

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.3-19'46'621'11'171.1

ГИДРИРОВАНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ $Mg_{17}Al_{12}$

© 2019 г. В. Н. Фокин¹ *, П. В. Фурсиков¹, Э. Э. Фокина¹,
И. И. Коробов¹, А. М. Фаттахова^{1,2}, Б. П. Тарасов¹

¹Институт проблем химической физики РАН,
пр-т Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*E-mail: fyn@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 25.01.2019 г.

После доработки 26.02.2019 г.

Принята к публикации 15.04.2019 г.

Для определения оптимальных условий гидрирования интерметаллического соединения γ - $Mg_{17}Al_{12}$ как возможного перспективного водород-аккумулирующего вещества исследовано взаимодействие 200-микронного порошка интерметаллида с водородом и аммиаком в интервале температур 20–500°C. Установлено, что прямое гидрирование интерметаллида происходит при 390°C, но сопровождается его разложением с образованием смеси гидрида магния с алюминием, содержащей 4 мас. % водорода. Гидрирование интерметаллида аммиаком сопровождается также появлением в продукте реакции гидрида магния, но при 300°C. Водородоемкость продуктов взаимодействия интерметаллида с аммиаком при 350°C составляет 3.9 мас. % водорода. Продуктом обработки интерметаллида $Mg_{17}Al_{12}$ аммиаком при 450–500°C является смесь алюминия с нитридом магния.

Ключевые слова: водород, аммиак, интерметаллическое соединение, гидрирование, фазовые превращения

DOI: 10.1134/S0044457X19090125

ВВЕДЕНИЕ

Широко известна роль магния и его соединений и сплавов среди металлов и полиметаллических фаз как перспективных материалов для хранения водорода в металлгидридных аккумуляторах [1–4]. Однако наряду с достоинствами существуют серьезные проблемы на пути практического применения магния для хранения водорода: высокая температура реакций гидрирования и дегидрирования в системе $Mg-H_2$, большая теплота реакции и медленная скорость гидрирования.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Для облегчения условий гидрирования применяют различные способы и методики [5–8]. Одним из эффективных методов является сплавление магния с 4–10 ат. % алюминия [5, 9–12]. Влияние алюминия на увеличение скорости гидрирования магния обусловлено наличием интерметаллического соединения $Mg_{17}Al_{12}$ на поверхности магния [5] или на границе раздела зерен [9], образованием пересыщенных $Mg(Al)$ твердых растворов [10], изменением микроструктуры сплавов $Mg-Al$ и фазовыми превращениями [11].

Практически во всех работах авторы отмечают, что алюминий увеличивает скорость гидрирования магния из-за образования интерметаллического соединения $Mg_{17}Al_{12}$ (так называемая γ -фаза) и его гидрида. Так, например, при нагревании смеси порошков $Mg + 10$ ат. % Al при 420°C алюминий сплавляется с магнием с образованием на поверхности частиц Mg интерметаллического соединения $Mg_{17}Al_{12}$, свободного от присутствия оксида и реагирующего с водородом при температуре 340°C. Выделяющийся из образующейся гидридной фазы водород взаимодействует с частицами магния [5]. Кроме того, образование интерметаллида $Mg_{17}Al_{12}$ установлено и при исследовании водородсорбирующих свойств композитной системы MgH_2-AlH_3 (2 : 1) [13]. При исследовании композита MgH_2-10 мас. % $Mg_{17}Al_{12}$, полученного в шаровой мельнице из интерметаллида и гидрида магния, установлена более высокая скорость абсорбции водорода и большая водородная емкость композита по сравнению с MgH_2 [14]. С повышением температуры гидрирования водородоемкость композита увеличивается от 1.12 мас. % при 120°C до 6.50 мас. % при 200°C, что авторы работы объясняют синергетическим эффектом

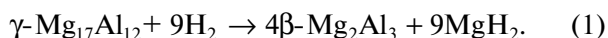
каталитической активности интерметаллида и наличия дефектов на поверхности магния, образующихся в процессе приготовления композита [14].

По данным [15], образующееся в системе Al–Mg интерметаллическое соединение γ -Mg₁₇Al₁₂ плавится конгруэнтно при 470°C, изоструктурно с α -Mn и кристаллизуется в кубической сингонии с параметром решетки $a = 10.4691–10.5916$ Å. Установленный интервал параметра решетки связан с наличием у интерметаллида области гомогенности 55–62,5 ат. % Mg (теоретически γ -фаза состава Mg₁₇Al₁₂ содержит 58,62 ат. % магния) [16].

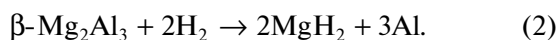
В работе [17] отмечается зависимость водородсорбционных свойств интерметаллида от способа его получения – максимальной водородемкостью (4 мас. %) обладает гидридная фаза сплава, полученного спеканием, быстрым закаливанием с последующей обработкой в шаровой мельнице и гидрированием при 320°C. Размер частиц сплавов, полученных при использовании шаровой мельницы, находится в нанометрическом диапазоне.

На снятых при 250°C изотермах p – c в системе Mg₁₇Al₁₂–H₂ плато, соответствующее образованию гидроксида, проявляется при 0,06 МПа (0,04 МПа при десорбции), что подтверждает способность сплава абсорбировать 3,2 мас. % водорода при 5,3 МПа и десорбировать его при 250°C [18].

При температуре гидрирования 300°C [15, 16] интерметаллид разлагается с образованием гидроксида MgH₂ и интерметаллического соединения β -Mg₂Al₃, которое при этой температуре с водородом не взаимодействует:



В атмосфере водорода при дальнейшем повышении температуры до 350°C происходит разложение образовавшегося интерметаллида β -Mg₂Al₃ по реакции:



Таким образом, смесь алюминия (или твердого раствора Mg_{0,1}Al_{0,9} на основе алюминия по данным более ранней работы [19]) с гидридом магния является конечным продуктом гидрирования интерметаллида γ -Mg₁₇Al₁₂ в температурном интервале 250–350°C [18, 20], что делает интерметаллид непригодным для использования в аккумуляторах водорода. Одно из решений этой проблемы – снижение температуры гидрирования, т.е. определение более мягких условий синтеза гидридной фазы. Ранее нами [21–23] было показано, что использование аммиака вместо водорода для гидрирования металлов, сплавов и интерметаллидов в ряде случаев позволяет вести процесс образования гидридных фаз в более мягких условиях с сохранением исходной металлической решетки.

Цель работы – определение оптимальных условий гидрирования интерметаллического со-

единения γ -Mg₁₇Al₁₂ водородом и аммиаком без гидрогенолиза и диспропорционирования.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Образцы интерметаллического соединения Mg₁₇Al₁₂ готовили сплавлением шихты из металлов чистотой 99,95 (Mg) и 99,99% (Al) в электродуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом под давлением очищенного аргона 0,2 МПа.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили методом порошка на дифрактометре АДП-1 (CuK α -излучение). Погрешность определения параметров кристаллических решеток не превышала 0,005 Å. Полнопрофильное уточнение проводили бесструктурным методом Ле Бейла с использованием программного продукта Powder-Cell 3.3.

Микроструктуру и локальный элементный состав сплава исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (во вторичных и обратно рассеянных электронах) и рентгеноструктурного микроанализа (РСМА) с использованием электронного микроскопа VEGA TESCAN при ускоряющем напряжении 20 кВ. Образец микрошлифа сплава готовили шлифованием на абразивных полотнах с окончатальной полировкой при помощи алмазной суспензии 1 мкм.

Термическую устойчивость продуктов реакций исследовали на установке синхротронного ТГ–ДТА/ДСК анализа STA 409 Luxx фирмы Netzsch. Регистрацию кривых потерь веса (ТГ) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили при программируемом нагреве со скоростью 10 град/мин в потоке аргона.

Удельную поверхность ($S_{уд}$) образцов определяли по величине низкотемпературной адсорбции криптона после удаления из твердой фазы летучих продуктов в вакууме $1,3 \times 10^{-3}$ Па при 300°C в течение 5 ч и рассчитывали методом Брунауэра–Эммета–Теллера. Погрешность определения $\pm 10\%$.

Состав образующихся фаз устанавливали методами волюмометрического и химического анализов. Количество водорода и азота определяли на CHNS/O-элементном анализаторе Vario Micro cube Elementar GmbH. Анализ на содержание хлора выполняли турбидиметрическим методом.

Давление водорода измеряли образцовым манометром МО класса точности 0,4.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для обработки водородом и аммиаком готовили порошок сплава измельчением королька в металлической ступке с последующим отсевом фракции с размером частиц 200 мкм. Удельная

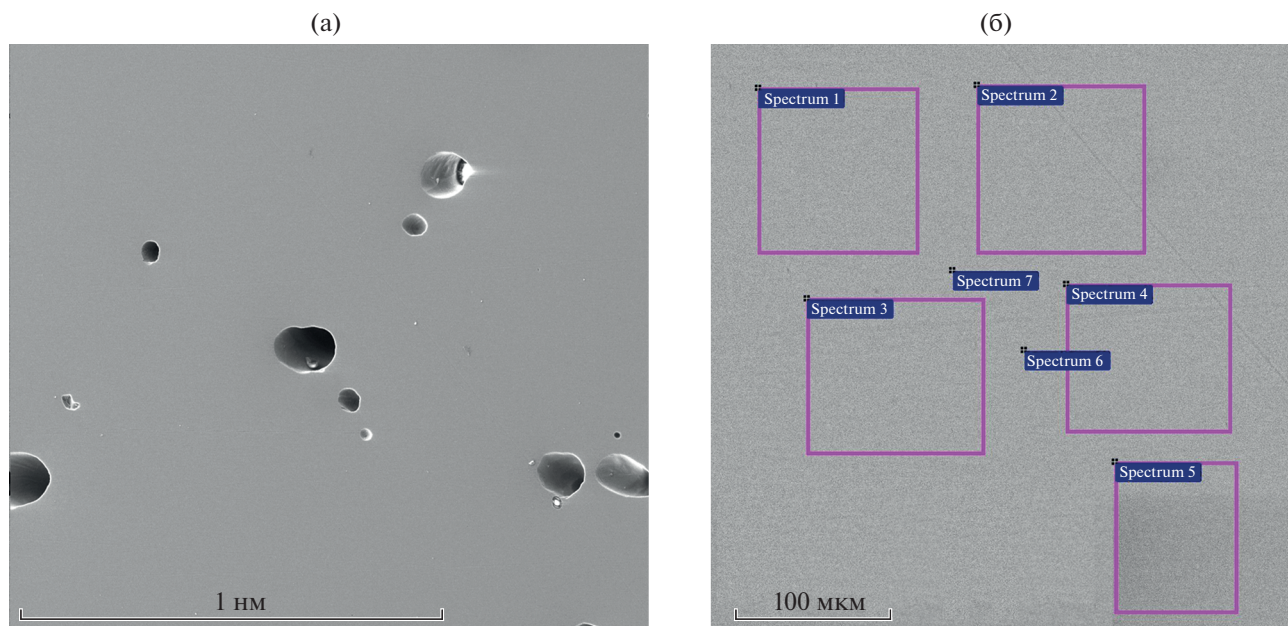


Рис. 1. Изображение участков микрошлифа сплава во вторичных (а) и обратно рассеянных электронах (б).

поверхность ($S_{уд}$) такого порошка составляла $0.08 \text{ м}^2/\text{г}$.

Гидрирование интерметаллида проводили высокочистым водородом (99.99%), выделяемым при нагревании металлгидридного аккумулятора на основе интерметаллического соединения $LaNi_5$.

Хлорид аммония квалификации “х. ч.” сушили вакуумированием в течение 9 ч при 150°C . Осушенный металлическим натрием NH_3 имел чистоту 99.99%.

Гидрирование порошка сплава водородом и аммиаком осуществляли в контейнере из нержавеющей стали, помещенном в реактор-автоклав лабораторной установки высокого давления емкостью 60 мл.

Перед гидрированием водородом сплав массой 2–3 г подвергали предварительной дегазации в вакууме $\sim 1 \text{ Па}$ при комнатной температуре или при $300\text{--}450^\circ\text{C}$ в течение 1 ч и при этой же температуре автоклав заполняли водородом под давлением 3.0–4.5 МПа. После окончания гидрирования автоклав с образцом для установления равновесия выдерживали в течение нескольких часов при комнатной температуре.

Взаимодействие порошка сплава с аммиаком исследовали при начальном давлении аммиака 0.6–0.8 МПа при использовании NH_4Cl (10 мас. % от количества интерметаллида) в качестве активатора процесса в контейнере из нержавеющей стали, помещенном в реактор-автоклав установки высокого давления емкостью 60 мл. Навеску приготовленной смеси порошков (0.8–1.0 г) вакуумировали до давления $\sim 0.13 \text{ Па}$ в течение 30 мин

при комнатной температуре, в реактор подавали аммиак и оставляли на 30 мин. Далее реактор нагревали до заданной температуры, выдерживали в течение 3 ч, охлаждали до $\sim 20^\circ\text{C}$ и снова нагревали. Поскольку в ходе взаимодействия происходит увеличение давления в системе (до 1.5 МПа), окончание процесса определяли по прекращению изменения давления. После проведения нескольких циклов нагревание–охлаждение аммиак сбрасывали в буферную емкость, продукты реакции выгружали в инертной атмосфере и анализировали.

Удаление NH_4Cl из продуктов взаимодействия осуществляли обработкой абсолютным этиловым спиртом при перемешивании смеси в течение 1 ч при комнатной температуре (процедуру повторяли дважды).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РФА и химического анализа, выплавленный сплав однофазный. Из снимков СЭМ (рис. 1) и данных РСМА, полученных с различных участков (табл. 1) и совпадающих между собой в пределах погрешности, следует, что образец сплава имеет однородную микроструктуру, а также элементный состав.

На рентгенограмме сплава (рис. 2) присутствуют отражения, соответствующие лишь фазе интерметаллида $Mg_{17}Al_{12}$ (γ -фаза на фазовой диаграмме системы $Mg\text{--}Al$ [15]) с периодом кристаллической решетки $a = 10.5196 \text{ \AA}$, что входит в

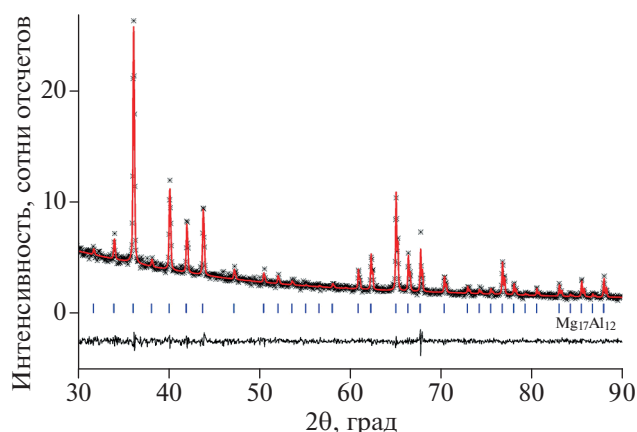


Рис. 2. Рентгенограмма порошка сплава и теоретическая рентгенограмма кристаллической оцк-фазы с пр. гр. $I\bar{4}43m$ (№ 217), которая отвечает фазе $Mg_{17}Al_{12}$ со структурным типом α -Mn (сплошная кривая). Вертикальными штрихами показаны соответствующие положения брегговских рефлексов для данной фазы с относительной интенсивностью не менее 0.5%. Внизу – разностный спектр.

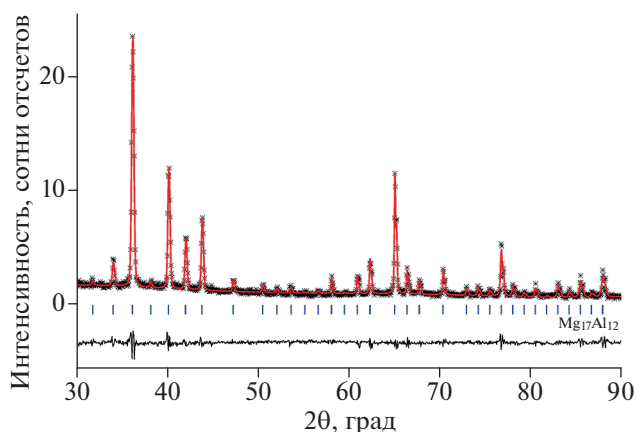


Рис. 3. Рентгенограмма порошка сплава после его наводороживания в течение 1.5 мес. при начальном давлении водорода 3.0 МПа. Сплошная кривая – теоретическая рентгенограмма кристаллической оцк-фазы с пр. гр. $I\bar{4}3m$ (№ 217), которая отвечает фазе $Mg_{17}Al_{12}$ со структурным типом α -Mn. Вертикальными штрихами показаны соответствующие положения брегговских рефлексов для данной фазы с относительной интенсивностью не менее 0.5%. Внизу – разностный спектр.

установленный из-за области гомогенности интервал значений параметра a .

Сплав дегазировали при комнатной температуре в вакууме ~ 1 Па в течение 1 ч, а затем гидрировали 1.5 мес. при начальном давлении водорода 3.0 МПа также при комнатной температуре. По данным химического анализа, полученный продукт содержит 0.1 мас. % водорода, т.е. в процессе гидрирования происходит образование твердого раствора водорода в интерметаллиде с параметром решетки $a = 10.5205 \text{ \AA}$ (рис. 3). Удельная поверхность продукта составляет $0.33 \text{ м}^2/\text{г}$, что также свидетельствует о происходящих изменениях в ходе гидрирования образца. По данным ДТА, нагревание продукта гидрирования сопровождается постепенной потерей массы до появления эндотермического пика при $\sim 470^\circ\text{C}$, соответствующего температуре плавления интерметаллида $Mg_{17}Al_{12}$.

Повышение температуры дегазации (1 ч) и гидрирования (45 ч, 30 циклов по 1.5 ч) до 300°C при давлении водорода 4.0 МПа не приводит к гидрированию сплава, т.е. в таких условиях разложение сплава по уравнению (1) не происходит,

что, вероятно, объясняется крупнокристаллическостью исходного порошка.

Гидрирование интерметаллида при 350°C после дегазации при этой же температуре (1 ч) и давлении водорода 3.0 МПа при общем времени синтеза 24 ч сопровождается, по данным РФА, частичным разложением интерметаллида с образованием гидроксида магния α - MgH_2 ($a = 4.5182$, $c = 3.0188 \text{ \AA}$) и появлением следов алюминия. И только при повышении температуры гидрирования до 390°C происходит полное разложение сплава с образованием смеси гидроксида магния и алюминия, причем содержание водорода в ней не превышает 4 мас. %.

Продукт обработки сплава водородом при 450°C представляет собой после дегазации, по данным химического анализа и РФА, исходное интерметаллическое соединение ($a = 10.5258 \text{ \AA}$) с примесью следовых количеств алюминия. Образование исходного интерметаллида свидетельствует о процессе рекомбинации продуктов разложения и подтверждает этот известный из литературы факт [13, 16].

Таблица 1. Данные РСМА (мас. %), полученные в двух разных “точках” и на пяти различных участках площадью $\sim 100 \times 100$ микрон каждый (по стехиометрии, содержание магния в $Mg_{17}Al_{12}$ составляет 56.07 мас. %)

Металл	В “точке”		По площади				
	6	7	1	2	3	4	5
Mg	52.9 ± 0.7	52.7 ± 0.8	52.9 ± 0.7	52.5 ± 0.7	52.5 ± 0.7	52.85 ± 0.7	52.8 ± 0.7
Al	47.1 ± 1.1	47.3 ± 1.1	47.1 ± 1.1	47.5 ± 1.1	47.5 ± 1.1	47.15 ± 1.1	47.2 ± 1.1

Таблица 2. Условия и результаты взаимодействия с аммиаком интерметаллида Mg₁₇Al₁₂

№ образца	Условия синтеза		Продукты взаимодействия			
	<i>t</i> , °С	<i>p</i> _{NH₃} , МПа	фазовый состав	параметры элементарной ячейки, Å		<i>S</i> _{уд} , м ² /г
				<i>a</i>	<i>c</i>	
1	100	0.84	Mg ₁₇ Al ₁₂ H _x	10.5262	—	10.0
2	150	0.86	Mg ₁₇ Al ₁₂ H _x Mg(NH ₂) ₂ *	10.5214	—	13.9
3	200	0.86	Mg ₁₇ Al ₁₂ H _x Mg(NH ₂) ₂	10.5256 10.37	— 20.15	16.2
4	250	0.86	Mg ₁₇ Al ₁₂ H _x Mg(NH ₂) ₂ *	10.5571	—	15.6
5	300	0.84	Mg ₁₇ Al ₁₂ H _x α-MgH ₂	10.5755 4.5069	— 3.0161	14.7
6	350	0.77	α-MgH ₂ Mg ₂ Al ₃ Al	4.5030 28.220 4.0515	3.0210 — —	4.5
7	400	0.77	α-MgH ₂ Mg ₂ Al ₃ Al	4.5100 28.230 4.0529	3.0190 — —	8.0
8	450	0.74	Al Mg ₃ N ₂	4.0531 9.9595	— —	6.3
9	500	0.79	Al Mg ₃ N ₂	4.0528 9.9635	— —	11.5

* Следовые количества.

Условия и результаты обработки интерметаллида аммиаком приведены в табл. 2. Продолжительность нагревания в каждом отдельном синтезе составляла 30 ч. Из приведенных данных по составу продуктов реакции видно сильное и определяющее направление взаимодействия влияние температуры.

Обработка аммиаком при 100°C (табл. 2, образец 1) приводит также к образованию твердого раствора водорода в интерметаллиде (*a* = 10.5262 Å) с одновременным измельчением сплава со значительным (на несколько порядков) повышением удельной поверхности (от 0.08 до 10.0 м²/г).

Повышение температуры взаимодействия до 150°C (табл. 2, образец 2) вызывает медленный распад исходного интерметаллида, о чем свидетельствует появление в продуктах реакции следовых количеств амида магния Mg(NH₂)₂. Количество последнего значительно увеличивается при дальнейшем повышении температуры реакции до 200°C (для Mg(NH₂)₂ параметры решетки составляют *a* = 10.37, *c* = 20.15 Å; табл. 2, образец 3), но

при температуре обработки 250°C (табл. 2, образец 4) оно снова уменьшается до следовых количеств из-за его разложения.

При температурах обработки аммиаком 150–200°C (табл. 2, образцы 2 и 3) также происходит образование твердого раствора водорода в интерметаллиде состава Mg₁₇Al₁₂H_x. Повышение температуры до 250°C (табл. 2, образец 4) вызывает более полное гидрирование интерметаллида с образованием гидридной фазы с параметром *a* = 10.5571 Å.

На рис. 4 приведена термограмма продуктов взаимодействия интерметаллида с аммиаком при 200°C (табл. 2, образец 3). На кривой ДСК видны четыре эндотермических пика при 113, 189, 304 и 470°C, которые соответствуют температурам выделения адсорбированного аммиака, разложения амида магния, разложения хлорида аммония и плавления интерметаллида соответственно.

Обработка аммиаком сплава при 300°C (табл. 2, образец 5) сопровождается образованием гидроксида магния α-MgH₂ (*a* = 4.5069, *c* = 3.0161 Å) с сохранением гидридной фазы Mg₁₇Al₁₂H_x как второго

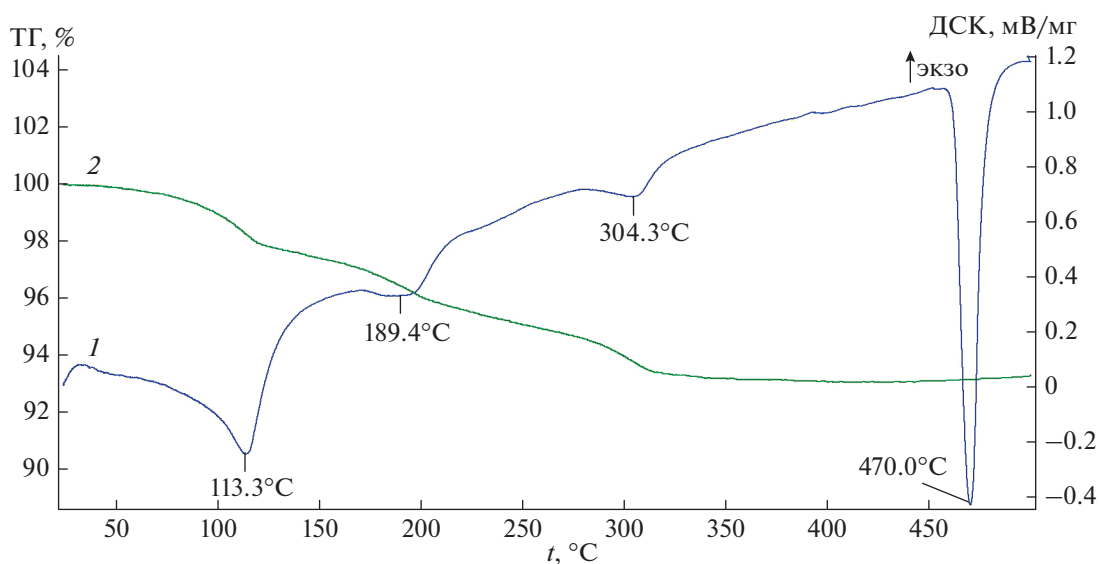


Рис. 4. Термограмма образца 3: кривые ДСК (1) и ТГ (2).

продукта реакции. При дальнейшем повышении температуры до 350°C (табл. 2, образец 6) процесс взаимодействия с аммиаком проходит согласно уравнению (2) – с полным исчезновением в продуктах реакции гидридной фазы интерметаллида, появлением продуктов его разложения (интерметаллида Mg_2Al_3 и алюминия, $a = 28.220$ и 4.0515 \AA соответственно) и сохранением фазы дигирида магния. Содержание водорода в продуктах реакции, полученных при 300 и 350°C (табл. 2, образцы 5 и 6), не превышает 4.1 мас. %. Указанный состав продуктов для образца 6 (табл. 2) сохраняется и при проведении реакции при 400°C (табл. 2, образец 7).

Продуктом обработки интерметаллида $Mg_{17}Al_{12}$ аммиаком при 450–500°C (табл. 2, образцы 8, 9) является смесь алюминия с нитридом магния, образующимся при разложении гидрида магния.

Обращают на себя внимание большое различие в значениях удельной поверхности продуктов (данные приведены в табл. 2) и отсутствие закономерности изменения этих значений, что, вероятно, объясняется различными направлениями реакции взаимодействия с аммиаком при разных температурах и, соответственно, образованием веществ различной степени дисперсности. К тому же определенный вклад по уменьшению удельной поверхности вносит спекание образующейся смеси порошков, происходящее при более высоких температурах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гидрирование 200-микронного порошка интерметаллического соединения $Mg_{17}Al_{12}$ водородом происходит при 390°C с образованием смеси

гидрида магния с алюминием, содержание водорода в продукте реакции не превышает 4 мас. %. Вероятно, крупнокристалличность порошка интерметаллида препятствует протеканию предложенного выше механизма гидрирования соединения по двум стадиям и использованию мягкого синтеза для получения продукта с максимальным количеством водорода. В свою очередь, гидрирование интерметаллида аммиаком сопровождается появлением в продукте реакции гидрида магния, но при 300°C, что на 50°C ниже температуры реакции гидрирования водородом. Водородоемкость продуктов взаимодействия интерметаллида с аммиаком, проведенного при 350°C, составляет 3.9 мас. % водорода, а наличие в них интерметаллида Mg_2Al_3 свидетельствует о двухстадийности этого процесса. Вывод о влиянии размера частиц порошка на механизм и результаты гидрирования дает основание для продолжения оптимизации условий гидрирования сплавов в системе Mg–Al в направлении уменьшения размера зерен интерметаллида, что возможно при использовании в качестве объектов исследования сплавов эвтектического состава и модифицированных методами пластической деформации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение № 05.574.21.0209, уникальный идентификатор RFMEFI57418X0209).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В., Яртысь В.А. // Рос. хим. журн. 2006. Т. 50. № 6. С. 34. [Tarasov B.P.,

- Lototskii M.V., Yartys' V.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2007. V. 77. № 4. P. 694.
<https://doi.org/10.1134/S1070363207040429>
2. Тарасов Б.П., Арбузов А.А., Можжухин С.А. и др. // Журн. структур. химии. 2018. Т. 59. № 4. С. 867. [Tarasov B.P., Arbuзов A.A., Mozhzuhin S.A. et al. // Russ. J. Struct. Chem. 2018. V. 59. № 4. P. 830.
<https://doi.org/10.1134/S0022476618040121>
<https://doi.org/10.26902/JSC20180411>
3. Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Можжухин С.А. и др. // Альтернативная энергетика и экология. 2016. № 9–10 (197–198). С. 58.
<https://doi.org/10.15518/isjaee.2016.09-010.058-065>
4. Фурсиков П.В., Тарасов Б.П. // Изв. АН. Сер. хим. 2018. № 2. С. 193. [Fursikov P.V., Tarasov B.P. // Russ. Chem. Bull. 2018. V. 67. № 2. P. 193.
<https://doi.org/10.1007/s11172-018-2058-y>
5. Zhu Y., Luo S., Lin H. et al. // J. Alloys Compd. 2017. V. 712. P. 44.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.049>
6. Yu H., Bennici S., Auroux A. // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. № 22. P. 11633.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.05.069>
7. Shahi R.R., Bhataganar A., Pandey S.K. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. V. 40. № 35. P. 11506.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.03.162>
8. Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Тарасов Б.П. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 12. С. 1589. [Fokin V.N., Fokina E.E., Tarasov B.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 12. P. 1605.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618120082>
<https://doi.org/10.1134/S0044457X18120085>
9. Azizieh M., Mazaheri M., Balak Z. et al. // Mater. Sci. Eng. A. 2018. V. 712. P. 655.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.12.030>
10. Zhong H.C., Wang H., Ouyang L.Z. // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. P. 3320.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.074>
11. Tanniru M., Slattery D.K., Ebrahimi F. // Int. J. Hydrogen Energy. 2011. V. 36. P. 639.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.09.083>
12. Tanniru M., Slattery D.K., Ebrahimi F. // Int. J. Hydrogen Energy. 2010. V. 35. P. 3555.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.03.109>
13. Ismail M. // Mater. Today: Proceedings. 2016. V. 3S. P. S80.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.01.011>
14. Wang X.L., Tu J.P., Zhang P.L. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2007. V. 32. P. 3406.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.03.003>
15. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 1996. Т. 1. 992 с.
16. Crivello J.-C., Nobuki T., Kuji T. // Intermetallics. 2007. V. 15. P. 1432.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2007.05.001>
17. Peng W., Lan Z., Wei W. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. P. 1759.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.11.138>
18. Yabe H., Kuji T. // J. Alloys Compd. 2007. V. 433. P. 241.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.06.043>
19. Zhang Q.A., Wu H.Y. // Mater. Chem. Phys. 2005. V. 94. № 1. P. 69.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.04.013>
20. Crivello J.-C., Nobuki T., Kato S. et al. // J. Alloys Compd. 2007. V. 446–447. P. 157.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.12.055>
21. Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Коробов И.И. и др. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 10. С. 1308. [Fokin V.N., Fokina E.E., Korobov I.I. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 10. P. 1073.
<https://doi.org/10.1134/S0036023614100076>
<https://doi.org/10.7868/S0044457X14100079>
22. Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Коробов И.И. и др. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 7. С. 931. [Fokin V.N., Fokina E.E., Korobov I.I. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 7. P. 891.
<https://doi.org/10.1134/S0036023616070044>
<https://doi.org/10.7868/S0044457X16070047>
23. Тарасов Б.П., Фокина Э.Э., Фокин В.Н. // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 8. С. 1887. [Tarasov B.P., Fokina E.E., Fokin V.N. // Russ. Chem. Bull. 2016. V. 65. № 8. P. 1887.
<https://doi.org/10.1007/s11172-016-1529-2>