

МАГНИЕВЫЕ ВОДОРОД-ГЕНЕРИРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ ГЕНЕРАЦИИ ВОДОРОДА

© А. А. Арбузов¹, С. А. Можжухин¹, М. В. Лотоцкий^{1,2}, Б. П. Тарасов^{1,3,4}

¹ Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, 142432, г. Черноголовка, Московская обл., пр. Академика Н. Н. Семенова, д. 1

² HySA Systems Centre of Competence, University of the Western Cape, Robert Sobukwe Rd., Bellville, 7535 South Africa

³ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, д. 1

⁴ Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Факультет физики, 101000, г. Москва, ул. Мясницкая, д. 20
E-mail: arbuzov@icp.ac.ru

Поступила в Редакцию 6 июля 2023 г.

После доработки 14 августа 2023 г.

Принята к публикации 5 сентября 2023 г.

В работе приведены результаты исследования взаимодействия композитов MgH_2 с графеноподобным или никель-графеновым материалом, полученных механохимической обработкой в атмосфере водорода, с водой и растворами лимонной кислоты различной концентрации. Установлено, что взаимодействие водного раствора лимонной кислоты с композитами характеризуется высокой скоростью: 98%-ный выход водорода достигается при мольном соотношении MgH_2 :лимонная кислота = 1:1. Разработано устройство для получения компримированного водорода из композитов, которое может быть использовано в автономных мобильных установках для генерации водорода под высоким давлением с последующей его заправкой в баллоны.

Ключевые слова: гидрид магния; водород; гидролиз; генератор водорода; графеноподобный материал; никель-графеновый материал; лимонная кислота

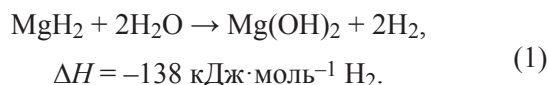
DOI: 10.31857/S004446182302010X; EDN: OTSOVR

Для успешного развития водородных энерготехнологий необходимы эффективные, безопасные и компактные системы хранения и транспортировки водорода. Из-за низкой плотности водорода ($0.0001 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$ при н.у.), взрывоопасности, возможности диффузии через материалы предъявляются особые требования к системам хранения водорода, особенно для мобильных или портативных устройств. Поэтому на-

ряду с различными способами обратимого хранения водорода, основанными на физических процессах (компрессия, сжижение) и использовании материалов-аккумуляторов водорода (адсорбентов с высокой удельной поверхностью, обратимо взаимодействующих с водородом металлических фаз и жидких органических соединений и др.), в последнее время особое внимание уделяется генерации водорода путем

взаимодействия различных водород-генерирующих материалов с водой и водными растворами [1]. Одним из самых перспективных водород-генерирующих материалов является MgH_2 , который наряду с высоким количеством выделяемого водорода (15.2 мас% H_2 без учета массы воды) отличается от других распространенных реагентов гидролиза, таких как NaBH_4 [2] или NaSi [3], дешевизной и экологической безопасностью. Кроме того, он стабилен в отсутствие влаги и, таким образом, характеризуется длительным сроком хранения и возможностью безопасной транспортировки.

Взаимодействие MgH_2 с водой — экзотермический процесс, протекающий по реакции с образованием H_2 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$:



Гидролиз MgH_2 начинается сразу при контакте с водой, но образующийся $\text{Mg}(\text{OH})_2$ формирует пассивирующую пленку, в результате чего реакция резко замедляется вплоть до полной остановки, при этом количество выделившегося водорода составляет 10–20% от максимального. Для предотвращения образования пассивирующего слоя предлагаются различные методы, например ультразвуковое воздействие [4], сплавление Mg с другими металлами [5], использование алкохолиза вместо гидролиза [6].

Другим подходом к увеличению скорости реакции является использование добавок солей, например галогенидов Na, K, Al или Mg, в водный раствор или предварительное их смешение с MgH_2 [7]. Предполагается, что при растворении соли во время гидролиза высвобождаются ионы водорода, которые способствуют разрушению слоя из основного $\text{Mg}(\text{OH})_2$, что приводит к ускорению протекания реакции между MgH_2 и водой. Скорость выделения водорода значительно зависит от способа введения галогенидов; так, скорость реакции с водой механообработанных смесей MgH_2 с галогенидами (NaCl , MgCl_2 , NH_4Cl и NH_4Br) выше, чем при взаимодействии MgH_2 с растворами соответствующих солей. При этом отмечается, что выход водорода не зависит от способа введения используемых солей. Также увеличение скорости гидролиза связано с выделением тепла при растворении соли.

Для дестабилизации или полного удаления пассивирующего слоя $\text{Mg}(\text{OH})_2$ предлагается использование кислот Бренстеда — водных растворов кислот или солей аммония [8]. К таким кислотам, используемым при генерации водорода, предъявляются следу-

ющие требования: растворимость соответствующей магниевой соли в воде; отсутствие агрессивности по отношению к материалам установки для получения водорода; отсутствие уноса паров кислоты, образованных в результате реакции с водородом; экологическая безопасность этих кислот и их магниевых солей. Этим требованиям удовлетворяют твердые органические кислоты (гликолевая, малоновая, лимонная и янтарная), их ангидриды или сложные эфиры, которые при взаимодействии с водой превращаются в соответствующие кислоты. В [9] авторы для генерации водорода предлагают использовать пасту, содержащую порошок MgH_2 и сложные эфиры карбоновых кислот (1,2,3-пропантриолтриацетат, пентаэритриттетрастеарат или диизонониловый эфир 1,2-циклогександикарбоновой кислоты). Однако для преодоления пассивации путем использования кислот Бренстеда необходимо введение большого их количества.

Еще одним методом повышения реакционной способности MgH_2 является его предварительная механическая активация [10]. Обработка в шаровой мельнице MgH_2 и его смесей с различными добавками приводит к получению материала с низкоразмерными частицами и увеличивает скорость гидролиза. Положительное влияние механической активации MgH_2 на процесс гидролиза связано с уменьшением агломерации частиц гидрида в процессе обработки, появлением дефектов и увеличением удельной поверхности материала. Для повышения эффективности механохимической обработки MgH_2 используются различные добавки, среди которых — оксиды и галогениды металлов [11] и углеродные материалы. Установлено заметное повышение активности композитов MgH_2 с углеродными материалами (графитом, углеродными нанотрубками и нановолокнами, графеновыми материалами) в реакциях термического разложения [12] и гидролиза [13].

Цель работы — выявление закономерностей генерации водорода при взаимодействии композитов MgH_2 с графеноподобным/никель-графеновым материалом с водой или раствором лимонной кислоты, а также разработка методики получения компримированного водорода путем взаимодействия водород-генерирующего материала с водным раствором лимонной кислоты.

Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ использовались: магниевый порошок марки МПФ-3 (99.95 мас%, НПП «ХИММЕТПРОДУКТ») с размером частиц 100–

200 мкм; водород (99.999 об%, ООО «НИИ КМ»); графеноподобный и никель-графеновый материалы; лимонная кислота (х.ч., ООО ТД «ХИММЕД»). Высокочистый водород выделяли при нагревании изготовленного в нашей лаборатории металлгидридного аккумулятора на основе интерметаллического соединения LaNi_5 . Конструкция, принцип действия и методика работы аналогичного аккумулятора описаны в [14]. Оксид графита получали окислением природного графита марки ГК-1 (содержание С не менее 99 мас%, золы <1 мас%, летучих соединений ≤ 0.5 мас%; влажность $\leq 0.5\%$; ООО «Графит-Гарант») в смеси KMnO_4 (ч.д.а., ООО ТД «ХИММЕД») и H_2SO_4 (ч.д.а., ООО ТД «ХИММЕД») с NaNO_3 (ч.д.а., ООО ТД «ХИММЕД») [15]. Графеноподобный материал получали термическим восстановлением оксида графита в атмосфере Ar (99.998 об%, ООО «Центрогаз») при температуре 900°C [15]. Никель-графеновый материал представляет собой графеноподобный материал, на поверхности которого закреплены наночастицы никеля размером 1–5 нм в количестве 5 мас%. Такой материал был получен одновременным восстановлением водородом при 500°C оксида графита и никеля(II) из смеси, предварительно приготовленной лиофильной сушкой дисперсии оксида графита в водном растворе $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (98%, Sisco Research Laboratories) [16]. Гидрирование Mg и Mg -графеновых композитов проводили механохимическим методом. Для этого 1 г магниевого порошка или смеси Mg с графеноподобным/никель-графеновым материалом в стальном стакане со стальными шарами обрабатывали в атмосфере водорода под давлением 25 атм в планетарно-шаровой мельнице Pulverisette 6 (Fritsch GmbH) при скорости вращения $500 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ [12].

Для анализа полученных материалов использовали комплекс физико-химических методов. Элементный состав определяли на универсальном элементном CHNOS анализаторе vario MICRO cube (Elementar). Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометрах ДРОН-УМ2 (НПО «Буревестник») и SIEMENS D500. Микрофотографии исследуемых материалов получены при помощи сканирующего электронного микроскопа Zeiss LEO SUPRA 25 (Carl Zeiss Industrielle Messtechnik GmbH). pH растворов определяли портативным pH-метром Hanna HI 8314 (Hanna Instruments). Исследование полноты и скорости взаимодействия MgH_2 и полученных композитов с водой или растворами лимонной кислоты различной концентрации проводили волюмометрическим методом при комнатной температуре, для чего 30 мг полученного композита помещали в трехгорлую кол-

бу с отводами для продувки аргоном, подачи воды (раствора лимонной кислоты) и соединения с измерительной бюреткой.

Обсуждение результатов

Установлено [17], что добавка графеноподобного и никель-графенового материалов к Mg позволяет увеличить в среде водорода скорость механосинтеза MgH_2 в 1.5–2 раза. Никель-графеновый материал выполняет как минимум три функции: 1 — является катализатором гидрирования, обеспечивая диссоциацию молекул водорода на атомы; 2 — увеличивает теплопроводность композиционного материала; 3 — препятствует спеканию высокодисперсных частиц при высокотемпературном разложении гидридных фаз. В процессе механохимического синтеза наряду с α -фазой MgH_2 во всех полученных образцах наблюдалось наличие метастабильной γ -фазы (рис. 1, а). Образец MgH_2 , полученный механохимической обработкой чистого Mg , содержит примеси нанокристаллического MgO , предположительно образовавшегося в результате окисления высокоактивного мелкодисперсного MgH_2 при работе с образцами и проведении исследований. Однако на рентгенограммах композитов с графеноподобным/никель-графеновым материалом рефлексы MgO имеют значительно меньшую интенсивность или не наблюдаются, что можно объяснить покрытием частиц MgH_2 , которое способно предотвращать окисление образцов композитов. Определены параметры кристаллической решетки α - MgH_2 (тетрагональная сингония: $a = 0.4515 \text{ нм}$, $c = 0.3019 \text{ нм}$) и γ - MgH_2 (орторомбическая сингония: $a = 0.4526 \text{ нм}$, $b = 0.5448 \text{ нм}$, $c = 0.4936 \text{ нм}$). Размер частиц MgH_2 во всех материалах, полученных механохимическим синтезом, находится в пределах от 0.5 до 5 мкм (рис. 1, б).

При реакции с водой полученного механохимическим методом MgH_2 за 1 мин достигается степень превращения $\alpha = 0.08$, и к 13-й минуте проведения процесса α составляет 0.12 (рис. 2, а, кривая 1). Максимальная скорость взаимодействия регистрируется на начальном этапе (до 30 с), затем она значительно снижается из-за образования пленки $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и через 2 мин с начала проведения реакции практически не зависит от времени. Зависимости степени превращения в реакции гидролиза от времени для композитов (рис. 2, а, кривые 2 и 3) имеют аналогичный характер. Степень превращения при взаимодействии с водой композитов MgH_2 с графеноподобным/никель-графеновым материалом спустя 1 мин после начала взаимодействия составляет 0.16, а через 13 мин

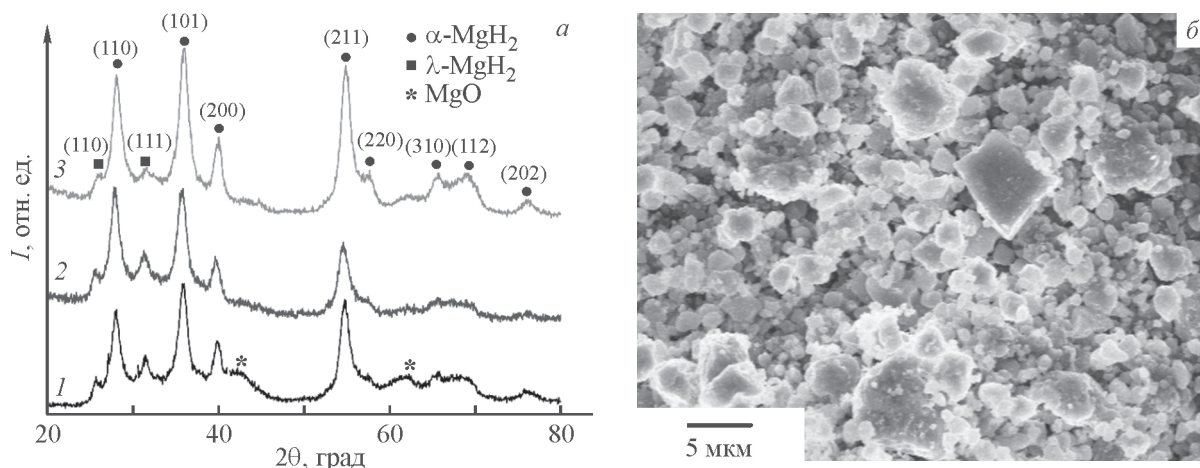


Рис. 1. Дифрактограммы: 1 — MgH₂, 2 — композита MgH₂ с графеноподобным материалом, 3 — композита MgH₂ с никель-графеновым материалом (а); микрофотография композита MgH₂ с никель-графеновым материалом, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа (б).

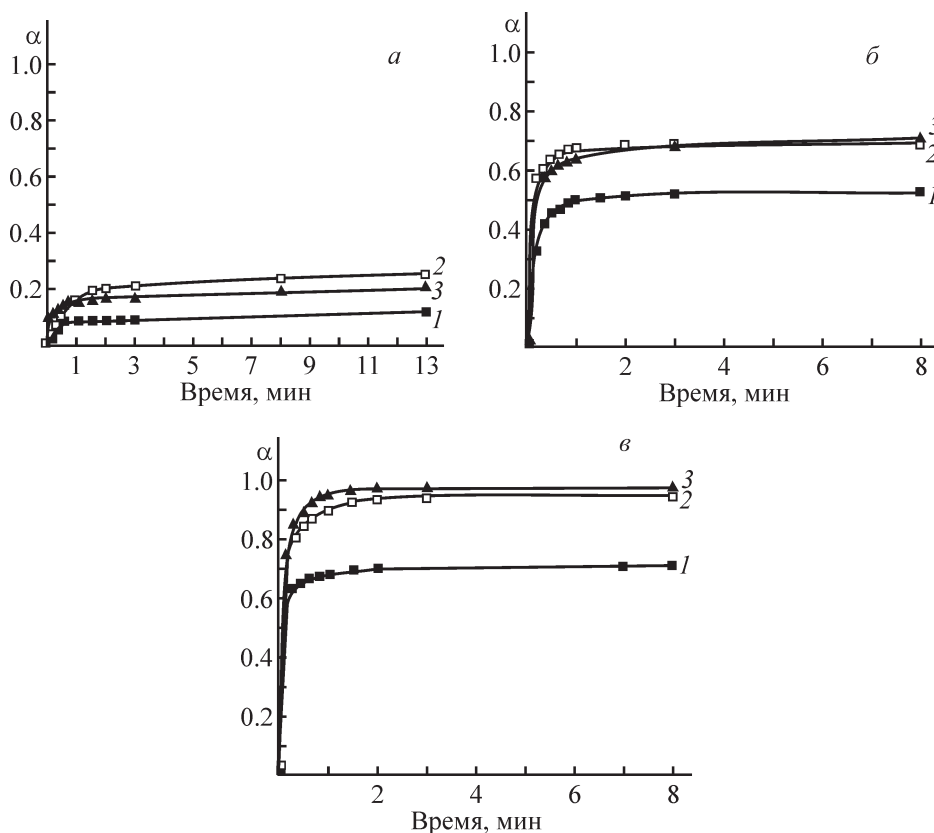


Рис. 2. Зависимость степени превращения от времени в реакции MgH₂ (1), композитов MgH₂ с графеноподобным (2) и никель-графеновым материалами (3) с водой (а), 0.1 М (б) и 0.3 М (в) раствором лимонной кислоты.

α достигает 0.25 и 0.21 соответственно. Добавка графеноподобного/никель-графенового материала в процессе механохимического синтеза MgH₂ способствует увеличению степени превращения в реакции гидролиза в 1.8–2 раза (рис. 2, а). В [16] отмечалась

одинаковая реакционная способность α- и γ-модификаций MgH₂ по отношению к воде, поэтому высокое содержание γ-модификации MgH₂ в композитах с графеноподобным/никель-графеновым материалом не является определяющим фактором в повышении

их активности. Наблюдаемый эффект, по-видимому, связан с увеличением количества дефектов и уменьшением размера частиц в процессе механохимического синтеза за счет добавок графеноподобного/никель-графенового материала, которые способны стабилизировать субмикрометровые частицы MgH_2 и препятствовать их агломерации.

Лимонная кислота $[\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})-\text{CH}_2\text{COOH}]$ является трехосновной, хорошо растворимой в воде (133 г в 100 г воды) органической кислотой, константы диссоциации для первой, второй и третьей ступеней при 25°C составляют $7.4 \cdot 10^{-4}$, $1.8 \cdot 10^{-5}$ и $4.0 \cdot 10^{-7}$ соответственно.* Для исследования особенностей взаимодействия MgH_2 с лимонной кислотой были определены pH растворов после проведения реакции при различном соотношении реагентов. Так, при мольном соотношении MgH_2 :лимонная кислота, равном 3:2, после окончания реакции наблюдалось образование осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$, а pH раствора составил 8.7 (pH исходного раствора лимонной кислоты — 1.2). После взаимодействия MgH_2 с водным раствором лимонной кислоты при мольном соотношении 1:1 и 1:2 образование осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$ не наблюдалось, а pH конечного раствора составил 3.5 и 2.6 соответственно.

В течение первых 10 с взаимодействия MgH_2 с 0.1 М раствором лимонной кислоты достигается максимальная скорость реакции, при этом α составляет 0.33. Спустя 2 мин взаимодействия α возрастает до 0.52 и в дальнейшем не зависит от времени. Зависимости α от времени реакции раствора лимонной кислоты с композитами MgH_2 /графеноподобный материал и MgH_2 /никель-графеновый материал имеют схожий вид, однако реакции характеризуются более высокой скоростью на начальном этапе взаимодействия и большим выходом водорода по сравнению с MgH_2 . Спустя 10 с взаимодействия α составляет 0.52, а через 2 мин с начала проведения реакции достигает 0.68. Увеличение концентрации лимонной кислоты до 0.3 моль $\cdot$ л $^{-1}$ (соответствует мольному соотношению MgH_2 :лимонная кислота = 1:1) приводит к увеличению выхода водорода и скорости реакции при взаимодействии с механохимически синтезированными MgH_2 и композитами MgH_2 с графеноподобным и никель-графеновым материалами. Так, спустя 10 с реакции с MgH_2 степень превращения составляет 0.59, а через 2 мин достигает 0.70. Степени превращения при взаимодействии 0.3 моль $\cdot$ л $^{-1}$ раствора лимонной кислоты с композитами MgH_2 /графенопо-

добный материал и MgH_2 /никель-графеновый материал имеют схожие значения: 0.75 и 0.76 после 10 с и 0.95 и 0.98 после 2 мин соответственно. Увеличение скорости реакции и выхода водорода при введении в Mg графеноподобного/никель-графенового материала наряду с увеличением количества дефектов и стабилизацией субмикрометровых частиц MgH_2 может быть связано с образованием буферного раствора цитрат магния/лимонная кислота, который способен поддерживать требуемый для полного завершения реакции pH, предотвращая образование пассивирующего слоя $\text{Mg}(\text{OH})_2$ на поверхности частиц MgH_2 .

Ранее [18] сообщалось, что при взаимодействии MgH_2 с раствором лимонной кислоты степень превращения, близкая к 1, достигается при мольном соотношении MgH_2 :лимонная кислота = 1:2. Это приводит к существенным ограничениям при практическом применении, поскольку для производства 1 м 3 водорода (н.у.) необходимо 0.587 кг MgH_2 и 8.574 кг лимонной кислоты. Использование композитов MgH_2 с графеноподобным/никель-графеновым материалом позволяет получать водород с выходом 95–98% при мольном соотношении MgH_2 :лимонная кислота = 1:1. Таким образом, при применении композитов, описанных в работе, для генерации водорода с высоким выходом необходимо в 2 раза меньше лимонной кислоты. Это значительно увеличивает возможность их практического применения, например, при создании мобильных автономных систем для генерации и компримирования водорода.

Получать и компримировать водород можно, используя стандартную аппаратуру: электролизер и компрессор, но такая схема непригодна для устройств, работающих в полевых условиях и требующих мобильных источников получения и компримирования водорода. Поэтому существует множество способов и устройств для решения вышеуказанной задачи, основанных на применении водород-генерирующих материалов, к которым предъявляются следующие требования: дешевизна, безопасность хранения и доступность [19, 20]. В ходе работы была разработана технология для получения компримированного водорода, которая может быть использована в автономных мобильных установках для генерации водорода под высоким давлением с последующей его заправкой в баллоны и использованием для питания топливных элементов, обеспечивающих работу беспилотных летательных аппаратов, телекоммуникационного оборудования, компьютерной техники и других автономных объектов электропотребления. Получение компримированного водорода заключается в проведении химической реакции водород-генерирующего мате-

* Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. С. 251.

риала, в качестве которого могут быть использованы Mg , MgH_2 или описанные выше композиты MgH_2 с графеноподобным/никель-графеновым материалом, с жидким реагентом — раствор лимонной кислоты — в замкнутом объеме. Разработанное техническое решение включает устройство для получения компримированного водорода (рис. 3), в котором обеспечивается раздельное хранение водород-генерирующего материала в реакторе 1 и раствора лимонной кислоты в резервуаре 6. После открытия крана 4 раствор кис-

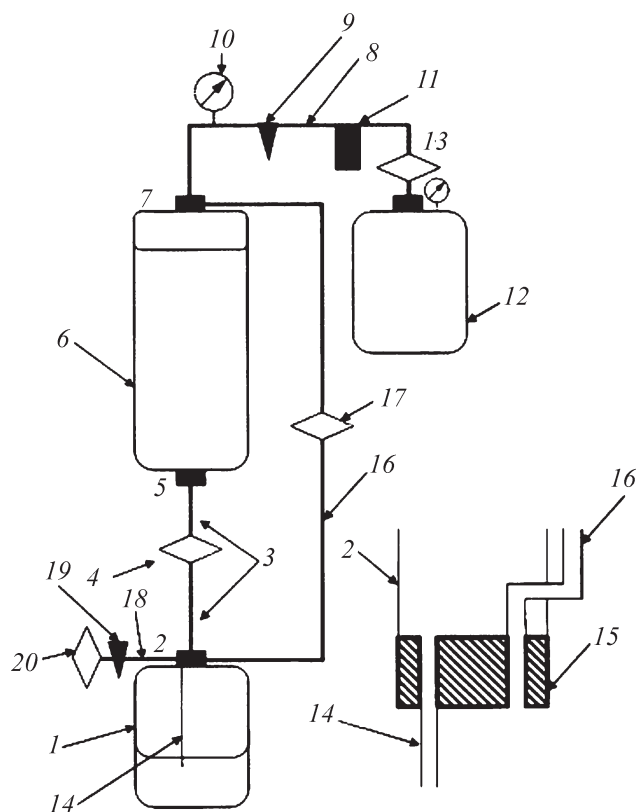


Рис. 3. Устройство для получения компримированного водорода.

1 — реактор, 2 — штуцер-дозатор, 3 — трубка для соединения реактора и резервуара, 4 — кран для отделения резервуара от реактора, 5 — штуцер для соединения резервуара с краном, 6 — резервуар, 7 — штуцер для соединения резервуара и газотводной трубки с системой очистки водорода, 8 — трубка для соединения элементов системы очистки водорода, 9 — предохранительный клапан системы очистки водорода, 10 — датчик давления, 11 — фильтрующие элементы, 12 — заправляемый баллон, 13 — кран заправляемого баллона, 14 — трубка для подачи жидкого реагента, 15 — уплотнение штуцера-дозатора, 16 — газотводная трубка, 17 — кран газотводной трубки, 18 — трубка системы сброса избыточного давления, 19 — предохранительный клапан системы сброса избыточного давления, 20 — кран системы сброса избыточного давления.

лоты начнет поступать в реактор 1 сначала по трубке для соединения реактора и резервуара 3, затем — по трубке для подачи жидкого реагента 14, закрепленной при помощи уплотнения штуцера-дозатора 15 в штуцере-дозаторе 2, а выделяющийся водород по газотводной трубке 16, снабженной краном 17, — в резервуар 6. При необходимости остановить наполнение заправляемого баллона 12 требуется закрыть кран для отделения резервуара от реактора 4. При этом для предотвращения разрушения реактора 1 из-за высокого давления водорода, образовавшегося в результате взаимодействия водород-генерирующего материала с лимонной кислотой, поступившей в реактор до закрытия крана 4, предусмотрено наличие системы сброса избыточного давления, состоящей из трубки системы сброса избыточного давления 18, предохранительного клапана 19 и (или) крана системы сброса избыточного давления 20. В качестве реактора и резервуара можно использовать композитные или любые другие баллоны, материал которых инертен к реагентам и продуктам реакции.

Для демонстрации работы разработанного устройства были проведены испытания по заполнению водородом композитного баллона объемом 1 л до давления 100 атм (рис. 4). В реактор 1 емкостью 1 л помещали навеску Mg массой 148 г, а в резервуар для хранения жидкого реагента 6 — 1.6 л лимонной кислоты концентрацией 4 моль·л⁻¹. После начала взаимодействия Mg с лимонной кислотой подключенный к устройству баллон постепенно заполнялся водородом до давления 100 атм, при этом скорость и

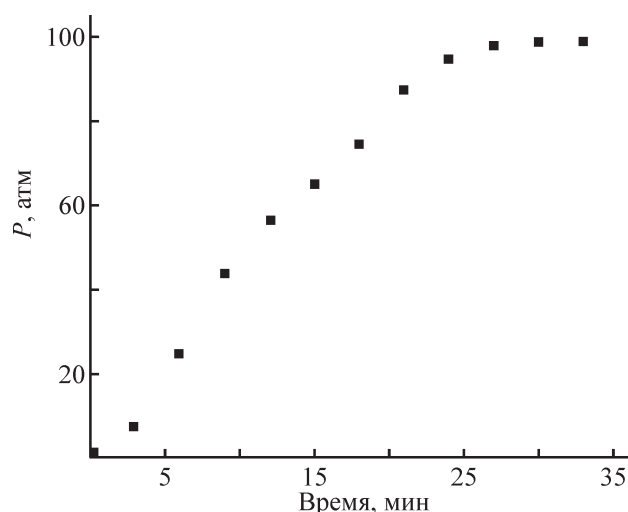


Рис. 4. Пример достижения давления 100 атм в процессе заполнения баллона водородом при помощи предлагаемого устройства.

полнота заполнения контролировалась с помощью крана, соединяющего реактор 1 и резервуар 6.

Полное заполнение подключаемого баллона объемом 1 л до давления 100 атм достигается за 30 мин. Следует отметить, что невысокая скорость заполнения обусловлена контролируемым ограничением подачи лимонной кислоты в реактор из-за быстрого разогревания реакционной смеси, а также использованием в качестве водород-генерирующего материала Mg. Для увеличения скорости заполнения водорода необходимо обеспечить более эффективный теплообмен и применение описанных в статье композитов. Использование композитов MgH_2 с графеноподобным/никель-графеновым материалом также позволяет значительно снизить необходимое количество лимонной кислоты, что приведет к увеличению мобильности устройства.

Выводы

Композиты MgH_2 с графеноподобным/никель-графеновым материалом могут быть использованы в качестве водород-генерирующих материалов, характеризующихся высокой скоростью выделения и большим выходом водорода.

Разработанный способ и созданное устройство могут быть использованы для заполнения баллонов сжатого водорода. Такое устройство обладает простой разборной конструкцией, функционирует без использования дополнительных источников энергии, позволяет получать водород и наполнять им один или несколько последовательно заправляемых баллонов до требуемого давления.

Благодарности

При выполнении работы использовано оборудование Аналитического центра коллективного пользования Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (мегагрант, соглашение №075-15-2022-1126).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Арбузов Артем Андреевич, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1722-8322>

Можжухин Сергей Александрович

РИНЦ Author ID: 951634

Лотоцкий Михаил Владимирович, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8387-2856>

Тарасов Борис Петрович, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1062-3063>

Список литературы

- [1] Liu Z., Zhong J., Leng H., Xia G., Yu X. Hydrolysis of Mg-based alloys and their hydrides for efficient hydrogen generation // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. P. 18988–19000. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.063>
- [2] Abdelhamid H. N. A Review on hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. P. 726–765. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.186>
- [3] Agrawal T., Ajitkumar R., Prakash R., Nandan G. Sodium silicide as a hydrogen source for portable energy devices: A Review // *Mater. Today: Proc.* 2018. V. 5. P. 3563–3570. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.11.605>
- [4] Hiroi Sh., Hosokai S., Akiyama T. Ultrasonic irradiation on hydrolysis of magnesium hydride to enhance hydrogen generation // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2011. V. 36. P. 1442–1447. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.10.093>
- [5] Kravchenko O. V., Sevastyanova L. G., Urvanov S. A., Bulychev B. M. Formation of hydrogen from oxidation of Mg, Mg alloys and mixture with Ni, Co, Cu and Fe in aqueous salt solutions // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2014. V. 39. P. 5522–5527. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.01.181>
- [6] Grosjean M.-H., Zidoune M., Huot J.-Y., Roué L. Hydrogen generation via alcoholysis reaction using ball-milled Mg-based materials // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2006. V. 31. P. 1159–1163. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.10.001>
- [7] Gan D., Liu Y., Zhang J., Zhang Y., Cao Ch., Zhu Y., Li L. Kinetic performance of hydrogen generation enhanced by $AlCl_3$ via hydrolysis of MgH_2 prepared by hydriding combustion synthesis // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2018. V. 43. P. 10232–10239. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.119>
- [8] Hiraki T., Hiroi S., Akashi T., Okinaka N., Akiyama T. Chemical equilibrium analysis for hydrolysis of magnesium hydride to generate hydrogen // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. V. 37. P. 12114–12119. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.06.012>

- [9] Pat. US 10239753 B2 (publ. 2019). Composite material for hydrolytically generating hydrogen, device for hydrolytically generating hydrogen, method for generating hydrogen, device for generating electric energy, and possible applications.
- [10] Pighin S. A., Urretavizcaya G., Bobet J.-L., Castro F. J. Nanostructured Mg for hydrogen production by hydrolysis obtained by MgH_2 milling and dehydriding // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 827. ID 154000. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154000>
- [11] Grosjean M.-H., Zidoune M., Roué L., Huot J.-Y. Hydrogen production via hydrolysis reaction from ball-milled Mg-based materials // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2006. V. 31. P. 109–119. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.01.001>
- [12] Tarasov B. P., Arbuzov A. A., Mozhzhukhin S. A., Volodin A. A., Fursikov P. V., Lototsky M. V., Yartys V. A. Hydrogen storage behavior of magnesium catalyzed by nickel-graphene nanocomposites // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. P. 29212–29223. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.033>
- [13] Лукашев Р. В., Яковлева Н. А., Клямкин С. Н., Тарасов Б. П. // *ЖНХ*. 2008. Т. 53. № 3. С. 389–396. <https://www.elibrary.ru/ijkqyh> [Lukashev R. V., Yakovleva N. A., Klyamkin S. N., Tarasov B. P. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2008. V. 53. N 3. P. 343–349. <https://doi.org/10.1134/S0036023608030017>].
- [14] Сон В. Б., Шимкус Ю. Я., Можжухин С. А., Бочарников М. С., Фокина Э. Э., Тарасов Б. П. Применение интерметаллидов $(\text{La,Ce})\text{Ni}_5$ в системах водородного аккумулирования энергии // *ЖПХ*. 2020. Т. 93. № 9. С. 1332–1339. <https://doi.org/10.31857/S0044461820090108>
- [Son V. B., Shimkus Yu. Ya., Mozhzhukhin S. A., Bocharnikov M. S., Fokina E. E., Tarasov B. P. Application of intermetallics $(\text{La,Ce})\text{Ni}_5$ in hydrogen energy storage systems // *Russ. J. Appl. Chem.* 2020. V. 93. N 9. P. 1380–1386. <https://doi.org/10.1134/S1070427220090104>].
- [15] Арбузов А. А., Мурадян В. Е., Тарасов Б. П. Синтез графеноподобных материалов восстановлением оксида графита // *Изв. АН. Сер. хим.* 2013. № 9. С. 1962–1966. <https://www.elibrary.ru/tfmpan> [Arbuzov A. A., Muradyan V. E., Tarasov B. P. Synthesis of graphenelike materials by graphite oxide reduction // *Russ. Chem. Bull.* 2013. V. 62. N 9. P. 1962–1966. <https://doi.org/10.1007/s11172-013-0284-x>].
- [16] Пат. РФ 2660232 (опубл. 2018). Никель-графеновый катализатор гидрирования и способ его получения.
- [17] Tarasov B. P., Arbuzov A. A., Volodin A. A., Fursikov P. V., Mozhzhukhin S. A., Lototsky M. V., Yartys V. A. Metal hydride — Graphene composites for hydrogen based energy storage // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 896. ID 162881. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162881>
- [18] Kushch S. D., Kuyunko N. S., Nazarov R. S., Tarasov B. P. Hydrogen-generating compositions based on magnesium // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2011. V. 36. P. 1321–1325. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.06.115>
- [19] Pat. US 7037483 B2 (publ. 2006). Process for producing high-pressure hydrogen and system for producing high-pressure hydrogen.
- [20] Pat. US 8636961 B2 (publ. 2014). Fuels for hydrogen generating cartridges.