

XVI МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ТЕРМИЧЕСКОМУ  
АНАЛИЗУ И КАЛОРИМЕТРИИ В РОССИИ

УДК 536.541.183

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОБРАТИМОЙ АБСОРБЦИИ  
ВОДОРОДА СПЛАВОМ  $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}V_{0.5}$

© 2021 г. Е. Ю. Аникина<sup>а,\*</sup>, В. Н. Вербцкий<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

\*e-mail: helena-anikina@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.07.2020 г.

После доработки 21.10.2020 г.

Принята к публикации 21.10.2020 г.

Изучена термодинамика процессов гидрирования и дегидрирования интерметаллического соединения (ИМС)  $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}V_{0.5}$  со структурой фазы Лавеса С14 калориметрическим методом в области температур от 323 до 373 К и при давлении водорода до 50 атм. Получены функциональные зависимости  $P=f(C)$ ,  $\Delta H_{\text{абс}}(\Delta H_{\text{дес}})=f(C)$  ( $P$  – равновесное давление водорода,  $\Delta H_{\text{абс}}(\Delta H_{\text{дес}})$  – парциальная молярная энтальпия абсорбции (десорбции),  $C = N/\text{ИМС}$ ) с использованием калориметра типа Тиана–Кальве, соединенного с волюметрической установкой Сиверта. Установлено, что значения энтальпии для процессов абсорбции и десорбции не постоянны, а изменяются в зависимости от температуры эксперимента. Также установлено, что  $C_{\text{макс}} = 2.9$  при 298 К и давлении водорода 50 атм.

**Ключевые слова:**  $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}V_{0.5}$ , гидрид, калориметрия, абсорбция, десорбция, энтальпия, энтропия

**DOI:** 10.31857/S0044453721050022

В настоящее время человечество столкнулось с серьезной проблемой, а именно – с промышленным (антропогенным) загрязнением окружающей среды. Вот почему интерметаллические соединения, обратимо реагирующие с водородом и образующие гидриды при температуре окружающей среды и невысоком давлении водорода, приобретают особое значение при решении различных технологических проблем. Многокомпонентные сплавы на основе Zr–Ti–Mn с гексагональной структурой фазы Лавеса С14 принадлежат к группе таких ИМС [1–10]. Низкая стоимость этих сплавов по сравнению с ИМС, содержащими редкоземельные металлы, большая водородоемкость, высокая скорость гидрирования, устойчивость к деградации при циклировании являются преимуществами при использовании их для решения различных технологических задач. Сплавы со структурой фазы Лавеса на основе Zr–Ti–Mn–V имеют большую область гомогенности. Равновесное давление водорода и температура, при которой происходит реакция водорода с ИМС, могут быть трансформированы незначительным изменением концентрации металла (или металлов) в сплаве [11–22], что часто необходимо для их использования на практике.

Для производства стационарных и мобильных аккумуляторов, водородных компрессоров и т.д. необходимо проводить технологические расчеты

на основе доступных термодинамических характеристик гидридов ИМС.

Обычно теплоту реакции водорода с ИМС рассчитывают, используя уравнение Вант-Гоффа [1–3, 11, 12, 16, 17, 19–21]. Но часто этот метод не дает точного значения энтальпии реакции водорода с ИМС, так как энтальпия реакции может изменяться с температурой процесса и концентрацией водорода в ИМС. В данной работе мы представляем результаты исследования реакции водорода с соединением  $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}V_{0.5}$ , имеющим нестехиометрический состав, двумя методами. Первый метод калориметрический, второй – метод измерения  $P$ – $C$ – $T$ -изотерм ( $P$  – равновесное давление водорода,  $C$  – концентрация водорода в ИМС,  $C = N/\text{ИМС}$ ,  $T$  – температура эксперимента). Ранее на основе анализа дифракции нейтронов установлено [23–25], что в суб-стехиометрических соединениях типа  $AB_2$  со структурой фазы Лавеса С14 атомы А-компонента частично занимают кристаллографические позиции В-компонента. Поэтому фактически соединение  $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}V_{0.5}$  правильно записать как  $AB_2$  ( $Ti_{0.89}Zr_{0.11}$ ) ( $Mn_{1.43}V_{0.52}Ti_{0.05}$ ).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИМС  $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}V_{0.5}$  синтезировали методом электродуговой плавки стехиометрической смеси чистых исходных металлов: Ti (99.99%), Zr

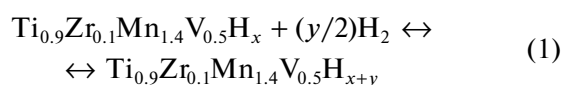
(99.99%), Mn (99.9%) и V (99.9%) в атмосфере аргона под давлением 2 атм. Металлический марганец брали с избытком 4 мас. %, чтобы скорректировать возможные потери металла в процессе плавки. Состав полученного сплава контролировали взвешиванием шихты перед процессом плавки и взвешиванием полученного образца после плавки, а также методом рентгено-флуоресцентного анализа на спектрометре Rigaku Primus II. Для того, чтобы достичь равномерного распределения компонентов, слиток переворачивали и переплавляли 4 раза. Полученный образец отжигали в запаянной кварцевой ампуле при остаточном давлении аргона 0.01 атм и температуре 1073 К в течение 240 ч.

Рентгенофазовые анализы исходного образца  $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}V_{0.5}$  и его гидрида  $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}V_{0.5}H_{2.9}$  выполняли на дифрактометре Huber G 670 Image Plate Guinier camera ( $CuK_{\alpha}$ -излучение). Данные рентгенофазового анализа показали, что исходный образец был однофазным ИМС с гексагональной кристаллической структурой фазы Лавеса C14 (пространственная группа  $P6_3/mmc$ ). Структурные данные уточняли по методу Ритвельда [26]. Параметры ячейки исходного образца и его гидрида:  $a = 4.917$  (3) Å,  $c = 8.049$  (3) Å,  $V = 168.5\text{Å}^3$ ,  $c/a = 1.637$  для  $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}V_{0.5}$  и  $a = 5.267$  (6) Å,  $c = 8.596$  (3) Å,  $V = 206.9\text{Å}^3$ ,  $c/a = 1.632$ ,  $\Delta V = (V_{\text{hyd}} - V_{\text{ИМС}})/V_{\text{ИМС}} = 22.5\%$  для  $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}V_{0.5}H_{2.9}$ . Как можно видеть из данных рентгенофазового анализа, гидрирование исходного образца не привело к изменению его кристаллической структуры. Полученный гидрид был однофазным соединением с гексагональной структурой фазы Лавеса C14, но его объем увеличился на 22.5%.

Изотермические отношения давление–состав и теплоты абсорбции (десорбции) в системе  $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}V_{0.5}-H_2$  были изучены в интервале температур 323–373 К и давлении водорода до 50 атм. Для этого исследования мы использовали теплопроводящий дифференциальный калориметр типа Тиана–Кальве ДАК-12, соединенный с волюметрической установкой Сивертса для измерения волюметрическим методом количества поглощенного или выделившегося водорода. Схема аппарата, методика эксперимента и анализ собранных данных описаны в работах [27, 28]. Дозирующий и реакционный объемы определяли в сериях измерений расширения газа из калиброванных колб в объем (используя уравнения состояния идеального газа  $0 < P < 1$  атм). Точность измеряемого объема составляла 0.05% от измеряемой величины. Такая конструкция калориметра позволяла исключить поправки на тепловой эффект ввода газа в систему и изменения в окружающей среде при длительном течении эксперимента.

Так как  $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}V_{0.5}$  обратимо реагирует с водородом, один и тот же образец (2.4456 г) использовали во всех экспериментах. Перед началом каждого эксперимента по абсорбции водорода остаточный водород десорбировали при 650–680 К при высоком вакууме вне калориметра. Ошибку эксперимента рассчитывали согласно рекомендациям IUPAC [29] как стандартное отклонение от среднего значения  $\delta = \sqrt{\sum \Delta^2 / (n - 1)}$ , где  $\Delta$  – отклонение от среднего значения и  $n$  – количество данных точек. Чистота водорода была 99.9999%.

Относительную молярную энтальпию абсорбции (десорбции)  $\Delta H_{\text{абс}}$  ( $\Delta H_{\text{дес}}$ ) определяли из теплового эффекта реакции



по уравнению  $Q = SA/\Delta n$ , где  $S$  – площадь под кривой тепловыделения,  $A$  – чувствительность прибора, определяемая по электрической калибровке для каждого эксперимента (мДж/мм<sup>2</sup>), и  $\Delta n$  – количество молей водорода, выделяющегося (поглощающегося). В работе [30] было показано, что измеряемые теплоты соответствуют энтальпиям реакции, когда выражаются на моль  $H_2$  или  $1/2H_2$ .

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### *P–C–T-измерения*

Реакция взаимодействия водорода с  $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}V_{0.5}$  была изучена при температурах 323, 333, 353 and 373 К и давлении водорода до 50 атм. Были получены *P–C*-изотермы для процессов абсорбции и десорбции. Зависимости  $P = f(C)$  показаны на рис. 1 и 2.

На полученных зависимостях *P–C* (см. рис. 1 и 2) мы можем выделить три области:  $0 < C < 1.0$ ,  $1.0 < C < 2.3$  и  $C > 2.3$ . Первая область соответствует образованию  $\alpha$ -твердого раствора водорода в ИМС. Система  $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}V_{0.5}-H_2$  имеет широкую  $\alpha$ -область в интервале температур от 323 до 373 К. Такая широкая  $\alpha$ -область является характерным свойством интерметаллических соединений со структурой фазы Лавеса C14, содержащих ванадий [4, 14, 15, 20]. Вторая область – это область сосуществования двух фаз  $\alpha + \beta$ . Третья область ( $C > 2.3$ ) – это область раствора водорода в фазе  $\beta$ -гидрида. Следует также отметить существование точек перегиба при  $C \sim 1$  на зависимостях абсорбции и десорбции, полученных для каждой температуры. Более того, увеличение температуры эксперимента не приводит к изменению этой позиции, только увеличивает наклон плато и сокращает его протяженность.

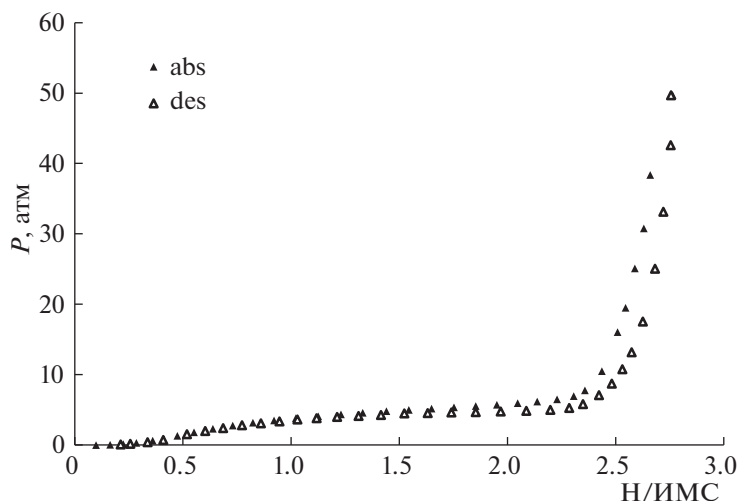


Рис. 1. Изотермы абсорбции и десорбции водорода при 323 К для системы  $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}V_{0.5}-H_2$ .

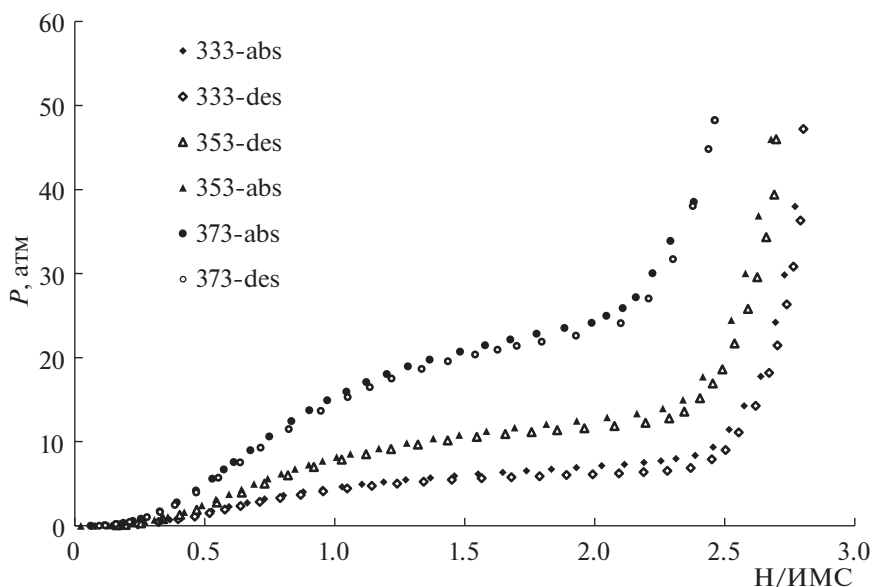


Рис. 2. Изотермы абсорбции и десорбции водорода при 333, 353 и 373 К для системы  $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}V_{0.5}-H_2$ .

Также необходимо отметить другое характерное свойство системы  $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}V_{0.5}-H_2$ . Как можно видеть на рис. 1 и 2, гистерезис давления водорода для процессов абсорбции и десорбции очень мал. Кроме этого, величина гистерезиса отличается в разных областях концентрации водорода в  $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}V_{0.5}$ , как это показано в табл. 1. Мы рассчитали величину гистерезиса как  $\ln(P_{абс}/P_{дес})$  и как потери тепла в окружающую среду при циклировании (на  $1/2H_2$ ), используя уравнение [31]:

$$w = 1/2RT \ln(P_a/P_d) = -q. \quad (2)$$

#### Калориметрические результаты

Зависимости парциальных мольных энтальпий абсорбции и десорбции от концентрации водорода  $C$  в исследуемом соединении, полученные при 323, 333, 353 и 373 К, представлены на рис. 3–5.

Можно видеть, что при  $0 < C < 0.1$  значения энтальпии абсорбции по абсолютной величине очень высоки ( $-68$  кДж/(моль  $H_2$ )). Мы предполагаем, что в этой области концентраций водорода в  $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}V_{0.5}$  имеем дело с процессом хемосорбции водорода на поверхности ИМС. Затем значения энтальпии уменьшаются по абсолютной величине. Зависимость  $|\Delta H_{абс}|$  от  $C$  проходит

**Таблица 1.** Значения гистерезиса при различных температурах и концентрациях водорода в системе  $\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Mn}_{1.4}\text{V}_{0.5}-\text{H}_2$ 

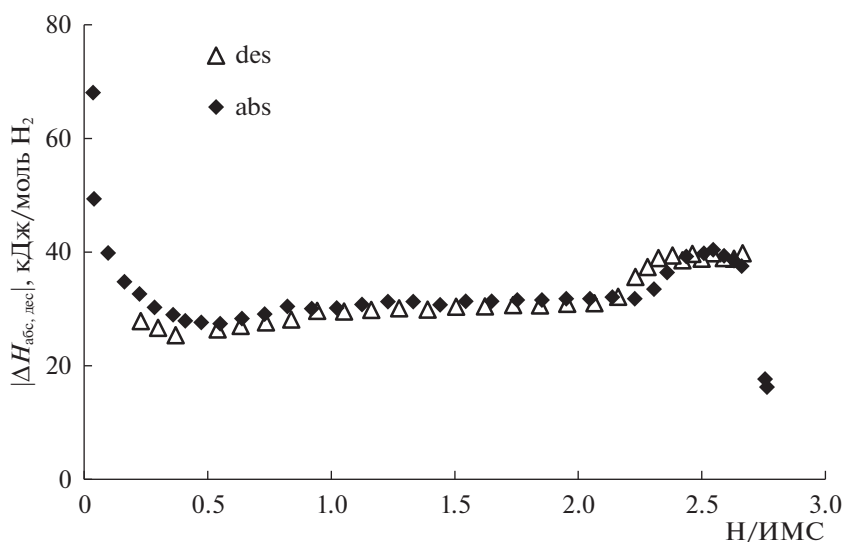
Соединение	$T, \text{K}$	$\text{H}/\text{ИМС}$	$\ln(P_{\text{абс}}/P_{\text{дес}})$	$1/2RT\ln(P_{\text{абс}}/P_{\text{дес}})$ , Дж/(моль $1/2\text{H}_2$ )
$\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Mn}_{1.4}\text{V}_{0.5}$	323	1.5	0.166	223.9
		2.5	0.321	432.3
	333	1.5	0.079	110.0
		2.5	0.236	326.9
	353	1.5	0.061	90.1
		2.4	0.156	229.2
$\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Mn}_{1.3}\text{V}_{0.7}$ [32]	345	2.5	0.29	415.9
$\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Fe}_{0.1}\text{V}_{0.4}\text{Mn}_{1.5}$ [31]	298	1.5	—	$\approx 300$

через минимум при  $0.4 < C < 0.7$  ( $|\Delta H_{\text{абс}}| \sim 25\text{--}26$  кДж/(моль  $\text{H}_2$ )) и после этого значения энтальпии начинают расти. Высокие значения  $|\Delta H_{\text{абс}}|$  в начальной области можно объяснить наличием водородных ловушек в ИМС, образованных элементами (Ti и V), имеющими высокое сродство к водороду. Известно [23–25], что водород располагается в тетраэдрических междоузлиях  $[\text{A}_2\text{B}_2]$  и  $[\text{AB}_3]$  в ИМС с гексагональной структурой фазы Лавеса C14. Если мы рассматриваем  $\text{ZrMn}_2$ , где ловушечные междоузлия образованы двумя атомами циркония и двумя атомами марганца, то ловушки — это дефекты в интерметаллическом соединении, где раствор водорода особенно энергичен, и в общем ловушки — это не совсем тетраэдры  $\text{A}_2\text{B}_2$ .

В нашем случае атомы ванадия и некоторая часть атомов титана занимают В-позиции (28 ат. %). Это приводит к образованию междоузлий с силь-

ным сродством к водороду, действующих как ловушки. Мы можем предположить, что некоторые междоузлия  $[\text{A}_2\text{B}_2]$  трансформировались в  $[\text{A}_4]$  и  $[\text{A}_3\text{B}]$ , которые реагируют с водородом с выделением большего количества энергии. Вот почему мы предполагаем, что в этом случае ловушки, заполняемые водородом на начальной стадии гидрирования, не являются тетраэдрами, имеющими дефекты, как об этом указывалось в работе [33], но они образованы элементами, которые имеют высокое сродство к водороду.

Увеличение концентрации водорода в ИМС приводит к появлению сил отталкивания атомов  $\text{H}-\text{H}$  в системе  $\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Mn}_{1.4}\text{V}_{0.5}-\text{H}_2$ . Дальнейшее увеличение концентрации водорода в ИМС ведет к росту значений  $|\Delta H_{\text{абс}}|$  и при  $C \sim 0.9$  (323 К) начинает образовываться  $\beta$ -фаза. На изотермах  $P-C$  в этой области концентраций существуют точки перегиба. Значения энтальпии по абсолютной вели-

**Рис. 3.** Зависимости энтальпии абсорбции и десорбции водорода от состава при 323 К.

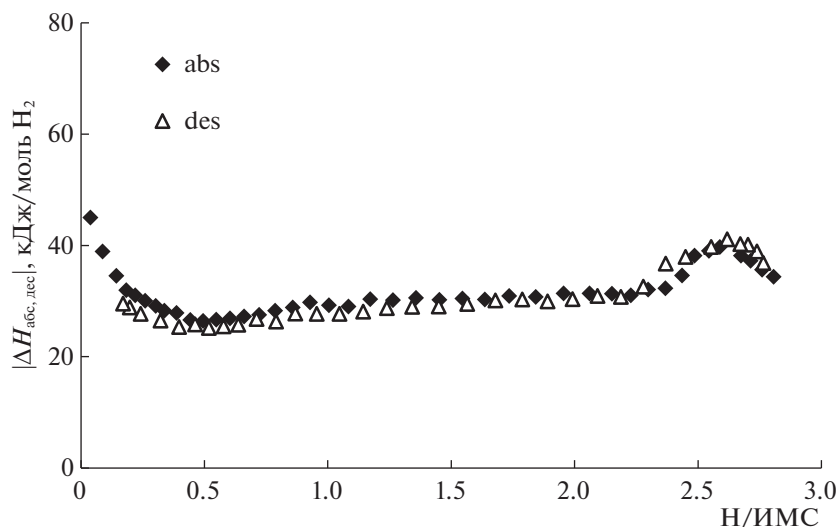


Рис. 4. Зависимости энтальпии абсорбции и десорбции водорода от состава при 333 К.

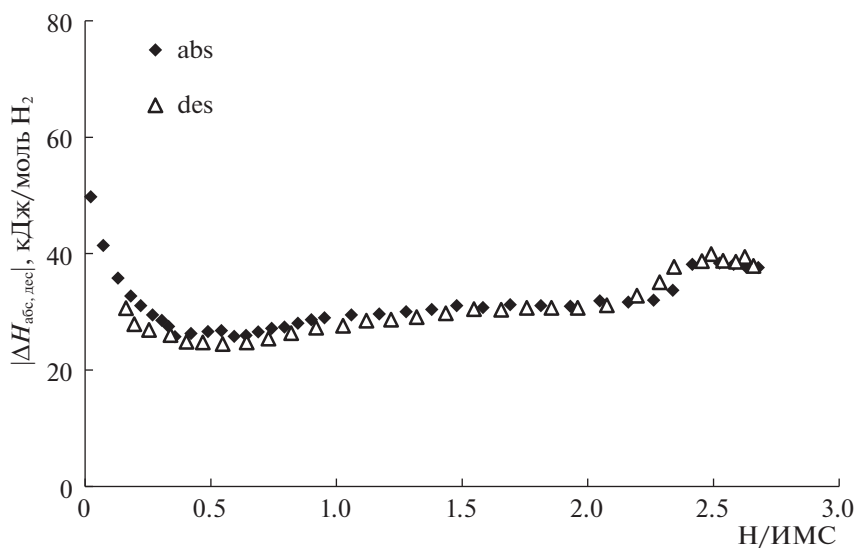


Рис. 5. Зависимости энтальпии абсорбции и десорбции водорода от состава при 353 К.

чине немного возрастают вдоль плато ( $0.9 < C < 2.1$ ) от  $-30.3$  до  $-32.0$  кДж/(моль  $H_2$ ) при 323 К ( $\sim 1.5$  кДж/(моль  $H_2$ )). Среднее значение  $\Delta H_{абс} = -31.0 \pm 0.2$  кДж/(моль  $H_2$ ) при 323 К в области плато ( $0.9 < C < 2.0$ ). На границе фазы  $\alpha + \beta/\beta$  на изотермах  $|\Delta H_{абс}| - C$  существует максимум в  $|\Delta H_{плато}|$  ( $2.3 < C < 2.7$ )  $|\Delta H_{абс}| = 38.9 \pm 1.5$  кДж/(моль  $H_2$ ). Такое явление наблюдалось авторами в системах  $AB_2-H_2$  в работах [11, 33–38]. Фланаган в работе [33] объяснил это явление следующим образом. Так как порции водорода добавляются или отбираются из гидрида ИМС вблизи фазовой границы ( $\alpha + \beta/\beta$ ), это приводит к некоторому частичному перекрытию в значениях энтальпии, т.е. когда

порция водорода добавляется в конце плато, измеряемая энтальпия может содержать вклад и от двухфазной, и от однофазной области.

Полученные calorиметрические данные представлены в табл. 2 для 323, 333, 353 и 373 К. Следует отметить, что значения энтальпии для процессов гидрирования и дегидрирования в области концентраций водорода 2.3–2.7 совпадают по абсолютной величине в пределах ошибки. Затем мы проанализировали область концентраций водорода 1.0–2.0 и увидели энтальпийный гистерезис. Значения энтальпии для процессов гидрирования и дегидрирования совпадают по абсолютной величине на участке 1.5–2.0. Но в области

**Таблица 2.** Температурная зависимость энтальпии реакции для системы  $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}V_{0.5}-H_2$  (I и II – области абсорбции и десорбции соответственно)

$T, K$	I	$\Delta H_{\text{абс}},$ кДж/(моль $H_2$ )	II	$\Delta H_{\text{дес}},$ кДж/(моль $H_2$ )
323	0.9–2.1	$-31.0 \pm 0.2$	1.2–2.1	$30.3 \pm 0.2$
	2.3–2.7	$-38.9 \pm 1.5$	2.3–2.7	$39.3 \pm 0.3$
333	1.1–2.1	$-30.7 \pm 0.2$	1.5–2.1	$30.1 \pm 0.4$
	2.4–2.7	$-37.6 \pm 1.7$	2.3–2.7	$38.7 \pm 0.7$
353	1.5–2.1	$-31.2 \pm 0.4$	1.4–2.1	$31.1 \pm 0.4$
	2.3–2.7	$-37.7 \pm 1.2$	2.3–2.7	$38.3 \pm 0.8$
373	1.1–1.9	$-29.0 \pm 0.3$	1.1–1.9	$30.3 \pm 0.3$

$0.9 < C < 1.5$  мы можем наблюдать небольшой гистерезис энтальпий.

Ранее в работе [25] мы исследовали систему  $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.3}V_{0.5}-H_2$  рентгенофазовым и нейтронографическим анализом, а также калориметрическим методом.  $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.3}V_{0.5}$  – это интерметаллическое соединение со структурой фазы Лавеса C14 субстехиометрического состава (в пересчете на  $AB_2 Ti_{0.89}Zr_{0.11}Mn_{1.39}V_{0.54}Ti_{0.07}$ ). Результаты калориметрических исследований показали зависимость энтальпии реакции гидрирования (дегидрирования) от температуры эксперимента и концентрации водорода в ИМС. Было обнаружено существование одной или двух областей с постоянными значениями энтальпии, причем значения энтальпии в области с более высоким содержанием водорода в ИМС больше полученных в области с меньшей концентрацией водорода. Соединение, исследованное в данной работе, незначительно отличается по составу от соединения  $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.3}V_{0.5}$ . Это отличие приводит к изменению в огранке тетраэдрических междоузлий  $24l, 12k_1, 6h_1$  и  $6h_2$ .

Мы определили, что энтальпии незначительно увеличиваются по абсолютной величине с ростом концентрации водорода в системе  $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}V_{0.5}-H_2$ . Увеличение составляет  $\sim 1.5$  кДж/(моль  $H_2$ ).

Сравнивая данные [25, 38] с результатами настоящей работы, мы можем видеть следующее. Незначительные изменения в соотношении металлических атомов в ИМС и, следовательно, в огранке междоузлий, занимаемых атомами водорода, приводит к заметным различиям в термодинамических характеристиках реакций. Увеличение  $|\Delta H_{\text{абс}}|$  вдоль плато может быть связано с некоторым искажением в кристаллической решетке и появлением нового типа междоузлий, занимаемых водородом, которые сопровождаются выделением большего количества тепла.

После завершения калориметрического исследования системы  $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}V_{0.5}-H_2$  образец  $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}V_{0.5}$  был прогидрирован до состава  $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}V_{0.5}H_{0.3}$ . Рентгенофазовый анализ показал, что кристаллическая структура образца осталась структурой фазы Лавеса C14 исходного образца с немного расширенными параметрами решетки ( $a = 4.936 \text{ \AA}(3), c = 8.109 \text{ \AA}(3), V = 171.1 \text{ \AA}^3, (V_{\text{hyd}} - V_{\text{ИМС}})/V_{\text{ИМС}} = 1.5\%$ ) по сравнению с параметрами исходного соединения, что соответствует образованию твердого  $\alpha$ -раствора водорода в исследуемом ИМС.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Реакция водорода с интерметаллическим соединением  $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}V_{0.5}$  изучена в области температур от 323 до 373 К при давлении водорода до 50 атм. Получены зависимости  $P = f(C), \Delta H_{\text{абс}}(\Delta H_{\text{дес}}) = f(C)$ . Показано, что значения парциальной мольной энтальпии реакции водорода с  $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}V_{0.5}$  изменяются при переходе от одной температуры к другой. Также следует отметить, что значения энтальпии немного увеличиваются с ростом концентрации водорода в  $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}V_{0.5}$  (по абсолютной величине). Кроме того, характерной особенностью системы  $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}V_{0.5}-H_2$  является наличие гистерезиса давления и энтальпии. Более того, значения гистерезиса давлений изменяются с концентрацией абсорбированного (десорбированного) водорода. Сравнивая результаты, полученные в данной работе и в [36], можно видеть, что даже минимальное изменение в составе исходного интерметаллического соединения может привести к значительным изменениям в термодинамических свойствах системы ИМС– $H_2$ .

Авторы выражают благодарность С.А. Лушникову за техническую помощь в приготовлении образца.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Oesterreicher H., Bittner H.* // J. Matter Res. Bull. 1978. V. 13. С. 83.
2. *Gamo T., Moriwaki Y., Yanagihara N. et al.* // Proc. 3 WHES, 1981. P. 2127.
3. *Sinha V.K., Pourarian F., Wallace W.E.* // J. Less-Common Met. 1982. V. 87. P. 283.
4. *Liu Bin-Hong, Kim Dong-Myung, Lee Ki-Young et al.* // J Alloys Compd. 1996. V. 240. P. 214. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(96\)02245-1](https://doi.org/10.1016/0925-8388(96)02245-1)
5. *Mitrokhin S.V.* // J Alloys Compd. 2005. V. 404–406. P. 384. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.02.078>
6. *Verbetsky V.N., Mitrokhin S.V.* // Russ. Materialovedenie. 2009. V. 1. P. 48.

7. Kazemipour M., Salimijazi H., Saidi A. et al. // Int J Hydrogen Energy. 2014. V. 39. P. 12784. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.06.085>
8. Ivanchenko V.G., Dekhtyarenko V.A., Pryadko T.V. // Metallofiz. Noveishie Tekhnol. 2015. V. 37. № 4. P. 521.
9. Galvis E., Leardini F., Bodega J. // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. № 23. P. 9780. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.01.125>
10. Fang Fang, Li Yongtao, Zhang Qingan et al. // J. Power Sources. 2010. V. 195. P. 8215. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.059>
11. Mitrokhin S.V., Bezuglaya T.N., Verbetsky V.N. // J. Alloys Compd. 2002. V. 330–332. P. 146. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01469-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01469-4)
12. Shaltiel D., Jacobs I., Davidov D. // J. Less-Common Met. 1977. V. 53. P. 117.
13. Pourarian F., Wallace W.E. // J. Solid State Commun. 1983. V. 45. P. 223.
14. Bobet J.-L., Chevalier B., Damet B. // J. Intermetallics. 2000. V. 8. № 4. P. 359. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(99\)00092-8](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(99)00092-8)
15. Bobet J.-L., Darriet B. // Int. J. Hydrogen Energy. 2000. V. 25. P. 767.
16. Kandavel M., Ramaprabhu S. // J. Phys.: Condens. Matter. 2003. V. 15. № 44. P. 7501.
17. Kandavel M., Ramaprabhu S. // J. Alloys Compd. 2004. T. 381. C. 140. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.03.081>
18. Xu Shen-Dong, Fang Liang, Ding Xiao-Li // Alloys. Acta Phys.-Chim. Sin. <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB201512154>
19. Kandavel M., Bhat V.V., Rougier A. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2008. V. 33. P. 3754. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.04.042>
20. Li G., Nishimiya N., Satoh H. et al. // J. Alloys Compd. 2005. V. 393. P. 231. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.08.097>
21. Guo Xiumei, Wu Erdong // J. Alloys Compd. 2008. V.455. P. 191. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.01.066>
22. Khan A., Broz P., Premovic M. et al. // J. Phys Chem. 2016. V. 18. P. 23326. <https://doi.org/10.1039/c6cp04542a>
23. Fruchart D., Soubeyroux J.L., Hempelmann R. // J. Less-Common Met. 1984. V. 99. P. 307.
24. Mitrokhin S.V., Smirnova T.N., Somenkov V.A. et al. // J. Alloys Compd 2003. V. 356–357. P. 80. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00257-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00257-3).
25. Anikina E.Yu., Lushnikov S.A., Agafonov S.S. et al. // The Proceedings of the HYPOTHESIS 2015 Conference. Toledo, Spain, 2015. P. 1.
26. Izumi F. // J. Rigaku. 2000. V. 17. № 1. P. 34.
27. Anikina E.Yu., Verbetsky V.N. // J. Alloys Compd 2002. V. 330–332. P. 45. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01509-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01509-2)
28. Anikina E.Yu., Verbetskiy V.N., Savchenko A.G. et al. // Inorganic Materials: Applied Research. 2016. V. 7. № 4. P. 497. <https://doi.org/10.1134/S2075113316040031>
29. Currie L.A., Svehla G. // J. Pure Appl Chem. 1994. V. 66. P. 595.
30. Boureau G., Kleppa O. // J. Chem. Thermodynamics. 1977. P. 543.
31. Flanagan T.B., Clewley J., Kuji T. et al. // J Chem. Soc. Faraday Trans. 1986. V. 82. № 1. P. 2589. <https://doi.org/10.1039/F19868202589>
32. Anikina E.Yu., Verbetsky V.N. // Int J Hydrogen Energy. 2016. V. 41. № 27. P. 11520. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.126>
33. Flanagan T.B., Luo W., Clewley J.D. // Z. Phys. Chemie. 1993. V. 179. P. 35.
34. Luo W., Clewley J.D., Flanagan T.B. et al. // J Alloys Compd. 1992. V. 185. P. 321.
35. Grant D.M., Murray J.J., Post M.L. // J. Solid State Chem. 1990. V. 87. № 2. C. 415.
36. Ivanova T.V., Verbetsky V.N. // J. Alloys Compd. 1999. V. 293–295. C. 34. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00394-1](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00394-1)
37. Anikina E.Yu., Verbetsky V.N. // J. Alloys Compd. 2007. V. 446–447. C. 443. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.12.146>
38. Anikina E.Yu., Verbetsky V.N. NATO Science Series A: Chemistry and Biology. Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials, Ed. by T.N. Veziroglu, 2006. P. 427.