 циклов, стабильный	1,30	[163]
$\text{MmNi}_{4,6}\text{Al}_{0,4}$	Плавка	$T_{\text{абс.}} \text{ и } T_{\text{дес.}}$ 25	$P_{\text{дес.}} 2,5$	$t_{\text{дес.}} 5$	11 циклов, стабильный после 9 циклов	1,30	[166]
$\text{MmNi}_{4,6}\text{Fe}_{0,4}$	Плавка	$T_{\text{абс.}} \text{ и } T_{\text{дес.}}$ 25	$P_{\text{дес.}} 3,5$	$t_{\text{абс.}} 15$	То же	1,44	[166]
$\text{Ml}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{Ni}_5$	ВПВС	$T_{\text{абс.}} 20$	$P_{\text{абс.}} 10$ $P_{\text{дес.}} 0,68$	—	—	1,45	[167]
80% (мас.) $\text{TiCr}_{1,1}$ $\text{V}_{0,9}$ –20% (мас.) LaNi_5	Плавка+ ВМ	$T_{\text{абс.}} \text{ и } T_{\text{дес.}}$ 30	$P_{\text{абс.}} 1,7$ $P_{\text{дес.}} 0,05$	—	—	1,50	[168]
$\text{Ti}_{0,97}\text{Zr}_{0,03}\text{Cr}_{1,6}$ $\text{Mn}_{0,4}$	ВПВС	$T_{\text{абс.}} 20$	$P_{\text{абс.}} 10$ $P_{\text{дес.}} 8,1$	—	—	1,55	[167]
$\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Ni}_{2,65}$ $\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,90}$	Плавка	$T_{\text{абс.}} \text{ и } T_{\text{дес.}}$ 30	$P_{\text{абс.}} 0,5$ $P_{\text{дес.}} 0,033$	—	—	1,56	[169]
$\text{Zr}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{Cr}_{1,5}$ $\text{Ni}_{0,5}$	ДП	$T_{\text{абс.}} 40$	$P_{\text{абс.}} 4,7$	—	—	1,75	[170]
$\text{Ti}_{1,1}\text{CrMn}$	ДП	$T_{\text{абс.}} \text{ и } T_{\text{дес.}}$ 23	$P_{\text{абс.}} 3,3$ $P_{\text{дес.}} 0,1$	$t_{\text{абс.}} 1$ $t_{\text{дес.}} 5$	1000 циклов, стабильный	1,80	[171]
FeTi	ВМ	$T_{\text{абс.}} 25$	$P_{\text{абс.}} 10$	—	—	1,92	[172]
$\text{V}-7,4\%$ $\text{Zr}-7,4\%$ $\text{Ti}-7,4\%$ Ni	ДП	$T_{\text{абс.}} 40$	$P_{\text{абс.}} 1,0$ $P_{\text{дес.}} 0,1$	—	—	2,0	[173]
$\text{V}_{0,375}\text{Ti}_{0,25}\text{Cr}_{0,30}$ $\text{Mn}_{0,075}$	ДП	$T_{\text{абс.}} \text{ и } T_{\text{дес.}}$ 30	$P_{\text{абс.}} 5,0$ $P_{\text{дес.}} 0,02$	—	—	2,20	[156]
$\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{38}\text{Ni}_{17}$	ВМ	$T_{\text{абс.}} 300,$	$P_{\text{абс.}} 8,0$	$t_{\text{абс.}} 1200$	—	2,23	[157]

		T _{дес.} 427					
Квазикристаллические порошки Ti–V–Cr	ДП	T _{абс.} и T _{дес.} 40	P _{абс.} 1,0	–	–	2,80	[174]
Ti–10Cr–18Mn–27V–5Fe	ПВСМП	T _{абс.} 60	P _{абс.} 3,0 P _{дес.} 0,1	t _{абс.} 8,3	–	3,01	[154]
Ti–10Cr–18Mn–32V	ПВСМП	T _{абс.} 60	P _{абс.} 3,0 P _{дес.} 0,1	t _{абс.} 8,3	–	3,36	[154]
TiCr _{1,1} V _{0,9}	Плавка+ВМ	T _{абс.} и T _{дес.} 30	P _{абс.} 1,7 P _{дес.} 0,05	–	–	3,50	[168]
Ti _{43,5} V ₄₉ Fe _{7,5}	ДП	T _{абс.} 20 T _{дес.} 300	P _{абс.} 10 P _{дес.} 1,0	t _{абс.} 20	50 циклов, стабильный	3,90	[175]
Ti–V–Cr–Mn	ПВСМП	T _{дес.} 247–472	P _{абс.} 3,0 P _{дес.} 0,003	–	–	3,98	[155]
La _{0,5} Ni _{1,5} Mg ₁₇	ГСВС	T _{абс.} 280–400	P _{абс.} 0,21–1,134	t _{абс.} 15	Нестабильный	4,03	[136]
La _{1,8} Ca _{0,2} Mg ₁₄ Ni ₁₃	ВМ	T _{абс.} и T _{дес.} 27–327	P _{абс.} 4,0 P _{дес.} 0,1	t _{абс.} 15 дес. 10	6 циклов, нестабильный	5,0	[176]

Принятые сокращения: МІ – обогащенный лантаном мишметалл; ИП – индукционная плавка; ВЧП – высокочастотная плавка; ДП - дуговая плавка; ПВС – высокочастотная плавка во взвешенном состоянии; ВМ – по изменению массы; ПВСМП – плавка во взвешенном состоянии в магнитном поле; ГСВС – гидрирование при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе.

активирует диссоциацию молекул H₂ и способствует диффузии атомов H в объем материала. Перспективным способом активации и ускорения процессов гидрирования–дегидрирования является механическая обработка магния или его гидроксида в высокоэнергетических шаровых мельницах. Этот процесс широко применяется к гидроксидам металлов, чтобы достичь хороших поверхностных свойств этих материалов [178]. Главными результатами воздействия шарового размола являются увеличение удельной поверхности, возникновение микроструктуры с уменьшенным размером зерна, формирование большого количества дефектов (на

Таблица 6. Свойства абсорбции/десорбции водорода некоторыми металлгидридами на основе магния и его сплавов

Материал	Метод	Температура (°С)	Давление (МПа)	Кинетика (мин)	Циклическая стабильность	Макс.% (мас.) H ₂	Литература
MgH ₂ –5% (мол.) Fe ₂ O ₃	ВМ	T _{абс.} 300	P _{абс.} 0,2–1,5	t _{абс.} 20	–	1,37	[180]
30% (мас.)Mg–MmNi _{5-x} (CoAlMn) _x	ВМ	T _{абс.} 15	P _{абс.} 0,6	t _{абс.} 83	–	2,30	[181]
Mg–5% (мас.)	ВМ	T _{абс.} и T _{дес.}	P _{абс.} 3,0	–	9 циклов,	2,70	[182]

FeTi _{1,2}		400	P _{дес.} 0,1		стабилен после 5-го цикла		
MgH ₂ -5% (мол.) V ₂ O ₅	BM	T _{абс.} 250	P _{абс.} 1,5	t _{абс.} 1,6	–	3,20	[180]
90Mg-10Al	BM	T _{абс.} и T _{дес.} 400	P _{абс.} 1,5 P _{дес.} 1,2	t _{абс.} 2,7– 19 t _{дес.} 0,5– 5,8	–	3,20	[183, 184]
Mg-50% (мас.) ZrFe _{1,4} Cr _{0,6}	BM	T _{абс.} 250– 350 T _{дес.} 300– 350	P _{абс.} 2,0 P _{дес.} 0,1	t _{абс.} 1 t _{дес.} 5	2 цикла, стабилен	3,40	[185]
Mg-10% (мас.) CeO ₂	BM	T _{абс.} и T _{дес.} 300	P _{абс.} 1,1 P _{дес.} 0,05	t _{абс.} 60 t _{дес.} 60	5 циклов, не стаби- лен	3,43	[186]
Mg-20% (мас.) Mm(La,Nd,Ce)	BM (табл.)	T _{абс.} 300 T _{дес.} 480	P _{абс.} 1,0 P _{дес.} 0,1	t _{абс.} 10 t _{дес.} 5	–	3,50	[187]
Mg-40% (мас.) ZrFe _{1,4} Cr _{0,6}	BM	T _{дес.} 270– 280	P _{дес.} 0,1	t _{дес.} 15	2 цикла, стабилен	3,60	[188]
La ₂ Mg ₁₇ -40% (мас.)LaNi ₅	BM	T _{абс.} и T _{дес.} 250–303	P _{абс.} и P _{дес.} 0,4–0,7	t _{абс.} 0,45 t _{дес.} 4	20 циклов, не стаби- лен	3,70	[189]
La _{0,5} Ni _{1,5} Mg ₁₇	ГСВС	T _{абс.} и T _{дес.} 280–400	P _{абс.} 0,221– 1,134 P _{дес.} 0,162– 1,548	t _{абс.} 15 t _{дес.} 5	Не стаби- лен	4,03	[190]
Mg-50% (мас.) LaNi ₅	BM	T _{дес.} 250– 300	P _{абс.} и P _{дес.} 1,0–1,5	t _{абс.} 3,33	То же	4,10	[191]
MgH ₂ -2LiNH ₂	BM	T _{абс.} и T _{дес.} 200	P _{абс.} 5,0 P _{дес.} 1,0	t _{дес.} 60	4 цикла, стабилен после 2-го	4,30	[192]
Mg ₂ CoH ₅	Сме- шива- ние	T _{абс.} 450– 550	P _{абс.} 1,7–2,5	–	1000 цик- лов, ста- билен	4,48	[193]
MgH ₂ -5% (мол.) Al ₂ O ₃	BM	T _{абс.} 300	P _{абс.} 1,5	t _{абс.} 67	–	4,49	[180]
1,1MgH ₂ - 2LiNH ₂	BM	T _{абс.} 200	P _{абс.} 3,0	t _{абс.} 30	9 циклов, стабилен	4,50	[194]
Mg-20% (мас.) TiO ₂	BM	T _{абс.} 350 T _{дес.} 330– 350	P _{абс.} 2,0 P _{дес.} 0,1	t _{абс.} 2 t _{дес.} 10	–	4,70	[195]
Mg-30% (мас.) MmNi _{4,6} Fe _{0,4}	BM(в среде гекса- на)	T _{дес.} 300– 350	P _{дес.} 0,2	t _{дес.} 30	–	5,0	[196]
MgH ₂ -5% (мас.)V	BM	T _{абс.} и T _{дес.} 300	P _{абс.} и P _{дес.} 0,1–0,3	t _{абс.} 2 t _{дес.} 10	2000 цик- лов, ста- билен	5,0	[197]
Mg-Fe-Mg ₂ FeH ₆	Сме- шива- ние	T _{абс.} 473– 552	P _{абс.} 7,7–8,5	t _{абс.} 90	600 цик- лов, ста- билен	5,0	[193]
MgH ₂ - Mg ₂ FeH ₆	То же	T _{абс.} и T _{дес.} 350–525	P _{абс.} и P _{дес.} 0,36–9,37	t _{абс.} 90– 1440	600 цик- лов, ста-	5,0	[198]

					билен		
MgH ₂ -5% (ат.)Ti	BM	T _{абс.} 200	P _{абс.} 1,0	t _{дес.} 3,33	–	5,0	[199]
Mg-30% (мас.) LaNi _{2,28}	BM	T _{абс.} 280	P _{абс.} 3,0	t _{абс.} 1,6	3 цикла, стабилен	5,40	[200]
MgH ₂ -5% (ат.)V	BM	T _{абс.} 200 T _{дес.} 300	P _{абс.} 1,0 P _{дес.} 0,015	t _{абс.} 1,66 t _{дес.} 3,33	–	5,50	[199]
Mg-10% (мас.) Fe ₂ O ₃	BM	T _{абс.} 320	P _{абс.} 1,2	t _{абс.} 60	3 цикла, стабилен	5,56	[201]
Mg-10% (мас.) Al ₂ O ₃	BM	T _{абс.} и T _{дес.} 300	P _{абс.} 1,1 P _{дес.} 0,05	t _{абс.} 60 t _{дес.} 60	5 циклов, не стаби- лен	5,66	[186]
Mg-10% (мас.) Cr ₂ O ₃	BM	T _{абс.} и T _{дес.} 300	P _{абс.} 1,1 P _{дес.} 0,05	t _{абс.} 60 t _{дес.} 60	5 циклов, не стаби- лен	5,87	[186]
Mg/MgH ₂ -5% (мас.) Ni	Мок- рый хим. метод	T _{абс.} 230– 370	P _{абс.} и P _{дес.} 0,4–0,14	t _{абс.} 90	800 цик- лов, ста- билен	6,0	[193]
MgH ₂ -0,2% (мол.)Cr ₂ O ₃	BM	T _{абс.} и T _{дес.} 300	P _{абс.} и P _{дес.} 0,1–0,2	t _{абс.} 6 t _{дес.} 10– 35	1000 цик- лов, ста- билен	6,40	[202]
MgH ₂ -2% (мол.) Ni	BM	T _{дес.} 150– 250	P _{дес.} 0,1	t _{дес.} 150	2 цикла, не стаби- лен	6,50	[203]
MgH ₂ -1% (мол.) Cr ₂ O ₃	BM	T _{абс.} и T _{дес.} 300	P _{абс.} 0,84 P _{дес.} вакуум	t _{абс.} 2 t _{дес.} 6	–	6,70	[204]
MgH ₂	BM	T _{абс.} 300 (МОЛОТЫЙ) T _{дес.} 350 (МОЛОТЫЙ)	P _{абс.} 0,3–1,0 P _{дес.} 0,015	t _{дес.} 12,5 (МОЛО- ТЫЙ) t _{дес.} 50 (НЕМОЛО- ТЫЙ)	–	7,0	[205]
3Mg(NH ₂) ₂ - 8LiH	BM	T _{дес.} 140– 190	P _{дес.} 0,1	–	–	7,0	[206]
Mg-0,5% (мас.) Nb ₂ O ₅	Сме- шива- ние	T _{абс.} и T _{дес.} 300	P _{абс.} 0,84 P _{дес.} вакуум	t _{абс.} 1 t _{дес.} 1,5	–	7,0	[207]
MgH ₂ -1% (ат.) Al	BM бензол или гексан)	T _{абс.} 180 T _{дес.} 335– 347	P _{абс.} 0,06	t _{абс.} 420	–	7,30	[208]
MgH ₂ -5% Ge	BM	T _{дес.} 50– 150	–	–	–	≤ 7,60	[208]

Принятые сокращения: Мм – мишметалл; ГСВС – гидрирование с помощью самораспространяющегося высокотемпературного синтеза; BM – по изменению массы; табл. – таблетирование.

поверхности и в объеме материала) и фазовых границ, пористая структура поверхности со многими активными центрами абсорбции–десорбции водорода, оставляя почти неизменной емкость по водороду. Микроструктурные дефекты действуют как центры нуклеации гидридной фазы, а увеличение площади границ — как пути облегченной диффузии водорода. Результатами этого являются

улучшение кинетики и активации поверхности гидрирования, уменьшение энергии активации, снижение температуры десорбции и более высокая скорость диффузии водорода в материале. Кинетику гидрирования (и термодинамические свойства) улучшают также шаровой размол в среде водорода или с добавлением катализатора [177, 188, 195, 200, 201, 210, 211]. Еще более эффективным представляется использование водорода как среды для механохимического синтеза гидридных материалов, когда на одной технологической стадии можно измельчать материал и нагревать его от механического трения, превращая механическую энергию в энергию химических связей [211].

Наиболее широкими возможностями для получения водородаккумулирующих материалов с хорошими характеристиками, необходимыми для практического использования материала-сорбента водорода, обладает механохимический метод, в частности, реактивного механического сплавления. По сравнению с традиционными способами получения материалов-сорбентов водорода этот метод имеет ряд преимуществ, которые позволяют при меньших энергозатратах и временных затратах и при более низких температурах синтезировать ряд метастабильных фаз с необычными физико-механическими свойствами (аморфные фазы и квазикристаллы, пересыщенные твердые растворы, нестехиометрические интерметаллиды и композиты с различной микроструктурой и составом и др.) [212]. В результате механохимического синтеза получают материал с большой поверхностью раздела фаз, достаточно разупорядоченная структура которого обуславливает высокую скорость гидрирования. Полученный таким способом материал, который имеет размер частичек в нанометровом диапазоне и чистую металлическую поверхность, как правило, не требует его активирования перед гидрированием. Несмотря на то, что эта поверхность может на воздухе быстро окисляться, активация таких материалов после их контакта с воздухом требует достаточно мягких условий. Данный метод позволяет вводить в материал и равномерно распределять в нем каталитически активные компоненты, создавать композиты с не взаимодействующих между собой компонентов и расширять круг используемых систем за счет смесей, которые не сплавляются традиционными способами, например, за счет смесей магния с переходными металлами и их оксидами, интерметаллидами, углеродом и др. Полученные механохимическим методом магниевые композиты, например, сохраняют главные достоинства гидрида магния и в то же время приобретают новые, важные для практического использования свойства [212, 213].

Этот метод позволяет не только получать новые материалы-адсорбенты водорода с особыми свойствами, но и способствовать решению ряда проблем, которые сдерживают практическое применение таких перспективных материалов, как гидриды магния и его сплавов. Одна из проблем, которая на сегодняшний день не решена до конца, связана с двумя известными и существенными недостатками гидрида магния и многих его сплавов — медленной кинетикой гидрирования-дегидрирования и высокой температурой диссоциации [214].

Для улучшения кинетик гидрирования-дегидрирования чаще всего используют способы, которые позволяют, в первую очередь, предупредить отрицательное влияние поверхностного слоя оксида/гидроксида на процессы диссоциативной хемосорбции и рекомбинации водорода и уменьшить размер зерна для сокращения

его диффузионных путей в твердой матрице. В основном используют процесс механического диспергирования в присутствии разного рода каталитических добавок (например, переходных 3d- и 4d- металлов или их оксидов, фторидов, графита и др.). Так, на примере сплавов Mg + % (мас.) Co, Mg + 5% (мас.) Nb, Mg + 5% (мас.) Ni, Mg + 5% (мас.) Fe, Mg + 5% (мас.) Ti, Mg + 5% (мас.) Ce показано, что при диспергировании в матрицу Mg частички добавленного металла-катализатора (в том числе металлов Co, Ti, Fe, Nb (которые не сплавляются с Mg) ускоряют стадию диссоциации водорода на металлической поверхности катализатора. Все эти сплавы имеют при гидрировании лучшие кинетические характеристики, по сравнению с чистым магнием, особенно при дегидрировании, сохраняя при этом достаточно высокую емкость по водороду (до 5% (мас.) [214]. Такой эффект улучшения кинетики гидрирования объясняется каталитическим действием добавки, поскольку ее количество слишком малое, чтобы образовать отдельную фазу или существенно изменить термодинамические свойства магния [210]. Среди катализаторов наиболее эффективно изменяют кинетику гидрирования-дегидрирования магния при механическом сплавлении не только 3d- и 4d- переходные металлы, но и их оксиды (TiO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , Nb_2O_5 , Mn_2O_3 , Fe_3O_4) [204, 205, 207]. В частности, наноккомпозит, который содержал только 0,2% (мол.) Nb_2O_5 , сорбировал 7% (мас.) водорода в течение 1 мин. при температуре 300 °C. Хотя механизм катализа до сих пор не выяснен, наиболее ощутимое влияние наблюдали для оксидов с переменной валентностью металлов. Поэтому каталитический эффект приписывали реакциям электронного обмена с молекулами водорода [204]. С другой стороны, недавно обнаружено [215], что такого улучшения кинетики сорбции можно достичь и при механическом размоле гидроксида магния даже с оксидами непереходных металлов (MgO , SiO_2 , Al_2O_3), что связывают с уменьшением размера частиц гидроксида магния в присутствии оксидных добавок из-за уменьшения их агломерации и холодной сварки, т.е. с чисто механическим эффектом.

В качестве добавки к магнию при его механоактивационной обработке с целью улучшения кинетики гидрирования/дегидрирования композитов Mg/C в последнее время используют разные аллотропные формы углерода — графит, сажу, активированный уголь, нановолокна, нанотрубки, фуллерены и др. Применение таких материалов приводит к уменьшению размеров кристаллитов магния и увеличению удельной поверхности получаемых порошков, что способствует ускорению процесса сорбции/десорбции и снижению температуры начала десорбции водорода. Одним из путей улучшения кинетики сорбции водорода является “мокрый” помол смесей Mg—C в присутствии органических растворителей (тетрагидрофурана и циклогексанона) [216]. Недавно обнаружено существенное повышение водородсорбционных характеристик механически размолотых сплавов Mg—C, синтезированных из MgH_2 и графита без органических растворителей [217, 218]. Такие композиты проявляли быструю кинетику сорбции-десорбции и более легкую активацию. Эффект повышения водородсорбционных характеристик таких композитов, очевидно, можно отнести к увеличению удельной поверхности материала и диссоциации H_2 на углероде, который контактирует с поверхностью MgH_2 или Mg. Недавно показано [219], что механический размол приводит к образованию большого количества разорванных углеродных связей в

графите, которые являются центрами для образования связей С–Н, что способствует диссоциации молекул H_2 .

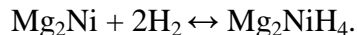
Технологически более целесообразным является прямой синтез гидрида магния или композитов на его основе размолом магния в среде водорода, который независимо от условий размола и выхода продукта всегда приводит к образованию нанокристаллического MgH_2 . Размер кристаллитов гидрида магния, как правило, находится в очень узком диапазоне 10–20 нм. Полученный таким способом гидрид характеризуется лучшими активационными характеристиками и намного большей кинетикой сорбции–десорбции, по сравнению с поликристаллическим, полученным традиционно. Как правило, наряду с основной гидридной фазой α - MgH_2 , продуктом механического синтеза является метастабильная – модификация, которая дестабилизирует α -фазу, снижая температуру десорбции водорода [220].

Среди известных методов получения гидрида магния наиболее перспективным, с точки зрения его возможностей в формировании в процессе синтеза необходимых свойств и характеристик сплава, считается метод реактивного механического сплавления. Объединение, например, этого метода с добавками 3 d- металлов позволяет получать водородосорбирующий материал с улучшенной кинетикой гидрирования–дегидрирования [221] и пониженной термической стабильностью [222]. Исследованиями сплавов систем $Mg-Ti-H$, $Mg-Mn-H$, $Mg-Fe-H$, $Mg-Ni-H$, $Mg-Mn-Ni-H$ [214, 222] показано, что реактивное механическое сплавление является тем способом одностадийного получения гидридной фазы β – MgH_2 , который позволяет достичь объединения сниженной температуры ее разложения, быстрой кинетики сорбции–десорбции водорода и достаточно высокой емкости по водороду сплава. Добиться такого сочетания свойств, необходимых для практического использования MgH_2 , удастся благодаря тому, что этот метод получения MgH_2 , в отличие от других методов, позволяет одновременно с процессом гидрирования осуществлять процессы диспергирования и механического легирования, с помощью которых можно влиять не только на термическую стабильность, но и путем изменения объемных свойств на термодинамическую стабильность и температуру разложения гидридной фазы. Кроме того, этот метод позволяет получать гидрид с необходимыми химическим составом и состоянием поверхности, от которых могут существенно зависеть водородосорбционные, термодинамические и электронные свойства гидридной фазы β - MgH_2 композита, который получают [214].

Улучшения некоторых параметров абсорбции–десорбции водорода (как правило активационных и кинетических) наблюдались для интерметаллидов с высоким содержанием магния и для многофазных сплавов, содержащих мелкодисперсные зерна магния и сложные фазы как гидридообразующие катализаторы. Однако емкость по водороду таких материалов ниже, чем для чистого MgH_2 .

Как многообещающий материал для хранения водорода, привлекает внимание комплексный гидрид Mg_2NiH_4 из-за относительно высокой его емкости по водороду, низкой стоимости, легкого веса и низкой токсичности [223] и его необычных структурных характеристик и связи [224, 225]. Этот гидрид образуется

при взаимодействии Mg_2Ni с водородом при $325\text{ }^\circ\text{C}$ и $P_{H_2} \approx 2\text{ МПа}$ и имеет емкость по водороду 3,7% (мас.):



Температура дегидрирования этого гидрида составляет $250\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ при давлении $0,2\text{--}0,3\text{ МПа}$. Высокая емкость по водороду — 4 атома Н на Mg_2Ni , связанная с небольшой удельной массой сплава, является наиболее важным преимуществом Mg_2Ni среди других гидридов магния [172]. Сплав Mg_2Ni , размолотый в шаровой мельнице, в отличие от поликристаллического материала, реагирует с водородом даже при комнатной температуре благодаря образованию наноструктуры при размоле и не требует активации. Для композитов $Mg + Mg_2Ni$ требуется активация, но один раз активированные они более быстро абсорбируют водород, чем Mg_2Ni , при температуре $150\text{ }^\circ\text{C}$ под давлением $1,2\text{ МПа}$, достигая емкости по водороду 4,2% (мас.) [191].

Свойства сорбции–десорбции водорода некоторыми сплавами на основе $Mg\text{—}Ni$ приведены в табл. 7.

Хотя проведены обширные исследования по улучшению гидрирования магния и сплавов на его основе, но до сих пор не найден ни один гидрид, который имел бы низкую энтальпию образования и высокую массовую емкость по водороду и был пригоден для бортового хранения водорода.

КОМПЛЕКСНЫЕ ГИДРИДЫ

Новый класс материалов для хранения водорода представляют легковесные комплексные гидриды элементов I, II, и III групп (например, Li, Mg, B, Al), которые известны как “одноразовые” системы для хранения H_2 , что означает, что водород из них выделяется при контакте с водой. Они особенно интересны из-за их легкой массы и числа атомов водорода на атом металла, которое во многих случаях равно 2. Главное отличие комплексных гидридов от металлических гидридов состоит в переходе при абсорбции водорода к ионному или ковалентному соединению. Этот класс соединений имеет самую высокую объемную плотность — 150 кг/м^3 (в Mg_2FeH_6 и $Al(BH_4)_3$) и самую высокую массовую плотность по водороду при комнатной температуре (например, 18,4 %(мас.) для $LiBH_4$), известную на сегодняшний день.

Таблица 7. Свойства абсорбции/десорбции водорода некоторыми гидридами на основе $Mg\text{—}Ni$

Материал	Метод	Температура ($^\circ\text{C}$)	Давление (МПа)	Кинетика (мин.)	Циклическая стабильность	Макс. % (мас.) H_2	Литература
$Mg_2Ni\text{--}1\%$ (мас.)Pd	BM	$T_{\text{абс.}} 200$	$P_{\text{абс.}} 1,5$	$t_{\text{абс.}} 27$	4 цикла, стабилен	2,50	[210]
Mg_2Ni	BM	$T_{\text{абс.}} 300$	$P_{\text{абс.}} 2,9$	—	5 циклов, не стабилен	3,20	[226]
Mg_2Ni	BM	$T_{\text{абс.}} 300$	$P_{\text{абс.}} 1,16$	$t_{\text{абс.}} 10$	4 цикла, стабилен	3,50	[210]
Mg_2Ni	BM	$T_{\text{абс.}} \text{ и } T_{\text{дес.}} 280$	$P_{\text{дес.}} 0,1\text{--}0,2$	—	—	3,53	[227]
$Mg\text{--}Mg_2Ni$	BM	$T_{\text{абс.}} 300$	$P_{\text{абс.}} 1,2$	$t_{\text{абс.}} 83$	2 цикла, не стабилен	3,60	[191]

Mg ₂ Ni	BM	T _{абс.} и T _{дес.} 280–330	P _{абс.} 0,1 – 1,5 P _{дес.} 0,1 – 0,2	t _{абс.} 1 t _{дес.} 1	–	4,10	[228]
70%(мас.)Mg– 30% (мас.)LaLi ₅	BM	T _{абс.} и T _{дес.} 350	P _{абс.} 1,0 P _{дес.} 0,15	t _{абс.} 30 t _{дес.} 10	10 циклов, стабилен	4,66	[229]
65%(мас.)MgH ₂ – 35%(мас.)Mg ₂ NiH	BM	T _{дес.} 220 – 240	P _{дес.} 0,05	t _{абс.} 10	20 циклов, стабилен	5,00	[210]

Принятое сокращение: BM – по изменению массы.

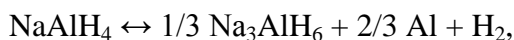
Среди комплексных гидридов, как потенциальных материалов для хранения водорода, повышенный интерес вызывают аланаты [AlH₄]⁻, амиды [NH₂]⁻ и борогидриды [BH₄]⁻ из-за их высоких емкостей по водороду.

АЛАНАТЫ НАТРИЯ

Аланаты натрия — комплексные гидриды натрия и алюминия NaAlH₄ и Na₃AlH₆, из которых NaAlH₄ может рассматриваться как потенциальный кандидат для бортового хранения водорода из-за теоретической обратимой емкости по водороду 5,6% (мас.), низкой стоимости и его наличия в больших количествах.

Сам по себе NaAlH₄ (7,4% (мас.) H₂) является необратимым материалом для хранения водорода со слабой кинетикой. Однако при использовании подходящих катализаторов (переходные или РЗМ металлы) процесс гидрирования/дегидрирования становится обратимым с обратимой емкостью по водороду 5,5% (мас.). Для улучшения обратимости и кинетики процесса чаще всего используют соединения титана. При допировании NaAlH₄ титаном количество выделяемого водорода намного больше, чем для недопированного [234]. Соединения титана улучшают и процесс гидрирования/дегидрирования, и циклическую стабильность аланатов натрия, что позволяет предположить, что при гидрировании роль играет перенос в материале.

Теоретически NaAlH₄ и Na₃AlH₆ содержат относительно большое количество водорода — соответственно 7,4 и 5,9% (мас.), однако его выделение не протекает по одноступенчатой реакции. Комплексные гидриды, в отличие от гидридов интерметаллидов, выделяют водород через ряд реакций, как показано ниже для разложения NaAlH₄:



NaAlH₄ вначале разлагается с выделением молекулярного H₂ и образованием промежуточного соединения Na₃AlH₆ и металлического Al. Эта промежуточная фаза затем разлагается на NaH с образованием дополнительного количества Al и выделением водорода. Обратимость этих двух реакций является решающим фактором для практических применений этих соединений.

Стехиометрически на первой стадии реакции выделяется 3,7%, на второй — 1,9% (мас.) H₂ при теоретическом выходе реакции 5,6% (мас.) обратимо накопленного водорода. Процесс характеризуется слабой кинетикой и обратимостью только при строгих условиях [230]. Рабочие температуры находятся между 185 и 230 °C для первой реакции и при 260 °C для второй. Разложение NaH

протекает при слишком высокой температуре (425 °С), что делает его непригодным для практических систем запасаения водорода.

Свойства абсорбции/десорбции аланатов натрия приведены в табл. 8.

Таблица 8. Свойства абсорбции/десорбции аланатов натрия

Материал	Метод	Температура (°С)	Давление (МПа)	Кинетика (мин)	Циклическая стабильность	Макс.% (мас.) H ₂	Литература
Al ₃ AlH ₆	МХС	T _{дес.} 200	P _{дес.} 0,1	t _{дес.} 150	–	2,50	[231]
Na ₂ LiAlH ₆	ВМ	T _{абс.} 211	P _{абс.} 4,5	t _{абс.} 100	–	2,50	[232]
NaAlH ₄ - 2%(мол.) Ti(Obu ⁿ) ₄ ^{*)} – 2 % (мол.) Zr(OPr ⁱ) ₄ ^{**)}	ВМ	T _{абс.} и T _{дес.} 125 - 165	P _{абс.} и P _{дес.} 10,1– 20,2	t _{абс.} 60 t _{дес.} 180	5 циклов, не стабилен	3,00	[233]
NaAlH ₄ – 4% (мол.)Ti	ВМ	T _{абс.} 120 T _{дес.} 150	P _{абс.} 12,0 P _{дес.} 0,1	t _{абс.} 60 t _{дес.} 600	8 циклов, не стабилен	3,30	[234]
NaAlH ₄ – 2% (мол.)Ti	ВМ	T _{абс.} 25– 193 T _{дес.} 25– 160	P _{абс.} 2–12 P _{дес.} 0,1	t _{абс.} 300– 720 t _{дес.} 40	–	3,80	[235]
NaAlH ₄ – 2% (мол.)Ti(Obu ⁿ) ₄ ^{*)}	Смешивание	T _{абс.} 120– 135 T _{дес.} 160 – 180	P _{абс.} и P _{дес.} 13 – 15	t _{абс.} 330 t _{дес.} 90	33 цикла, не стабилен	4,00	[236]
NaAlH ₄ – 2% (мол.)Ti(Obu ⁿ) ₄	То же	T _{абс.} 104	P _{абс.} 8,8	t _{абс.} 1020	3 цикла, стабилен после 2-го	4,00	[237]
NaAlH ₄ – 2% (мол.)Zr(OPr ⁱ) ₄ ^{**)}	То же	T _{дес.} 200	P _{дес.} 0,1	–	3 цикла, стабилен после 2-го	4,00	[238]
NaAlH ₄ – 2% (мол.)TiCl ₃	ВМ	T _{дес.} 100 – 125	P _{дес.} 8,3– 9,1	t _{дес.} 20	5 циклов, не стабилен	4,00	[233]
NaAlH ₄	МХС	T _{абс.} и T _{дес.} 80–180	P _{абс.} и P _{дес.} 7,6– 9,1	t _{абс.} 120– 300 t _{дес.} 300	2 цикла, не стабилен	5,00	[239]
NaAlH ₄ – 2% (мол.)Ti(Obu ⁿ) ₄ ^{*)} С	Смешивание	T _{дес.} 200	P _{дес.} 0,1	–	Не стабилен	5,00	[240]
NaAl ₄ – 2% (мол.)TiN	ВМ	T _{абс.} 104– 170	P _{абс.} 11,5– 14,0	t _{дес.} 30– 1200	25 циклов, стабилен после 17-го	5,00	[241]

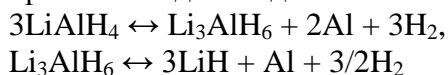
Условные обозначения: ^{*)} – металлоалкоголят Ti; ^{**)} – металлоалкоголят Zr; МХС – механохимический синтез; ВМ – по изменению массы

Как видно из табл. 8, использование в качестве катализаторов металлоалкоголятов Ti и Zr повышает гидрирование аланата натрия, но при этом загрязняется выделяющийся водород. Кроме того, катализатором повреждается поверхность аланата, что вызывает уменьшение циклической стабильности [233]. Более предпочтительным является легирование TiCl₃, при этом увеличиваются скорости и гидрирования, и дегидрирования аланатов [242].

Хотя добавка титана оказывает положительное влияние как катализатор, но для увеличения кинетики этого зачастую недостаточно. В некоторых случаях десорбция водорода завершается только через 4200 мин. [237]. Для повышения кинетики абсорбции/десорбции рекомендуют высокоэнергетический шаровой размол, оказывающий влияние на микроструктурные характеристики NaAlH_4 в присутствии катализатора, а также добавки углерода в процессе размола [239, 243]. Механически легированный Na_3AlH_6 имеет более высокую кинетику, чем полученный при разложении NaAlH_4 , поэтому для получения Na_3AlH_6 рекомендуется метод механо-химического синтеза, который включает высокоэнергетический размол соответствующих реагентов [231].

АЛАНАТЫ ЛИТИЯ И КАЛИЯ

Теоретически аланаты лития очень привлекательны как материалы для хранения водорода из-за высокого его содержания в них (10,5 и 11,2% (мас.) для LiAlH_4 и Li_3AlH_6 , соответственно). К сожалению, LiAlH_4 имеет очень высокое равновесное давление водорода даже при комнатной температуре, что делает его нестабильным и легко разлагающимся, поэтому он не может быть повторно гидрирован [231]. Разложение LiAlH_4 протекает в две стадии:



При температурах от 160 до 200 °С на первой стадии (разложение LiAlH_4) выделяется 5,3% (мас.), на второй — 2,65% (мас.) H_2 (разложение Li_3AlH_6). После завершения реакции 2,65% (мас.) H_2 от общего его содержания в LiAlH_4 остается в форме LiH , который разлагается с выделением водорода только при температурах выше 680 °С [231]. Поэтому коммерциализации соединений на основе лития для хранения водорода препятствуют слабая кинетика и высокие температуры абсорбции и десорбции.

Водородосорбционные свойства некоторых соединений на основе лития приведены в табл. 9.

Таблица 9. Свойства абсорбции/десорбции гидридов на основе лития

Материал	Метод	Температура (°С)	Давление (МПа)	Кинетика (мин.)	Циклическая стабильность	Макс. % (мас.) H_2	Литература
LaNi_3BH_3	Дуговая плавка	$T_{\text{абс.}}$ 25	$P_{\text{абс.}}$ 0,4	$t_{\text{абс.}}$ 30	2 цикла, не стабилен	0,84	[244]
LiNH	Смешивание	$T_{\text{абс.}}$ и $T_{\text{дес.}}$ 200/230	$P_{\text{абс.}}$ 0,7 $P_{\text{дес.}}$ 0,1	$t_{\text{абс.}}$ 10 $t_{\text{дес.}}$ 300	15 циклов, не стабилен	3,10	[245]
$\text{LiNH}_2\text{-LiH-1\% (мол.) TiCl}_3$	ВМ	$T_{\text{абс.}}$ 180 $T_{\text{дес.}}$ 150–250	$P_{\text{абс.}}$ 3,0	$t_{\text{абс.}}$ 30	3 цикла, не стабилен	5,00	[246]
$\text{Li}_2\text{O-Li}_3\text{N}$	Парц. окисление	$T_{\text{абс.}}$ 180	$P_{\text{абс.}}$ 0,7	$t_{\text{абс.}}$ 3	6 циклов, стабилен	5,20	[247]
$\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$	Смешивание	$T_{\text{абс.}}$ и $T_{\text{дес.}}$ 180	$P_{\text{абс.}}$ 9 $P_{\text{дес.}}$ 0,1	$t_{\text{абс.}}$ 60 $t_{\text{дес.}}$ 60	–	5,50	[248]
Li_3N	То же	$T_{\text{абс.}}$ 50 $T_{\text{дес.}}$ 240–270	$P_{\text{абс.}}$ 0,05 $P_{\text{дес.}}$ 0,1	$t_{\text{абс.}}$ 20	–	6,00	[249]

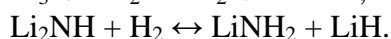
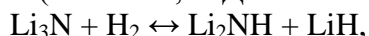
Li ₂ NH	- " -	T _{абс.} и T _{дес.} 255–285	P _{абс.} 1,0 P _{дес.} 0,15	–	–	6,50	[250]
Li ₃ BN ₂ H ₈	BM	T _{дес.} 250– 364	P _{дес.} 0,1	t _{дес.} 228	–	10,0	[251]
LiBH ₄ – 1/2MgH ₂ –2% (мол.)TiCl ₃	BM	T _{абс.} и T _{дес.} 315–450	P _{абс.} 0,45– 1,9 P _{дес.} 0,2– 0,3	t _{абс.} 240 t _{дес.} 240	3 цикла, не стабилен	10,0	[252]

Условные обозначения: BM – по изменению массы

Обратимая емкость по водороду для KAИH₄ найдена равной 3,5% (мас.) в области температур 250–330 °С под давлением H₂ 1,0 МПа. Обратимая реакция продолжается без добавки катализатора и отличается от реакций для NaAlH₄ и LiAlH₄ [253].

НИТРИДЫ ЛИТИЯ

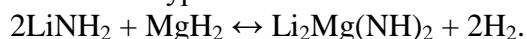
В последние годы активно изучаются системы для хранения водорода на основе амида и имида лития [249, 250]. Известно, что взаимодействие Li₃N с водородом может быть обратимым ($\Delta H = -96,3$ кДж/моль H₂) и протекает в две стадии:



На первой стадии Li₃N абсорбирует 5,74% (мас.) H₂, на второй стадии — 11,5% (мас.) [250]. Но поскольку давление водорода на первой стадии реакции очень низкое (около 0,001 МПа при 225 °С), то практическое значение имеет только вторая стадия реакции — взаимодействие Li₂NH с водородом, по которой обратимо можно абсорбировать/десорбировать 6,5% (мас.) H₂. Выделение водорода протекает в температурном интервале 180–400 °С, причем в отсутствие катализаторов возможен побочный процесс разложения амида LiNH₂ с выделением аммиака. Добавка небольших количеств катализаторов (1% (мол.) Fe, Ni, Co, TiCl₃) подавляет побочную реакцию и улучшает кинетику процесса.

Чистый амид лития (LiNH₂) разлагается на имид (Li₂NH) и аммиак выше 300 °С, в то время как LiH выделяет только водород при температурах выше 500 °С [254]. Если смешать амид и гидрид лития, то водород начинает обратимо выделяться при 200 °С, что делает возможным применение этого материала для хранения H₂. Но для использования в транспортных средствах эта система должна быть дестабилизирована, чтобы удовлетворять требуемым для хранения H₂ температуре и давлению.

Частичная замена лития магнием в системе LiNH₂—LiH улучшает сорбционные характеристики, поскольку MgH₂ менее стабилен, чем LiH. В этом случае реакцию дегидрирования можно описать уравнением:



Обратимая емкость по водороду в этой системе составляет 4,5% (мас.) при 200 °С и давлении водорода 3,2 МПа. Этот материал представляется очень перспективным для бортового хранения водорода для ТЭ в транспортных средствах [255].

БОРОГИДРИДЫ МЕТАЛЛОВ

Как потенциальная среда для хранения водорода рассматриваются и борогидриды металлов $Me(BH_4)_n$ (n — валентность металла Me , поскольку они имеют высокие гравиметрические емкости по водороду (табл. 10).

Таблица 10. Свойства запасаания водорода борогидридами металлов [256]

Гидрируемая форма	Дегидрированная форма	Емкость по H_2 , % (мас.)	Емкость по H_2 , г H_2 /л	$-\Delta H$, кДж/моль H_2	$T(^{\circ}C)$ разложения, расчет	$T(^{\circ}C)$ разложения, практич.
$LiBH_4$	$LiH+B$	13,9	93	75	402	470
$2LiBH_4+MgH_2$	$2LiH+MgB_2$	11,4	—	46	225	315
$2LiBH_4+Al$	$2LiH+AlB_2$	8,6	—	—	188	—
$NaBH_4$	$NaH+B$	7,9	85,5	90	609	595
$2NaBH_4+MgH_2$	$2NaH+MgB_2$	7,8	—	62	351	—
$Be(BH_4)_2$	$Be+2B$	20,8	126	27	—	123
$Mg(BH_4)_2$	$Mg+2B$	14,9	113	40	—	323
$Ca(BH_4)_2$	$\frac{2}{3}CaH_2+\frac{1}{3}CaB_6$	9,7	108	75,5	—	360
$Ca(BH_4)_2+MgH_2$	CaH_2+MgB_2	8,3	—	—	159	—
$Zn(BH_4)_2$	$Zn+2B$	8,5	—	—	—	85
$Al(BH_4)_3$	$Al+3B(?)$	16,9	121	6	—	150
$Sc(BH_4)_3$	$ScB_2+B(?)$	13,5	—	—	—	260
$Ti(BH_4)_3$	$TiB_2+B(?)$	13,1	—	—	—	25
$Zr(BH_4)_3$	$ZrB_2+B(?)$	10,7	108	—	—	250

Изучение $Me(BH_4)_n$, как материалов для хранения водорода, началось с $LiBH_4$, который содержит 18,4% (мас.) H_2 . Однако десорбция водорода из $LiBH_4$ протекает только при высоких температурах: при 100–200 °C выделяется примерно 0,3% (мас.) H_2 , что составляет около 1,5% от общего его содержания в соединении. Значительная десорбция начинается при 400 °C и достигает максимума при температуре ~ 500 °C. Общее количество десорбированного водорода вплоть до температуры 600 °C составляет 9% (мас.), что соответствует половине его содержания в исходном материале. Конечный продукт имеет номинальный состав “ $LiBH_2$ ”. Соединение $LiBH_2$ взято в кавычки, поскольку такое соединение пока не выделено, однако десорбция 9% (мас.) указывает именно на такой состав [257].

В присутствии катализатора (порошок SiO_2 , смешанный с $LiBH_4$ в отношении 1:3 (по массе)), десорбция начинается при более низких температурах и 9% (мас.) H_2 выделяется при температурах ниже 400 °C. Максимальное количество десорбированного водорода составляет 13,9% (мас.) (3 молекулы H на $LiBH_4$). В разложившемся продукте остается 4,5% (мас.) H_2 в форме LiH , который устойчив до 900 °C [258].

$LiBH_4$ может обратимо запастись 8–10% (мас.) H_2 при температурах 315–400 °C и при добавке MgH_2 , содержащего 2–3% (мол.) $TiCl_3$. Кроме того, что образующийся при взаимодействии $LiBH_4$ с MgH_2 борид MgB_2 стабилизирует реакцию дегидрирования, он также дестабилизирует $LiBH_4$, что, вероятно, приводит к уменьшению энтальпии десорбции на 10–15 кДж/моль H_2 и температуры десорбции на 150–200 °C [252].

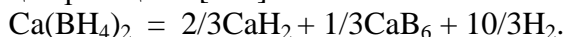
Температура десорбции снижается также при смешивании $LiBH_4$ с $NiNH_2$ (на 150 K, по сравнению с чистым $LiBH_4$). Теоретически десорбция водорода из такой системы составляет 11,9% (мас.), на практике — 7,9–9,5% (мас.). Поэтому смеси

гидридов могут играть важную роль в разработке перспективных систем хранения водорода, в частности, на борту транспортных средств [259].

Дегидрирование LiBH_4 является обратимым процессом, поскольку конечные продукты LiH и B абсорбируют водород при $600\text{ }^\circ\text{C}$ под давлением H_2 35 МПа в течение 12 ч или при $723\text{ }^\circ\text{C}$ под давлением H_2 15 МПа за более чем 10 ч с образованием LiBH_4 . Высокая температура (выше $600\text{ }^\circ\text{C}$), вероятно, обусловлена слабой кинетикой повторного гидрирования [260].

Борогидрид $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ выделяет около 14,9% (мас.) H_2 при нагревании до температуры $\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$. Дегидрирование протекает через множество стадий с образованием промежуточных продуктов. Одним из таких продуктов, теоретически предсказанных и подтвержденных экспериментально, является $\text{MgB}_{12}\text{H}_{12}$ [261–264], как и в случае LiBH_4 . Повторное гидрирование $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ протекает при температуре $270\text{ }^\circ\text{C}$ под давлением водорода 40 МПа за 48 ч. При этом примерно 6,1% (мас.) H_2 повторно абсорбируется за счет образования $\text{MgB}_{12}\text{H}_{12}$ [263], поскольку образование $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ требует более высоких температур и давлений.

Теоретически предсказано, что $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ может выделять 9,6% (мас.) H_2 в соответствии со следующей реакцией [265]:



На практике выделяется $\sim 9\%$ (мас.) H_2 при нагревании $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ до $530\text{ }^\circ\text{C}$, что хорошо согласуется с теоретическими расчетами [266]. Но вследствие образования при разложении устойчивого промежуточного $\text{CaB}_{12}\text{H}_{12}$ этот борогидрид имеет ограниченную применимость как материал для обратимого хранения водорода на борту транспортных средств вследствие образования устойчивого промежуточного соединения $\text{CaB}_{12}\text{H}_{12}$ [267].

$\text{Y}(\text{BH}_4)_3$ выделяет $\sim 7,8\%$ (мас.) водорода при нагревании до температуры $500\text{ }^\circ\text{C}$ [268–270]. Это значение почти равно теоретическому значению для дегидрирования (7,5% (мас.)) в соответствии с предполагаемой реакцией [269]:



Реакция эта многоступенчатая и при повторном дегидрировании при $300\text{ }^\circ\text{C}$ под давлением 35 МПа в течение 24 ч выделялось 1,1–1,3% (мас.) H_2 [268]. Многоступенчатый процесс дегидрирования наблюдался также для $\text{Ce}(\text{BH}_4)_3$ [271].

Известны также и другие борогидриды $\text{Me}(\text{BH}_4)_n$ (например, $\text{Me} = \text{Zn}, \text{Al}, \text{Ti}, \text{Mn}$ и Zr), однако реакции их дегидрирования необратимы из-за низких температур их плавления и выделения вместе с водородом диборана [260].

Хотя борогидриды металлов $\text{Me}(\text{BH}_4)_n$ с очень высоким содержанием водорода в них рассматриваются как потенциальные кандидаты для бортового хранения водорода, однако многоступенчатое течение реакции дегидрирования и образование таких соединений как $\text{Me}(\text{B}_{12}\text{H}_{12})_{n/2}$ в результате высоких температур и слабой кинетики препятствуют практическому их применению. Подавление образования $\text{Me}(\text{B}_{12}\text{H}_{12})_{n/2}$ можно достичь комбинированием $\text{Me}(\text{BH}_4)_n$ с другими гидридами, металлами и т.п. При таком подходе не только снижается энтальпия, которая уменьшает температуру дегидрирования, но также кинетически ускоряется реакция дегидрирования. Из-за этих дестабилизационных эффектов в настоящее время разработано большое количество комбинаций материалов. Свойства сорбции/десорбции некоторых таких комбинированных систем приведены в табл. 11.

Другой подход для снижения энтальпии дегидрирования — дестабилизация соединений $\text{Me}(\text{BH}_4)_n$ путем производства многокатионных борогидридов $\text{MeMe}'(\text{BH}_4)_n$, в которых Me и Me' имеют различные электроотрицательности [272]. Большинство $\text{MeMe}'(\text{BH}_4)_n$ имеют умеренную стабильность, находящуюся между стабильностями $\text{Me}(\text{BH}_4)_n$ и $\text{Me}'(\text{BH}_4)_n$. Соответствующее комбинирование катионов может быть эффективным методом для регулирования термодинамической стабильности борогидридов металлов, подобного методу традиционного легирования сплавов-накопителей водорода. Свойства гидрирования/дегидрирования недавно синтезированных $\text{MeMe}'(\text{BH}_4)_n$ приведены в табл. 12.

Реакции дегидрирования/повторного гидрирования $\text{Me}(\text{BH}_4)_n$ сопровождаются диффузией составляющих их элементов — Me , B , H . Относительно высокие температуры процесса увеличивают расстояния диффузии и размер кристаллов Me и B и, таким образом, ухудшают свойства запасаания водорода. Следовательно, получение и сохранение наноразмерного состояния борогидридов является эффективным путем преодоления этих препятствий.

Таблица 11. Свойства гидрирования/дегидрирования некоторых комбинированных систем $\text{Me}(\text{BH}_4)_n$ с гидридами металлов, комплексными гидридами, металлами и др. [260]

Реакция	Водород, % (мас.)			Условия: T(°C) (давление (МПа))		ΔH^* дегидр., кДж/моль H_2
	Иде-ально	1-е де-гидри-ров.	Пов-торное гидри-ров.	1-е де-гидриро-вание	Повтор-ное гидри-ров.	
$\text{LiBH}_4 + \frac{1}{2}\text{MgB}_2 = \text{LiH} + \frac{1}{2}\text{MgB}_2 + 2\text{H}_2$	11,5	8,0-10,6	8,0-10,0	270-450	230-450 (10)	T 50,4-66,8 E 40,5
$\text{LiBH}_4 + 2\text{LiNH}_2 = \text{Li}_3\text{BN}_2 + 4\text{H}_2$	11,9	7,8-12,0	0,1	349-400	300(5)	E 23,0
$\text{LiBH}_4 + \frac{1}{2}\text{Al} = \text{LiH} + \frac{1}{2}\text{AlB}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2$	8,6	6,8-7,2	5,0-7,6	280-550	300-500 (10-15,5)	T 18,8-57,9
$\text{LiBH}_4 + \frac{1}{2}\text{LiAlH}_4 = \frac{3}{2}\text{LiH} + \frac{1}{2}\text{AlB}_2 + \frac{9}{4}\text{H}_2$	11,1	6-10	4,8-5,1	54-500	350-600 (4-7)	–
$\text{LiBH}_4 + \frac{1}{2}\text{Mg} = \text{LiH} + \frac{1}{2}\text{MgB}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2$	8,9	5,6	–	375-500	–	T 46,4
$\text{LiBH}_4 + \frac{1}{6}\text{CaH}_2 = \text{LiH} + \frac{1}{6}\text{CaB}_6 + \frac{10}{6}\text{H}_2$	11,7	5,1-11,1	9,0-11,1	150-500	400(10)	T 45,4-66,5
$\text{LiBH}_4 + \frac{1}{2}\text{ScH}_2 = \text{LiH} + \frac{1}{2}\text{ScB}_2 + 2\text{H}_2$	8,9	4,5	–	280-450	–	T 34,1
$\text{LiBH}_4 + \frac{1}{6}\text{CeH}_2 = \text{LiH} + \frac{1}{6}\text{CeB}_6 + \frac{10}{6}\text{H}_2$	7,4	6,1-6,2	6,0	170-450	350(10)	T 44,1
$\text{LiBH}_4 + \frac{1}{4}\text{YH}_3 = \text{LiH} + \frac{1}{4}\text{YB}_4 + \frac{13}{8}\text{H}_2$	8,4	7,2	–	350	–	–
$\text{LiBH}_4 + \frac{1}{4}\text{MgH}_2 + \frac{1}{4}\text{Al} = \text{LiH} + \frac{1}{4}\text{MgAlB}_4 + \frac{7}{4}\text{H}_2$	10,0	9,4	6,0	260-400	400(4)	E 57
$\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 + \text{MgH}_2 + \frac{1}{4}\text{Al} = \text{LiH} + \frac{1}{4}\text{MgAlB}_4 + \frac{7}{4}\text{H}_2$	8,4	7,1	–	350-450	–	T 47
$\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 + \text{MgH}_2 = \frac{2}{3}\text{CaH}_2 + \frac{1}{3}\text{CaB}_6 + \text{Mg} + \frac{13}{3}\text{H}_2$	9,1	8,1	5,5	320-500	350(9)	T 45
$\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 + \text{LiNH}_2 = \text{Li-Mg} + \text{BN} + 5\text{H}_2$	13,1	11,4	–	160-600	–	–
$\text{NaBH}_4 + \frac{1}{2}\text{MgH}_2 = \text{Na} + \frac{1}{2}\text{MgB}_2 + \frac{5}{2}\text{H}_2$	9,9	9,0	6,0	57-450	450(5)	T 62
$\text{NaBH}_4 + 2\text{NaNH}_2 = \text{Na}_3\text{BN}_2 + 4\text{H}_2^{**})$	7,0	-	-	227-300	–	–
$x\text{LiBH}_4 + y(\text{LiNH}_2)_2 + z\text{MgH}_2 = \text{Li}_3\text{BN}_2 + \text{Mg}_3\text{N}_2 + \text{LiH} + \text{H}_2$ x:y:z=2:1:1	13,0	8,5	2,9	140-470		

2:0,5:1	13,6	8,6	3,7	140-470	180	—
2:1:2	11,8	6,6	3,1	155-470	(15)	
1:1:1	11,3	5,6	2,7	155-470		
3:1:1,5	13,4	9,1	—	140-470		

Примечания: *Т и Е представляют теоретические и экспериментальные значения энтальпии ΔH , соответственно; ** означает, что в процессе разложения выделяется аммиак.

Таблица 12. Свойства хранения водорода в биметаллических борогидридах $MeMe(BH_4)_n$

Борогидрид	Водород, % (мас.)			Условия: Т (°С) (давление, МПа)		Литература
	Идеально	Первое дегидрирование	Повторное гидридов.	Первое дегидрирование	Повторное гидридов.	
ZrLi(BH ₄) ₅	11,7	—	—	322–600	—	[272]
ZrLi ₂ (BH ₄) ₆	12,5	—	—	377–600	—	[272]
LiK(BH ₄) ₂	10,6	—	—	380	—	[273]
LiSc(BH ₄) ₄	14,5	4,38–6,4 ^{*)}	—	142–400	400(7)	[274, 275]
LiZn ₂ (BH ₄) ₅ ^{**)}	9,5	—	—	(–35)–200	—	[276]
NaZn ₂ (BH ₄) ₅ ^{**)}	8,8	—	—	–32	—	[276]
NaSc(BH ₄) ₄	12,7	0,97 ^{*)}	—	167–477	—	[277]
Na ₂ Mn(BH ₄) ₄	10,1	2,9	—	120	—	[278]
KSc(BH ₄) ₄	11,2	4,4 ^{***)}	—	197–307	—	[279]
LiBH ₄ /Mg(BH ₄) ₂	16,0	12,5	2,5	240–500	400(10)	[280]
xLiBH ₄ +(1–x)Ca(BH ₄) ₂ (0<x<1)	9,6–18,5	10(x=0,4; 0,6)	4,0(x=0,4)	200–500	400(9)	[281]

Примечания: ^{*)} В процессе разложения выделяется боран B₂H₆;
^{**)} Указывает на значение, относящееся к смеси борогидрида металла и побочных продуктов;
^{***)} Значение относится к чистому борогидриду металла.

Одним из методов для решения этих проблем является внедрение материалов для хранения водорода в нанопористые подложки. Впервые такой подход был использован в системе NH₃BH₃, где достигнуто значительное улучшение свойств: температура десорбции H₂ заметно снижалась, а количество газообразного боразина (как побочного продукта) уменьшалось [282]. Недавно этот метод применен для Me(BH₄)_n и полученные результаты приведены в табл. 13.

Согласно теоретическим расчетам, многие Me(BH₄)_n могут выделять водород при умеренных температурах, однако слабая кинетика реакций препятствует использованию этих материалов для бортового хранения водорода в транспортных средствах, работающих с ТЭ. Следовательно, эффективная стратегия для достижения быстрой кинетики реакций должна стать важным научным направлением разработки материалов-накопителей H₂ на основе борогидридов.

Кроме аланатов, нитридов и борогидридов металлов, как возможная среда для хранения водорода интерес вызывают гидриды Li–Be. Поскольку литий и бериллий являются самыми легкими гидридообразующими металлами, то обратимая емкость

по водороду в этих комплексных соединениях более высокая, чем в любых других известных гидридах, и составляет ~9% (мас.) [291]. Однако низкие скорости гидрирования/дегидрирования (даже при температурах выше 300 °С реакция протекает в течение нескольких часов) препятствуют использованию литий-бериллиевых гидридов для хранения водорода. К тому же некоторые из этих соединений, в частности $\text{Li}_3\text{Be}_2\text{H}_7$, являются очень токсичными [178].

Таблица 13. Свойства абсорбции/десорбции некоторых $\text{Me}(\text{BH}_4)_n$ на подложках

Реакция	Тип наноподложки (размер, (нм))	Коэф. загрузки, % (мас.)	Водород, %(мас.)		Условия: T(°C), (давление (МПа))		Литература
			Первое дегидриров.	Повторное гидриров.	Первое дегидриров.	Повторное гидриров.	
$\text{LiBH}_4 = \text{LiH} + \text{B} + 3/2\text{H}_2$	Нанопористый углерод (13–25)	25–50	4,6–6,4 ^{*)}	–	230–600	400(10)	[283]
	Активиров. углерод (1,75–3,2)	28,4	11,2 ^{**))}	6,6 ^{**))}	200–500	300(5)	[284]
	Мезопористый углерод (4)	33	3,4 ^{*)}	–	200–500	–	[285]
	Нанопористый углерод (2)	–	8,8 ^{**))}	–	220–400	–	[286]
$\text{Li}_3\text{BN}_2\text{H}_8 = \text{Li}_3\text{BN}_2 + 4\text{H}_2$ ^{***)}	Нанопористые углеродные подложки (16±3)	33	11,1 ^{**))}	3,8 ^{**))}	250–400	300(5)	[287]
	Активиров. углерод AX-21 (2)	33	10,7 ^{**))}	4,0 ^{**))}	165–400	300(5)	[287]
$\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 = \text{MgB}_2 + 4\text{H}_2$	Активиров. углерод (<2)	44±3	6,0 ^{*)}	–	170–500	–	[288]
$\text{LiBH}_4 + 3\%(\text{мас. Ni}) = \text{LiH} + \text{B} + 3/2\text{H}_2$	Нанопористый углерод (2–3)	25	14,0 ^{**))}	10,0 ^{**))}	200–400	320(4)	[289]
$\text{LiBH}_4 + 1/2\text{MgH}_2 = \text{LiH} + 1/2\text{MgB}_2 + 2\text{H}_2$	Аэрогель нанопористого углерода (~21)	–	4,7 ^{*)}	4,0 ^{*)}	260–470	370–390 (5–10)	[290]

Примечания: ^{*)} Значение, относящееся к смеси борогидрида металла с побочными продуктами; ^{**))} Значение, относящееся к чистому борогидриду металла; ^{***)} Означает, что в процессе разложения выделяется NH_3 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для успешной реализации водородной технологии и водородной экономики в целом одной из ключевых проблем является разработка такого метода хранения водорода, особенно на борту транспортных средств, который удовлетворял бы требования DOE (США) по водородоемкости систем хранения H_2 (не менее 6,5%

(мас.)) и температуре его выделения при дегидрировании (60–120 °С) при высокой долговечности при циклировании.

Анализ приведенных данных показывает, что все рассмотренные методы имеют свои преимущества и недостатки и до сих пор не найдено идеального способа хранения водорода. Только один из известных методов — хранение водорода в виде криогенной жидкости — имеет емкостные показатели (объемная плотность жидкого водорода 70,8 кг/м³), полностью удовлетворяющие требования для применения на транспорте. Но реализация этого метода требует слишком высоких энергозатрат и эксплуатационных расходов и соблюдения мер безопасности.

Более приемлемым вариантом для ежедневного использования водорода является хранение его в химически связанном состоянии, особенно в форме гидридов металлов или интерметаллических соединений. Этот метод характеризуется высокой компактностью, безопасностью и не слишком высокими энергозатратами. Учитывая технологическую гибкость металлгидридного метода, можно заключить, что он имеет хорошие перспективы для создания эффективных комбинированных систем хранения водорода.

Различные типы металлов и сплавов по водородоемкости сравнены на рис. 5, из которого видно, что среди этого класса материалов имеются соединения, представляющие интерес для бортового хранения водорода. Хотя классические гидриды интерметаллидов, например, LaNi₅, имеют высокие объемные емкости по H₂, хорошие кинетику гидрирования, термодинамические свойства и циклическую стабильность, но их недостатком является то, что их гравиметрические емкости по H₂ (1–4% (мас.)) слишком низкие для бортового хранения водорода.

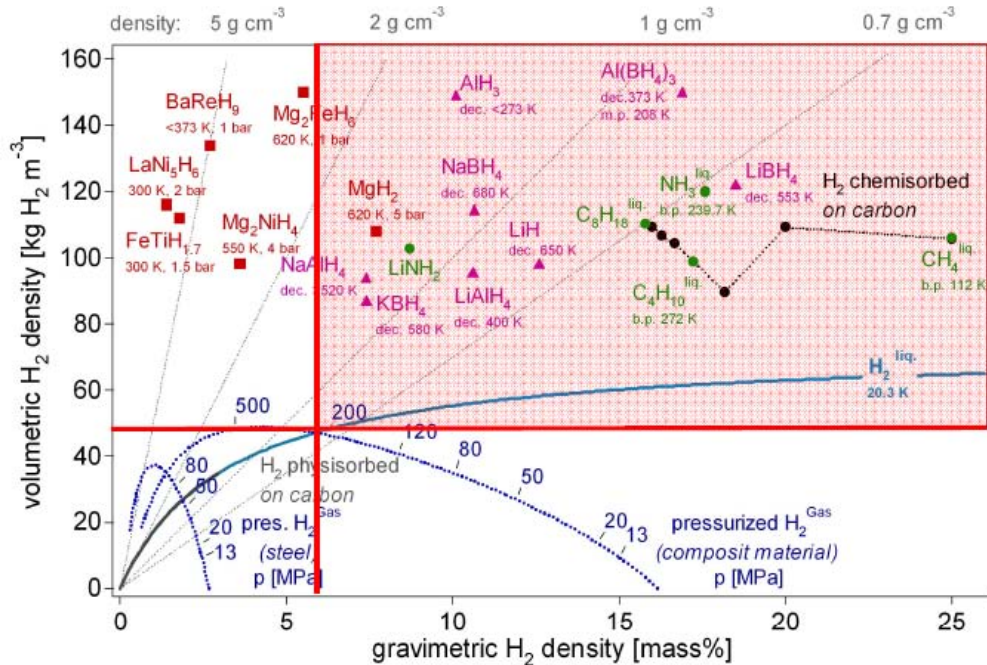


Рис.5. Объемные и гравиметрические плотности по водороду некоторых гидридов.

Более перспективными материалами для этих целей представляются гидриды на основе магния из-за их высокой обратимой емкости по водороду (7,6% (мас.)). Однако слабая кинетика реакции и высокая температура десорбции H_2 (<300 °C) делают их малопригодными для бортового хранения H_2 . И хотя проведены обширные исследования по улучшению гидрирования/дегидрирования магния и сплавов на его основе, до сих пор не найден ни один гидрид, который имел бы низкую энтальпию образования и высокую гравиметрическую емкость по водороду и был пригоден для использования в транспортных средствах с ТЭ, работающими на водороде.

Дальнейшие исследования металлгидридного метода хранения H_2 помогут расширить круг надежных, доступных и относительно недорогих обратимых абсорбентов водорода, отвечающих требованиям конкретных технических задач.

Потенциальным кандидатом для хранения H_2 может рассматриваться аланат натрия $NaAlH_4$ из-за теоретической обратимой емкости по водороду 5,6% (мас.), низкой стоимости и его наличия в больших количествах. При легировании этого материала соответствующими катализаторами температура десорбции может быть снижена до значений ниже 150 °C, однако кинетика реакции остается все еще слабой, а двухступенчатая реакция разложения может оказывать нежелательное воздействие на регенерирование этого металлгидрида.

В последние годы повысился интерес к системам для хранения водорода на основе амида и имида лития вследствие высокой их емкости по водороду, но для бортового хранения водорода с использованием этих материалов требуется снижение температур десорбции, поскольку они довольно высокие.

В качестве материалов для бортового хранения водорода интерес представляют также борогидриды металлов $Me(BH_4)_n$ из-за их чрезвычайно высокой гравиметрической емкости по водороду. Наиболее перспективными представляются борогидриды, состоящие из Ca, Li и Mg, хотя исследования и разработки этих материалов все еще находятся на ранних стадиях. Широкому применению этих материалов препятствуют высокие температуры десорбции, низкая циклическая стабильность, слабая кинетика реакций гидрирования, выделение токсического вещества диборана при дегидрировании и высокая стоимость материалов и процессов их производства.

Перспективными материалами для хранения водорода представляются углеродные наноматериалы, но все современные технологии их производства далеки от того, чтобы удовлетворять требования DOE (6,5% (мас.)) для бортового хранения водорода. В то время как емкости по водороду в этих материалах относительно хорошо установлены, механизмы поглощения и выделения водорода до конца еще не выяснены. Все это указывает на актуальность и целесообразность развития и применения новых (нетрадиционных), более эффективных концептуально–методологических подходов для решения этих проблем, что дает реальную возможность целенаправленной оптимизации режимов синтеза, предварительной обработки и наводороживания с целью создания супердсорбентов H_2 (<10% (мас.)), удовлетворяющих требованиям к аккумулярованию водорода на борту автомобиля.

Большую перспективу имеет поиск новых технических решений на основе комбинации различных методов хранения водорода. Одним из примеров успешной

реализации такого подхода является использование металлгидридов для улавливания испаряющегося водорода и его последующего ожижения в криогенных системах хранения, что уже используется в космической технике [292].

И хотя в настоящее время нет идеального материала, удовлетворяющего требованиям DOE (США) для бортового хранения водорода на транспортных средствах, все же проводимые обширные научные исследования и разработки в этой области позволяют надеяться, что эта задача в итоге будет решена. К тому же технологические улучшения в конструкциях транспортных средств и системы интегрирования, наряду с экономической эффективностью, будут также способствовать применимости тех или иных материалов для бортового хранения водорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пономарев–Степной Н.Н., Столяревский А.Я. // Энергия. — 2004. — № 1. — С. 3–9.
2. Водородная энергетика и топливные элементы — взгляд в будущее: Заключ. Отчет экспертной группы Евросоюза, 2003 (www.ioffe.rssi.ru/FuelCells/FC-final.pdf).
3. Месяц Г.А., Прохоров М. Д. // Вестник РАН. — 2004. — **74**, № 7. — С. 570–594.
4. Тарасов Б. П., Лотоцкий М. В. // Рос. хим. журнал.— 2006. — **50**, № 6.— С. 5–18.
5. Middeli A., Dincer I. // Int. J. Hydrogen Energy. — 2007. — **32**, No.5. — P. 511–524.
6. Ball M., Wietschel M. // Ibid. — 2009. — **34**. — P. 615–627.
7. Crabtree G. W., Dresselhaus M. S., Buchanan M. V. // Phys. Today. — 2004. — **57**, No.12. — P. 39–44.
8. Мировой рынок водородной энергетики (<http://proton.ru/information/hidden/4470.html>).
9. Schlapbach L., Züttel A. // Nature. — 2001. — **414**, No. 6861. — P. 353–358.
10. Гамбург Д. Ю., Семенов В. П., Дубовкин Н. Ф., Смирнова Л. П. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение: Справочник. Под ред. Д. Ю. Гамбурга, Н. Ф. Дубовкина. М. : Химия, 1982. — 672 с.
11. Schlapbach L. // MRS Bull. — 2002, Sept. — P. 675–679.
12. Züttel A. // Materials Today. —2003, Sept. — P. 24–23.
13. Yartys V. A., Lotosky M. V. // In: Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials. Eds. N.N. Veziroglu, S. Yu. Zaginaichenko, D. V. Schur et al. — Kluwer Academic Publishers, 2004. — P. 75–104.
14. Тарасов Б. П., Лотоцкий М. В., Яртысь В. А. // Рос. хим. журнал. — 2006. — **50**, № 6, — С. 34–49.
15. Водород как энергоноситель с высокими экологическими свойствами (<http://b-energy.ru/popular-ecology/53-hydrogen.html?Start=1>), 16 марта 2010.
16. Hydrogen, Fuel Cells and Infrastructure Technologies Program. Multi-Year Research, Development and Demonstration Plan. Planned program activities for

- 2003–2010. U. S. Department of Energy, Energy Efficiency and Renewable Energy, Draft (June 3, 2003).
17. Hydrogen Composite Tank Program. // Proc. of the 2002 U. S. DOE Hydrogen Program Review NREL/CP — 610 — 32405.
 18. *Eihusen J. A.* // 15 th World Hydrogen Energy Conf. «WHEC-15», Yokohama, Japan, June 27–July 2, 2004. — P. 301–307.
 19. Водородная энергетика. Хранение водорода. ([http:// Codingrus.ru/readarticle.php? article_id=375](http://Codingrus.ru/readarticle.php?article_id=375)).
 20. National Aeronautics and Space Administration: SHUTTLEPOWER ([http:// shuttle/msfc.nasa.gov](http://shuttle/msfc.nasa.gov)).
 21. *Dincer I.* // *Jordan J.* Mech. and Ind. Eng. — 2008. — **2**, No.1. — P. 1–14.
 22. *Riis T., Sandrock G.* Hydrogen storage — gaps and priorities // www.iea.org/papers/2006/hydrogen.pdf. — 12 p.
 23. *Sandrock G.* Overview of hydrogen storage: gas, liquid and solid (Oak National Labs.) (DOE–EERE/NIST Joint Workshop on Combinatorial Materials Sci. for Applications in Energy (MCMC-14) NIST Combinatorial Center, 5 Nov., 2008).— 33 p.
 24. *Bulychev B. M.* // In: Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials. Eds. T. N. Veziroglu, S. Yu. Zaginaichenko, D. V. Schur et al. — Kluwer Academic Publishers, 2004. — P. 105–114.
 25. *Poirier E., Chaine R., Bernard P.* et al. // Appl. Phys. A. — 2004. — **18**. — P. 961–967.
 26. *Züttel A.* // Naturwissenschaften. — 2004. — **91**, No.4. — P. 157–172.
 27. *Langmi H. W., Walton A., Al-Mamouri M. M.* et al. // J. Alloys and Compounds. — 2003. — **356–357**. — P. 710–715.
 28. *Scarano D., Bordiga S., Lamberti C.* et al. // Appl. Catalysis A: General. — 2006. — **307**, No.1. — P. 3–12.
 29. *Шпильрайн Э. Э., Малышенко С. П., Кулешов Г. Г.* Введение в водородную энергетiku // (http://www.ximikat.com/ebook_pxp?life=shpilrain.djvu&page=38).
 30. *James S. L.* // Chem. Soc. Rev. — 2003. — **32**. — P. 276–288.
 31. *Papaefstathiou G. S., MacGillivray L. R.* // Coord. Chem. Rev. — 2003. — **246**. — P. 169–184.
 32. *Hargman P. J. Hargman D., Zubieta J.* // Angew. Chem. Int. Ed. — 1999. — **38**, No.18. — P. 2638–2684.
 33. *Исаева В. И., Кустов Л. М.* // Рос. хим. журнал. — 2006. — **50**, №6. — С. 56–72.
 34. *Rosi N. I., Eddooudi M., Kim J.* et al. // Cryst. Eng. Commun. — 2002. — **68**, No. 4. — P. 401–404.
 35. *Sun D., Ma S., Ke Y.* et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 2004. — **128**. — P. 3896–3897.
 36. *Nijkamp M. G., Raaymakers J. E. M. J., Dillen A. J., Jong K. P.* // Appl. Phys. A. — 2001. — **72**. — P. 619–623.
 37. *Ferey G., Latroche M., Serre C.* et al. // Chem. Commun. — 2003. — No.24. — P. 2976–2977.
 38. *Li Y., Yang R.T.* // J. Amer. Chem. Soc. — 2006. — **128**. — P. 8136–8137.

39. Rowsell J. L. C., Millward A. R., Park K. S., Taghi O. M. // *Ibid.* — 2004. — **126**, No. 18. — P. 5666–5667.
40. Pan L., Sander M. B., Huang X. et al. // *Ibid.* — 2004. — **126**, No. 5. — P. 1308–1309.
41. Rowsell J. L. C., Yaghi O.M. // *Ibid.* — 2006. — **128**, No. 4. — P. 1304–1315.
42. Dubtsev D. N., Chun H., Kim K. // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2004. — **43**, No.38. — P. 5033–5036.
43. Chen B., Ockwig N. W., Millward A. R. et al. // *Ibid.* — 2005. — **44**, No. 30. — P. 4745–4749.
44. Lueking A. D., Yang R. T. // *Appl. Catal. A.* — 2004. — **265**. — P. 259–268.
45. Lachawiec A. J., Qi G. S., Yang T. R. // *Langmuir.* — 2005. — **21**. — P. 11418–11424.
46. Mao W. L., Mao H., Goncharov A. F. et al. // *Science.* — 2002. — **297**. — P. 2247–2249.
47. Манаков А. Ю., Скиба С. С. // *Рос. хим. журнал.* — 2006. — **50**, No. 6. — С. 73–82.
48. Florusse L.J., Peters C. J., Schoonman J. et al. // *Science.* — 2004. — **306**. — P. 469–471.
49. Терехова И. О., Манаков А. Ю., Скиба С. С. и др. Клатратные гидраты карбоксильных катионитов — потенциальные молекулярные контейнеры для хранения газов // (<http://avtonews.net/004/klatratnyegidraty-karboksilnykh-kationite>), 18.04.2010.
50. Su F., Bray C. L., Carter B. O. et al. // *Adv. Mater.* — 2009. — No. 21. — P. 2382–2386.
51. Poirier E., Chahine R., Behard P. et al. // *Appl. Phys. A.* — 2004. — **78**. — P. 961–967.
52. Heine T., Zhechkov L., Seifert G. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2004. — No. 6. — P. 980–984.
53. Bernard P., Chachine R. // *Langmuir.* — 2001. — **17**. — P. 1950.
54. Zhou Li, Zhou Yaping, Sun Yan // *Int. J. Hydrogen Energy.* — 2004. — **29**. — P. 319–322.
55. Tibbets G. G., Meisner G. P., Olk C. H. // *Carbon.* — 2001. — **39**. — P. 2291–2301.
56. Marella M., Tomaselli M. // *Ibid.* — 2006. — **44**. — P. 1404–1413.
57. Patrick J. W., Arenillas A., Shi W., Snape C. T. // *Ibid.* — 2006. — **44**. — P. 1376–1385.
58. Chahine R., Bose N. K. // *Int. J. Hydrogen Energy.* — 1994. — **19**, No. 2. — P. 161–164.
59. Ahn C. C., Ye Y., Ratnakumar B. V. et al. // *Appl. Phys. Lett.* — 1998. — **73**, No. 23, — P. 3378–3380.
60. Евард Е. А., Войт А. В., Гордеев С. К., Габус И. Е. // *Физ.-химич. механика материалов.* — 2000. — **36**. — С. 23.
61. Johansson E., Hjorvarsson B., Ekstrom T., Jacob M. // *J. Alloys and Compounds.* — 2002. — **330–332**. — P. 670–675.

62. *Browning D. J., Gerrant M. L., Lakeman J. B. et al.* // In: Hydrogen Energy Progress XIII: Proc. 13th World Hydrogen Energy Conf., Beijing, June 11–15, 2000. — P. 554–559.
63. *De la Casa-Lillo M. A., Lamari-Darkrim F., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A.* // J. Phys. Chem. B.— 2002. — **106**. — P. 10930.
64. *Hwang J. Y., Lee S. H., Sim K. S., Kim J. W.* // Synth. Metals. — 2002. — **126**. — P. 81.
65. *Ströbel R., Moseley P. T., Jorissen L., Wolf G.* // J. Power Sources. — 2006. — **159**. — P. 781–801.
66. *Cheng H. M., Liu C., Fan F. F. et al* // Z. Metallkde. — 2000. — **91**. — S. 306.
67. *Rzepka M., Lamp P., de la Casa-Lillo M. A.* // J. Phys. Chem. B. — 1998. — **102**. — P. 10894–10898.
68. *Rawat D. C., Talapatra S., Lafdi A. D.* // Appl. Phys. A. — 2004. — **78**. — P. 969–973.
69. *Chambers A., Park C., Backer R. T. K., Rodrigues N. M.* // J. Phys. Chem. B. — 1998. — **102**. — P. 1253–1256.
70. *Park C., Anderson P. E., Chambers A. et al.* // Ibid. — 1999. — **103**. — P. 10572.
71. *Park C., Tan C. D., Higo et al.* // In: Proc of the 1998 U. S. DOE Hydrogen Program Review. NREL/CP–570–25315.
72. *Gupta B. K., Srivastava O. N.* // Int. J. Hydrogen Energy. — 2001. — **26**. — P. 857.
73. *Poirier E., Chahine R., Bose T. K.* // Ibid. — 2001. — **26**. — P. 831–835.
74. *Hirscher M., Becher M., Haluska M. et al.* // J. Alloys and Compounds. — 2002. — **330–332**. — P. 654–658.
75. *Westerwaal R. J., Haije W. G.* Evaluation solid–state hydrogen storage systems. Current status // Rep. ECN–E–08–043, Apr., 2008. — 75 p.
76. (http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/freedomcar_target_explanations.pdf).
77. *Purewal J.* Hydrogen storage materials (http://thesis.libraty.caltech.edu/5574/3/Purewal_Thesis_2010.pdf).
78. *Ye Y., Ahn C. C., Witham C. et al.* // Appl. Phys. Lett. — 1999. — **74**, No. 16. — P. 2307–2309.
79. *Liu C., Fan F. F., Liu M., Dresselhaus M. S.* // Science. — 1999. — **286**. — P. 1127–1129.
80. *Zhu H. W., Chen A., Mao Z. Q. et al.* // J. Mater. Sci. Lett. — 2000. — **19**. — P. 1237–1239.
81. *Dillon A. C., Gilbert K. E. H., Parilla P. A. et al.* // In: Proc. 2002 U. S. DOE Hydrogen Program Review. NREL/CP–610–32405. — Golden, CO, 2002.
82. *Pradham B. K., Sumanasakera G. U., Adu K. M. et al.* // Physica B. — 2002. — **323**. — P. 115.
83. *Tarasov B. P., Maehlen J. P., Lototsky M. V. et al.* // J. Alloys and Compounds. — 2003. — **356–357**. — P. 510.
84. *Shiraishi M., Takenobu T., Ata M.* // Chem. Phys. Lett. — 2003. — **367**. — P. 633.
85. Carbon nanotubes for hydrogen storade/ Chiao Ku. 11/31/02.

86. *Liu C., Yang Q. H., Tong Y. et al.* // Appl. Phys. Lett. — 2002. — **80**. — P. 2389.
87. *Kajiura H., Tsutsui S., Kadono K. et al.* // Ibid. — 2003. — **82**. — P. 1105–1107.
88. *Smith M. R., Bittner E. W., Shi W. et al.* // J. Phys. Chem. B. — 2003. — **107**. — P. 3752.
89. *Gundiah G., Govindaraj A., Rajalaksmi N. et al.* // J. Mater. Chem. — 2003. — **13**. — P. 209–213.
90. *Dillon A. C., Gennet T., Alleman J. L. et al.* // DOE Hydrogen Program, FY 2000 Progress Report.
91. *Lui W., Zhao Y. H., Li H. et al.* // J. Phys. Chem. C. — 2009. — **113**, No. 5. — P. 2028–2033.
92. *Yildirim T., Ciraci S.* // Phys. Rev. Lett. — 2005. — **94**. — P. 175501/1–175501/4.
93. *Chen Y., Shaw D. N., Bai X. D. et al.* // Appl. Phys. Lett. — 2001. — **78**. — P. 2128.
94. *Lee H., Kang Y.-S., Kim S.-H., Lee J.-Y.* // Ibid. — 2002. — **80**. — P. 577.
95. *Li X., Zhu H., Ci H. et al.* // Carbon. — 2001. — **39**. — P. 2077.
96. *Cao A., Zhu H., Zhang X. et al.* // Chem. Phys. Lett. — 2001. — **342**. — P. 510.
97. *Gao H., Wu X. B., Li J. T. et al.* // Appl. Phys. Lett. — 2003. — **83**. — P. 3389.
98. *Huang W. Z., Zhang X. B., Tu J. P. et al.* // Mater. Chem. and Phys. — 2002. — **78**. — P. 144–148.
99. *Lueking A. D., Yang R. T.* // AIChE J. — 2003. — **49**. — P. 1556.
100. *Dickie D., Shatte G. M., Jennings C. F. et al.* // Inorg. Chem. — 2006. — P. 1646–1655.
101. *Zhou L., Zhang J. S., Zhou Y. P.* // Langmuir. — 2001. — **17**. — P. 5503–5507.
102. *Нечаев Ю. С., Алексеева О. К.* // Успехи химии. — 2004. — **73**, № 12. — С. 1308–1337.
103. *Hou P. X., Xu S. T., Ying Z. et al.* // Carbon. — 2003. — **41**. — P. 2471–2476.
104. *Müller W.* // J. Nucl. Mater. — 1989. — **162-164**. — P. 138–150.
105. *Deng W.-Q., Xu X., Goddard W.* // Phys. Rev. Lett. — 2004. — **92**. — P. 162103.
106. Carbon nanotube network to increase hydrogen storage capacity in fuel cells (<http://www.Celsias.com/article/carbon-nanotube-network-increase-hydrogen-storage>), 20 Oct., 2008.
107. Carbon nanotubes for hydrogen storage (<http://www.rsc.org/chemistryworld/News/2011/January/26011103.asp>).
108. *Ye X., Gu X., Gong X. G. et al.* // Carbon. — 2007. — **45**. — P. 315–320.
109. Carbon nanotubes for hydrogen storage (<http://jdbapat-fuelcelldevelop.blogspot.com/2010/01/carbon-nanotubes-for-hydrogen-storage.html>).
110. *Hirscher M., Becher M.* // J. Nanosci. Nanotech. — 2003. — **3**. — P. 3.
111. *Kostov M. K., Cheng H., Cooper A. C., Pez G. P.* // Phys. Rev. Lett. — 2002. — **89**. — P. 146105.
112. *Schimmel H. G., Kearley G. J., Nijkamp M. G. et al.* // Chem. Eur. — 2003. — **9**. — P. 4764.
113. *Levesque D., Gicquel A., Darkrim F. L. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. — 2002. — **14**. — P. 9285.
114. *Darkrim F., Levesque D.* // J. Phys. Chem. B. — 2004 — **104**. — P. 6773.

- 115 . *Yin Y. F., Mays T., McEnaney M.* // *Langmuir*. — 2000. — **16**. — P. 10521.
- 116 . *Simonyan V. V., Johnson J. K.* // *J. Alloys and Compounds*. — 2002. — **330–332**. — P. 659.
- 117 . *Федоров А. С., Овчинников С. Г.* // *Физ. тв. тела*. — 2004. — **46**. — С. 563.
- 118 . *Ying M.-J., Xia Y.-Y., Zhao M.-W.* et al. // *Chin. Phys. Lett.* — 2003. — **20**. — P. 550.
- 119 . *Volpe M., Cleri F.* // *Chem. Phys. Lett.* — 2003. — **371**. — P. 476.
- 120 . *Nikitin A., Zhang Z., Ogasawara H.* et al. // *Nano Lett.* — 2008. — **8**, No. 1. — P. 162–167.
- 121 . New carbon nanotube hydrogen storage results surpass FreedomCar r requirements. 21 Jan., 2008. (<http://www.nanowerk.com/sportlight/spotid=4154.php>).
- 122 . Hydrogen storage in carbon nanotubes through formation of C—H bonds/ (http://www.als.lbl.gov/als/science/sci_archive/129.nanotube.htm).
- 123 . *Yürüm Y., Taralp A., Veziroglu T.N.* // *Int. J. Hydrogen Energy*. — 2009. — **34**. — P. 3784–3798.
- 124 . *Нечаев Ю. С.* // *Успехи физ. наук*. — 2006. — **176**, № 6. — С. 581–610.
- 125 . *Dillon A.C.* et al. // In: *Int. Conf. American Carbon Society “Carbon — 2004”*, Providence, USA, July 11–14, 2004.
- 126 . *Nikitin A., Zhang Z., Nilsson A.* // *Nano Lett.* — 2009. — **9**, No. 4. — P. 1301–1306.
- 127 . *Нечаев Ю. С., Алексеева О. К.* // *Альтернативная энергетика и экология*. — 2007. — **47**, № 3. — С. 29–31.
- 128 . *Reddy A. L. M., Ramaprabhu S.* // *Int. J. Hydrogen Energy*. — 2008. — **33**, No. 3. — P. 1028–1034.
- 129 . Researchers demonstrate 7 % (wt.) hydrogen storage capacity in carbon nanotubes (<http://www.greencarcongress.com/2008/01/researchers-dem.htm>).
- 130 . *Тарасов Б.П., Гольдшлегер Н.Ф., Моравский А.П.* // *Успехи химии*. — 2001. — **70**, No 2. — С. 149–166.
- 131 . *Schul’ga Yu. M., Tarasov B. P., Fokin V. N.* et al. // *Carbon*. — 2003. — **41**, No.7. — P. 1365–1368.
- 132 . *Wang J. C., Murphy R. W., Chen F. C.* et al. // *Proc. of the 1998 U.S. DOE Hydrogen Program Review, NREL/ CP — 570 — 25315*.
- 133 . *Мухеева В. И.* *Гидриды переходных металлов*. М.: Изд-во АН СССР, 1960. — 198 с.
- 134 . *Булычев Б. М., Стороженко П. А.* // *Альтернат. энергетика и экология*. — 2003.. — Спец выпуск. — С. 30–31.
- 135 . *Sandrock G.* // *J. Alloys and Compounds*. — 1999. — **293–295**. — P. 877–888.
- 136 . *Sakintura B., Lamari-Darkim F., Hirscher M.* // *Int. J. Hydrogen Energy*. — 2007. — **32**. — P. 1121–1140.
- 137 . *Тарасов Б.П.* // *Альтернат. энергетика и экология*. — 2003. — Спец. выпуск. — С. 38–39.
- 138 . *Zhou L.* // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. — 2005. — **9**. — P. 395–408.
- 139 . *Mazzolai G.* // *Int. J. Hydrogen Energy*. — 2008. — **33**, No.23. — P. 7116–7121.
- 140 . *Matsunaga T., Kon M., Washio K.* et al. // *Ibid.* — 2009. — **34**, No.3. — P. 1405–1410.

141. *Zhu M., Wang H., Quang L.Z., Zeng M.Q.* // *Ibid.*— 2006. — **31**, No.2.— P. 251—257.
142. *Grochala W., Edwards P.P.* // *Chem. Rev.* — 2004. — **104**. — P. 1283—1315.
143. *Yartys V.A., Denys R.V., Hauback B.C.* et al. // *J. Alloys and Compounds.* — 2002. — **330-332**. — P. 132—140.
144. *Ажажа В.М., Тихонов М.А., Шепелев А.Г.* и др. // *Вопросы атомн. Науки и техники. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники.* — 2006. — No 1. — С. 145—152.
145. *Калачев Б.А., Ильин А.А., Лавренко В.А., Левинский Ю.В.* Гидридные системы: Справочник. — М.: Металлургия, 1992. — 350 с.
146. *David E.* // *J. Mater. Proc. Technol.* — 2—5. — **162**. — P. 169—177.
147. *Jang K., Kim D., Lee J.* // *J. Alloys and Compounds.* — 1999. — **293—295**. — P. 583—592.
148. <http://hydpark.ca.sandia.gov>, metal hydride Internet database, constructed by DOE, International Energy Agency (IEA), and Sandia National Laboratories, Visited 05.07.2001.
149. *Taizhong H., Zhy W., Baojia X., Tiesheng H.* // *Mater. Chem. And Phys.* — 2005. — **93**. — P. 544—547.
150. *Du Y.L., Chen G., Chen G.L.* // *Intermetallics.* — 2005. — **13**, No. 3—4. — P. 399—402.
151. *Lin H.C., Lin K.M., Wu K.C.* et al. // *Int. J. Hydrogen Energy.* — 2007. — **32**, No/ 18. — P. 4966—4972.
152. *Basak S., Shashikala K., Sen Gupta P., Kulshreshtha S.K.* // *Ibid.* — 2007. — **32**, No. 18. — P. 4973—4977.
153. *Sashikala K., Banerjee S., Kumar A.* et al. // *Ibid.* — 2009. — **34**, No. 16 — P. 6684—6693.
154. *Yu X.B., Yang Z.X., Feng S.L.* et al. // *Ibid.* — 2006. — **31**, No 9. — P. 1176—1181.
155. *Yu X.B., Wu Z., Xia B.J., Xu N.X.* // *J. Alloys and Compounds.* — 2004. — **372**, — P. 272—277.
156. *Seo C.-Y., Kim J.-H., Lee P.S., Lee J.-H.* // *Ibid.* — 2003. — **348**. — P. 252—257.
157. *Takasaki A., Kelton* // *Int. J. Hydrogen Energy.* — 2006. — **31**, No 2. — P. 183—190.
158. *Aoyagi H., Aoki K., Masumoto T.* // *J. Alloys and Compounds.* — 1995. — **231**. — P. 804—809.
159. *Corre S., Bououdina M., Fruchart D., Adachi G.-Y.* // *Ibid.* — 1998. — **275—277**. — P. 99-104.
160. *Lu D., Li W., Hu S.* et al. // *Int. J. Hydrogen Energy.* — 2006. — **31**, No. 6. — P. 678—682.
161. *Iosub V., Latroche M., Joubert J.-V., Percheron-Gue'gan A.* // *Ibid.* — 2006. — **31**. — P. 101—108.
162. *Bououdina M., Soubeyroux J.L., Rango P., Fruchart D.* // *Ibid.* — 2000. — **25**. — P. 1059 —1068/
163. *Chen Y., Sequeira C.A.C., Chen C.* // *Ibid.* — 2003. — **28**. — P. 329—333.

164. *Dehouche Z., Grimard N., Laurencelle F. et al. // J. Alloys and Compounds. — 2005. — 399. — P. 224—236.*
165. *Challet S., Latroche M., Percheron-Gue'gan A., Heurtaux F. // Ibid. — 2005. — 404-406. — P. 85—88.*
166. *Muthukumar P., Maiya M.P., Murthy S.S. // Int. J. Hydrogen Energy. — 2005. — 30. — P. 1569—1581.*
167. *Wang X., Chen R., Zhang Y., Wang Q. // I. Allous and Compounds. — 420, No. 1—2. — P. 322—325.*
168. *Santos A.S., Bououdina M., Fruchart D. // Int. J. Hydrogen Energy. — 2003. — 28. — P. 1237—1241.*
169. *Liu Y., Pan H., Gao M. et al. // J/ Alloys and Compounds. — 2005. — 387. — P. 147—153.*
170. *Bououdina M., Enoki H., Akiba E. // Ibid. — 1998. — 281. — P. 290—300.*
171. *Kojima Y., Kawai T., Towata S.-I. et al. // Ibid. — 2006. — 419, No. 1—2. — P. 256—261.*
172. *Zaluski L., Zaluska A., Tessier P. et al. // Ibid. — 1995. — 227. — P. 53—57.*
173. *Kuriwa T., Tamura T., Amemiya T. et al. // Ibid. — 1999. — 293—295. — P. 433—436.*
174. *Okada M., Kuriwa T., Tamura T. et al. // Ibid. — 2002. — 330—332. — P. 511—516.*
175. *Nomura K., Akiba E. // Ibid. — 1995. — 231. — P. 513—517.*
176. *Gao L., Chen C., Chen L. et al. // Ibid. — 2005. — 399. — P. 178—182.*
177. *Zaluska A., Zaluski L., Ström-Olsen J.O. // Appl. Phys. A. — 2001. — 72. — P. 157—165.*
178. *Khrussanova M., Grigorova E., Mitov I. et al. // J/ Allous and Compounds. 2001. — 327. — P. 230—234.*
179. *Grochala W., Edwards P.P. // Chem. Rev. — 2004. — 104. — P. 1283—1315.*
180. *Jung K.S., Lee E.Y., Lee K.S. // Ibid. — 2005. — 421, No. 1—2. — P. 179—184.*
181. *Zhu M., Wang H., Ouyang L.Z., Zeng M.Q. // Int. J. Hydrogen Energy. — 2006. — 31, No. 2. — P. 251—257.*
182. *Guoxian E., Erde W., Shoushi F. // J. Alloys and Compounds. — 1995. — 223. — P. 111—114.*
183. *Bouaricha S., Dodelet J.P., Guay D. et al. // Ibid. — 2003. — 297. — P. 282—293.*
184. *Bououdina M., Guo Z.X. // Ibid. — 2002. — 336. — P. 222—231.*
185. *Wang P., Wang A., Zhang M. et al. // Ibid. — 2000. — 297. — P. 240—245.*
186. *Song M.Y., Bobet J.-L., Darriet B. // Ibid. — 2002. — 340. — P. 256—262.*
187. *Tran N.E., Lambrakos S.G., Imam M.A. // Ibid. — 2006. — 407. — P. 240—248.*
188. *Wang P., Zhang M.F., Dind B.Z., Hu Z.Q. // Ibid. — 2000. — 313. — P. 209—213.*
189. *Gross K.J., Chartouni D., Leroy E. et al. // Ibid. — 1998. — 269. — P. 259—270.*
190. *Li Q., Chou K.-C., Xu K.-D. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. — 2006. — 34, No. 4. — P. 497—503.*
191. *Liang G., Boily S., Huot J. et al. // J. Alloys and Compounds. — 1998. — 268, No. 1—2. — P. 302—307.*

192. *Chen Y., Wu C.-Z., Wang P., Cheng H.-M.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* — 2006. — **31**. — P. 1236—1240.
193. *Reiser A., Bogdanovic B., Schlichte K.* // *Ibid.* — 2000. — **25**. — P. 425—430.
194. *Luo W.* // *J. Alloys and Compounds.* — 2004. — **381**. — P. 284—287.
195. *Wang P., Wang A.M., Zhang H.F. et al.* // *Ibid.* — 2000. — **313**. — P. 218—223.
196. *Davidson D.J., Raman S.S. Sai, Srivastava O.N.* // *Ibid.* — 1999. — **292**. — P. 194—201.
197. *Dehouche Z., Djaozandry R., Huot J. et al.* // *Ibid.* — 2000. — **305**. — P. 264—271.
198. *Bogdanovic B., Reiser A., Schlichte P. et al.* // *Ibid.* — 2002. — **345**. P. 77—89.
199. *Liang G., Huot J., Boily S. et al.* // *Ibid.* — 1999. — **292**, No. 1—2. — P. 247—252.
200. *Fabing L., Liyun J., Jun D. et al.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* — 2006. — **31**, No. 5. — P. 581—585.
201. *Song M.Y., Kwon I.H., Park C.G. et al.* // *Ibid.* — 2006. — **31**. — P. 43—47.
202. *Dehouche Z., Klassen T., Oelerich W. et al.* // *Ibid.* — 2002. — **347**. — P. 319—323.
203. *Hanada N., Ikihawa T., Fuji H.* // *J. Phys. Chem. B.* — 2005. — **109**. — P. 7188—7195.
204. *Oelerich W., Klassen T., Bormann T.* // *J. Alloys and Compounds.* — 2001. — **315**. — P. 237—242.
205. *Huot J., Liang G., Boily S. et al.* // *Ibid.* — 1999. — **293—295**. — P. 495—500.
206. *Leng H.Y., Ichikawa T., Isobe S. et al.* // *Ibid.* — 2005. — **404—406**. — P. 443—447.
207. *Barkhordarian G., Klassen T., Bormann T.* // *Ibid.* — 2004. — **364**. — P. 242—246.
208. *Imamura H., Masanari K., Kusuhara M. et al.* // *Ibid.* — 2005. — **386**. — P. 211—216.
209. *Gennari F.C., Castra F.J., Urretavizcaya G., Meyer G.* // *Ibid.* — 2002. — **334**. — P. 277—284.
210. *Zaluska A., Zaluski L., Ström-Olsen J.O.* // *Ibid.* — 1999. — **289**. — P. 197—206.
211. *Денис Р.В., Березовець В.В., Завалій І.Ю.* // В кн.: *Фундаментальні проблеми водневої енергетики.* — Київ: "КІМ", 2010. — С. 245—265.
212. *Констанчук І.Г., Иванов Е.Ю., Болдырев В.В.* // *Успехи химии.* — 1998. — **67**, No. 1. — С. 75—86.
213. *Клямкин С.Н., Лукашев Р.В., Тарасов Б.П. и др.* // *Материаловедение.* — 2005. — **9**. — С. 53—56.
214. *Ершова О.Г., Добровольский В.Д., Хижун О.В., Солонін Ю.М.* // В кн.: *Фундаментальні проблеми водневої енергетики.* Київ: Видавництво "КІМ", 2010. — С. 218—244.
215. *Aguey-Zinsou K.-F., Nicolaisen T., Ares Fernandez J.R. et al.* // *J. Alloys and Compounds.* — 2007. — **434—435**. — P. 738—742.
216. *Imamura H., Sakasai N., Kajii Yi.* // *Ibid.* — 1996. — **232**. — P. 218—223.
217. *Dal Toe S., Lj Rosso S., Maddalena A. et al.* // *Mater. Sci. and Eng. B.* — 2004. — **108**. — P. 24—27.

218. Shang C.X., Guo Z.X. // J. Power Sources. — 2004. — **129**. — P. 73—80.
219. Imamura H., Tabata S., Shigetomi N. et al. // Alloys and Compounds. — 2002. — **330-332**. — P. 579—583.
220. Gennari F.C., Castro F.J., Urretavizcaya G. // Ibid. — 2001. — **321**. — P. 46—53.
221. Bobet J.-L., Akiba E., Darriet B. // Int. J. Hydrogen Energy. — 2001. — **26**. — P.493—501.
222. Ershova O.G., Dobrovolsky V.D., Solonin Yu.V. et al. // Alloys and Compounds. — 2008. — **464**, No. 1—2. — P. 212—218.
223. Han S.S., Goo N.H., Lee K.S. // Ibid. — 2003. — **306**, No. 1—2. — P. 243—249.
224. Orimo S., Fujii H. // Appl. Phys. A. — 2001. — **72**. — P. 167—186.
225. Sato T., Bljmqvist H., Noreus D. // J. Alloys and Compounds. — 2003. — **356—357**. — P. 494—496.
226. Singh A.K., Singh A.K., Srivastava. // Ibid. — 1995. — **227**, No. 1. — P. 63—68.
227. Abdellaoui M., Mokbli S., Cuevas F., et al. // Int. J. Hydrogen Energy. — 2006. — **31**, No 2. — P. 247—250.
228. Vija R., Sundaresan R., Maiya M.P., Murthy S.S. // Ibid. — 2005.— **30**. — P. 501—508.
229. Terzieva M., Khrussanova M., Peshev P. // J. Alloys and Compounds. — 1998. — **267**. — P. 235—239.
230. Bogdanovich B., Brand R.A., Marjanovic A. et al. // Ibid. — 2000. — **302**. — P. 36—58.
231. Zaluski L., Zaluska A., Ström-Olsen J.O. // Ibid. — 1999. — **290**. — P. 71—78.
232. Genma R., Okada N., Soube T., Uchida H.-H. // Int. J. Hydrogen Energy. — 2006. — **31**, No 2. — P. 309—311.
233. Sandrock G., Gross K.J., Thomas G. et al. // Alloys and Compounds. — 2002. — **330—332**. — P. 696 — 701.
234. Wang P., Jensen C.M. // Ibid. — 2004. — **379**. — P. 99—102.
235. Sun D., Srinivasan S.S., Kiyobayashi T. et al. // J. Phys. Chem. B. — 2003. — **107**. — P. 10176—10179.
236. Bogdanovic B., Schwickardi M. // Appl. Phys. A. — 2001. — **72**. — P. 221—223.
237. Jensen C.M., Gross K.J. // Ibid. — P. 213—219.
238. Zidan R.A., Takara S., Hee A.G., Jensen C.M. // J. Alloys and Compounds. — 1999. — **285**. — P. 119—122.
239. Zaluska A., Zaluski L., Ström-Olsen J.O. // Ibid. — 2000. — **298**. — P. 125—134.
240. Jensen C.M., Zidan R.A., Mariels N. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. — 1999. — **24**. — P. 461—465.
241. Bogdanovic B., Felderhoff M., Kaskel S. et al. // Acta Mater. — 2003. — **15**, No 12. — P. 1012—1015.
242. Sandrock G., Gross K.J., Thomas G. // J. Alloys and Compounds. — 2002. — **339**. P. 299—308.

243. *Thomas G.J., Gross K.J., Yang N.Y.C., Jensen C.* // *Ibid.* —2002. — **330—332**. — P. 702—707.
244. *Filinchuk Y.E., Yvon K.* // *Inerg. Chem.* — 2005. — **44**. — P. — 4398—4406.
245. *Hu H., Ruckenstein E.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* — 2006. — **45**, No. 1. — P. 182—186.
246. *Ichikawa T., Isobe S., Hanada N., Fujii H.* // *J. Alloys and Compounds.* — 2004. — **365**. — P. 271—276.
247. *Hu H.H., Ruckenstein E.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* —2004. — **43**.—P.2464—2467.
248. *Xiong Z., Wu G., Hu J., Chen P.* // *Adv. Mater.* — 2004. — **16**. — No. 17. — P. 1522—1525.
249. *Hu H.H., Reckenstein E.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* — 2003. — **42**. — P. 5135—5139.
250. *Chen P., Xiong Z., Luo J. et al.* // *Nature.* — 2002. — **420**. — P. 302—304.
251. *Pinkerton F.E., Meisner G.P., Meyer M.S. et al.* // *J. Phys. Chem. B.* — 2005. — **109**. — P. 6—8.
252. *Vajo J.J., Skeith S.L., Mertens F.* // *Ibid.* — 2005. — **109**, No. 9. — P. 3719—3722.
253. *Morioka H., Kakizaki K., Chung S.-C., Yamada A.* // *J. Alloys and Compounds.* — 2003. — **353**. — P. 310—314.
254. *Chen P., Xiong Z., Luo J. et al.* // *J. Phys. Chem. B.* — 2003. — **107**. — P. 10967.
255. *Luo W.* // *J. Alloys and Compounds.* — 2004. — **381**. — P. 284—287.
256. *Soloveichik D.L.* // *Material Matters.* — 2007. — 2.2, 11 (General Electric Global research).
257. *Zuttel A., Wenger P., Rentsch S. et al.* // *J/ Power Sources.* — 2003. — **118**. — P. 1—7.
258. *Thermochemical Properties of Inorganic Substrates, (second ed.):* Eds. O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann, 1991. — Berlin: Springer Verlag.
259. *Nakamori Y., Kitahara G., Aoki M. et al.* // *Power Sources.* — 2006. — **155**, No. 2. — P. 447—455.
260. *Li H.-W., Yan Y., Orimo S. et al.* // *Energies.* — 2011. — **4**. — P. 185—214.
261. *Hwang S.-J., Borman R.C., Reiter J.M. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* — 2008. — **112**. — P. 3164—3169.
262. *Ozolin V., Majzoub E.H., Wolverton C.* // *J. Amer. Chem. Soc.* — 2009. — **131**. — P. 230—237.
263. *Li H.-W., Kikuchi K., Nakamori Y. et al.*// *Acta Mater.* — 2008. — **56**. — P. 1342—1347.
264. *Soloveichik G.L., Gao Y., Rijssenbeek J. et al.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* — 2009. — **34**. — P. 916—928.
265. *Miwa K., Aoki M., Noritake T. et al.* // *Phys. Rev. B.* — 2006. — **74**. — P. 155122.
266. *Mal J., Guo Z., Poh C.K. et al.* // *J. Alloys and Compounds.* — 2010. — **500**. — P. 200—205.
267. *Wang L.-L., Graham D.D., Robertson I.M., Jonson D.D.* // *J. Phys. Chem. C.* — 2009. — **113**. — P. 20088—20096.

268. Yan Y., Li H.-W., Sato T. et al. // *Int. J. Hydrogen Energy*. — 2009. — **34**. — P. 5732—5736.
269. Rambaek D.B., Filinchuk Y., Cerny R. et al. // *Inorg. Chem.* — 2010. — **49**. — P. 3801—3809.
270. Jaron T., Grochala W. // *Dalton Trans.* — 2010. — **39**. — P. 160—166.
271. Gennari F.C., Esquivel M.R. // *J. Alloys and Compounds*. — 2009. — **485**. — P. L47—L51.
272. Li H.-W., Orimo S., Nakamori Y. et al. // *Ibid.* — 2007. — **446-447**. — P. 315—318.
273. Nickels E.A., Jones M.O., David W.I.F. et al. // *Andew. Chem. Int. Ed.* — 2008. — **47**. — P. 2817—2819.
274. Hagemann H., Longhini M., Kaminski J.W. et al. // *J. Phys. Chem. A*. — 2008. — **112**. — P. 7551—7555.
275. Kim C., Hwang S.-J., Bowman R.C. et al. // *J. Phys. Chem. C*. — 2009. — **113**. — P. 9956—9968.
276. Ravensbaek D.B., Filinchuk Y., Cerenius Y. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2009. — **48**. — P. 6659—6663.
277. Cerny' R., Severa G., Ravensbaek D.B. // *J. Phys. Chem. C*. — 2010. — **114**. — P. 1357—1364.
278. Severa G., Hagemann H., Longhini et al. // *Ibid.* — 2010. — **114**. — P. 15516—15521.
279. Černý' R., Ravensbaek D.B., Severa G. et al. // *Ibid.* — 2010. — **114**. — P. 19540—19549.
280. Fang Z.Z., Kang X.D., Wang P. et al. // *J. Alloys and Compounds*. — 2010. — **491**. — P. L1—L4.
281. Lee J.Y., Ravensbaek D., Lee Y.-S. et al. // *J. Phys. Chem. C*. — 2009. — **113**. — P. 15080—15086.
282. Gutowska A., Li L., Shin Y. et al. // *Andew. Chem. Int. Ed.* — 2005. — **44**. — P. 3578.
283. Gross A.F., Vajo J.J., van Atta S.L., Olson G.L. // *J. Phys. Chem. C*. — 2008. — **112**. P. 5651—5657.
284. Fang Z.Z., Wang P., Rufford T.E. et al. // *Acta Mater.* — 2008. — **56**. — P. 6257—6263.
285. Cahen S., Eymery J.-B., Janot R., Tarascon J.-M. // *J. Power Sources*. — 2009. — **189**. — P. 902—908.
286. Liu X., Peaslee D., Jost C.Z., Majzoub E.H. // *Phys. Chem. C*. — 2010. — **114**. — P. 14036—14041.
287. Wu H., Zhou M.I., Wang K. et al. // *Nanotechnology*. — 2009. — **20**. — P. 204002.
288. Fichtner M., Zhao-Karger Z., Hu J. et al. // *Ibid.* — 2009. — **20**. — P. 204029.
289. Ngene P., van Zwienen M.R., de Long P.E. // *Chem. Commun.* — 2010. — **46**. — P. 8201—8203.
290. Nielsen T.K., Bösenber U., Gosalawit R. et al. // *ACRNANO*. — 2010. — **4**. — P. 3903—3908.
291. Zaluska A., Zaluski L., Ström-Olsen J.O. // *Alloys and Compounds*. — 2000. — **307**. — P. 157—166.

292. *Borman R.C.* // *Ibid.* — 2003. — **356-357.** — P. 789—793.