

ГИДРИРОВАНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ACo_3 ($A = Ce, Y$) ВОДОРОДОМ И АММИАКОМ

© В. Н. Фокин, В. Б. Сон, Э. Э. Фокина, Б. П. Тарасов

Институт проблем химической физики РАН,
142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр. Академика Семенова, д. 1
E-mail: fvn@icp.ac.ru

Поступила в Редакцию 10 февраля 2020 г.

После доработки 3 августа 2020 г.

Принята к публикации 7 августа 2020 г.

Исследовано взаимодействие интерметаллических соединений ACo_3 ($A = Ce, Y$) с водородом и аммиаком при температурах 20–450°C: установлен состав продуктов, определены условия получения гидридных и нитридных фаз. Установлены фазовые превращения в системе ACo_3-NH_3 в интервале температур 20–450°C и определена общая схема гидрирования интерметаллидов ACo_3 . Оптимизированы условия получения тетрагидридов составов ACo_3H_4 , содержащих ~1.3–1.5 мас% водорода. Показана возможность использования интерметаллида $CeCo_3$ в качестве рабочего материала в металлгидридных аккумуляторах водорода многократного действия, работающих при температурах 100–150°C и применяемых для производства водорода высокой чистоты (99.999 мас%).

Ключевые слова: интерметаллическое соединение; водород; аммиак; гидрирование; фазовые превращения; металлгидридный аккумулятор водорода

DOI: 10.31857/S004446182012004X

Интерес к соединениям типа AB_3 обусловлен повышенной по сравнению с интерметаллидами AB_5 водородоемкостью [1, 2], относительной легкостью гидрирования [2] и значительным влиянием водорода на магнитные свойства [3]. Высокая обратимая водородоемкость, достигающая >6 атомов H на формульную единицу (~1.5 H/M) [2], и взаимодействие с высокочистым водородом при комнатной температуре и атмосферном давлении [3] позволяют считать интерметаллиды AB_3 перспективными материалами для среднетемпературных металлгидридных аккумуляторов водорода [1, 4] и никель-металлогидридных батарей [4, 5].

Для систем ACo_3 ($A = Ce, Y$)– H_2 характерно существование двух плато на изотермах давление–состав и соответственно двух гидридных фаз составов ACo_3H_2 и ACo_3H_4 . Гидрирование этих интерметаллидов при

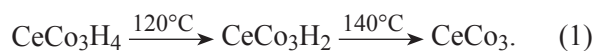
комнатной температуре сопровождается образованием максимального для этой температуры состава по водороду ACo_3H_4 . При этом происходит увеличение объема элементарной ячейки в среднем на ~30% с сохранением структурного типа металлической матрицы $PuNi_3$ [6].

Для тетрагидрида $CeCo_3H_4$ параметры элементарной ячейки составляют $a = 4.956$, $c = 32.69$ Å [7]. Относительно высокая теплота образования интерметаллида $CeCo_3$ (-7.5 кДж·моль⁻¹) уменьшает возможность гидрогенолиза у гидридной фазы этого соединения. По данным работы [7], равновесное давление водорода для фазы $CeCo_3H_4$ составляет 0.02 МПа при 50°C. В зависимости от условий гидрирования и при их изменении фаза тетрагидрида дополнительно растворяет некоторые количества водорода. Так, в работе [8] при повышении давления

гидрирования до 200 МПа получен гидрид состава $CeCo_3H_{6.1}$ (1.9 мас% водорода), а при низкой температуре ($-70^\circ C$) и под высоким давлением водорода (173 МПа) установлено образование гидрида с еще большим содержанием водорода состава $CeCo_3H_{6.8}$ (2.1 мас% водорода).

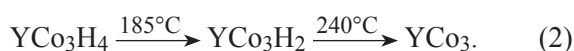
Стабильность гидридных фаз интерметаллида $CeCo_3$ определяется условиями их синтеза (давление и температура) и количественным соотношением в продукте синтеза α -твердого раствора водорода и β -гидрида [9, 10]. Так, синтезированный при давлении водорода 1 МПа $CeCo_3H_{4.0}$ при хранении в условиях комнатной температуры разлагается в течение недели практически полностью [9], а приготовленный при температуре жидкого азота и давлении водорода 10 МПа гидрид $CeCo_3H_{4.5}$ сохранял свой состав при хранении при комнатной температуре в течение 5–6 мес [10].

Согласно данным дифференциального термического анализа, разложение тетрагидрида, полученного при комнатной температуре и под давлением водорода не более 5 МПа, происходит с полным выделением водорода:



В отличие от гидридов на основе $CeCo_3$ для интерметаллического соединения YCo_3 характерно образование стабильных ди- и тетрагидридов: β -фаза YCo_3H_x ($1 \leq x \leq 1.9$) и γ -фаза YCo_3H_x ($3.4 \leq x \leq 4.0$) [3]. Абсорбция водорода сплавом сопровождается значительным расширением металлической решетки. Гидрид максимального состава $YCo_3H_{3.90}$ [$a = 5.2453(1)$, $c = 26.674(1)$ Å] синтезирован при комнатной температуре под давлением водорода 0.10–0.12 МПа после предварительной активации интерметаллида в вакууме при 350 – $400^\circ C$ [2, 3]. Однако в работе [11] практически при тех же условиях (предварительное вакуумирование интерметаллида при $380^\circ C$ в течение 3 ч и гидрирование при комнатной температуре) получен гидрид состава $YCo_3H_{1.8}$ ($a = 5.014$, $c = 26.75$ Å). Более детальное исследование системы YCo_3 – H_2 осуществлено в работе [12]: построены изотермы десорбции гидридов при 20 и $80^\circ C$, определены равновесные давления плато на изотермах и теплоты абсорбции.

Аналогично разложению тетрагидрида $CeCo_3H_4$, термолит тетрагидридной фазы YCo_3H_4 происходит также в две стадии с полным выделением водорода, но при более высоких температурах:



Цель работы — исследование перспективности использования интерметаллических соединений ACo_3 (на примере $CeCo_3$ и YCo_3) как рабочего вещества в среднетемпературном аккумуляторе водорода.

Возможность использования аммиака для гидрирования металлических фаз была показана ранее и обусловлена рядом экспериментальных фактов [13]. В частности, реакция взаимодействия интерметаллида с аммиаком из-за равновесного разложения аммиака на водород и азот при небольшом нагревании ($\leq 250^\circ C$) протекает при малой концентрации водорода, и, как следствие, ни саморазогрева сплава, ни его гидрогенолиза не происходит. Кроме того, по сравнению с прямым гидрированием использование аммиака как гидрирующего агента в ряде случаев снижает температуру образования соответствующих гидридных фаз и позволяет получать порошки с большей величиной удельной поверхности и размером частиц в ряде случаев нанометрового диапазона [14]. Это особенно важно для первичного гидрирования при изготовлении металлгидридного аккумулятора — не требуется предварительная активация загрузаемого сплава.

Экспериментальная часть

Интерметаллические соединения $CeCo_3$ и YCo_3 выплавляли из высокочистых металлов (Ce 99.80 мас%, Co 99.99 мас%, Y 99.90 мас%) в печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере аргона под давлением 0.2 МПа. Для достижения равновесия полученные образцы выдерживали 2 недели при $800^\circ C$ и закачивали холодной водой ($18^\circ C$). Однофазность всех образцов подтверждена рентгенофазовым анализом.

Сплав гидрировали в виде королька или порошка с размером частиц до 100 мкм и удельной поверхностью $S_{уд} \sim 0.06$ м²·г⁻¹, который получали механическим измельчением сплава.

Гидрирование интерметаллидов осуществляли в реакторе-автоклаве установки высокого давления емкостью 60 мл. В работе использовали водород высокой чистоты (99.999 мас%) из металлгидридного аккумулятора на основе $LaNi_5H_x$, осушенный металлическим натрием аммиак чистотой 99.99 мас% и хлорид аммония квалификации х.ч. после обезвреживания вакуумированием в течение 9 ч при $150^\circ C$.

Перед гидрированием водородом навеску интерметаллида (2–3 г) дегазировали вакуумированием при $250^\circ C$ в течение 1 ч и после охлаждения до комнатной температуры автоклав заполняли водородом до давления 2–3 МПа. После падения давления в системе,

что свидетельствовало об окончании поглощения образцом водорода, автоклав выдерживали в течение нескольких часов при комнатной температуре для установления равновесия.

Для получения данных для последующего построения изотерм использовали установку, описанную в работе [5], а для расчета количества поглощенного или выделившегося водорода использовали уравнение идеального газа, так как в данной работе применялись относительно невысокие давления и температуры. Предварительно сплав активировали обработкой в планетарной шаровой мельнице в течение 4 ч под давлением водорода 3 МПа. Данные для построения изотерм получали при температурах от 30 до 70°C и давлениях до 10 МПа.

Обработку приготовленных порошков аммиаком проводили в присутствии 10 мас% (от массы вводимого в реакцию интерметаллида) активатора NH_4Cl в интервале температур 100–500°C при начальном давлении аммиака 0.6–0.8 МПа. Навеску (0.8–1.0 г) смеси исходных порошков после растирания в титановой ступке при комнатной температуре в атмосфере аргона переносили в реактор-автоклав, систему вакуумировали до давления ~1 Па в течение 30 мин при комнатной температуре и заполняли аммиаком. После 30-минутной выдержки реактор нагревали до заданных температур, через 3 ч охлаждали до комнатной температуры и снова нагревали. Количество циклов нагревание–охлаждение определяли по прекращению изменения давления, так как в ходе взаимодействия давление в системе повышается (до 1.5 МПа). По окончании последнего цикла аммиак сбрасывали в буферную емкость, продукты реакции выгружали в инертной атмосфере и анализировали.

Полученные продукты содержали хемосорбированный аммиак, «пассивировавший» химически активные гидридные и металлические фазы (т. е. предотвращавший окисление и дегидрирование). Согласно данным дифференциального термического анализа, удаление хемосорбированного аммиака происходит при небольшом нагревании (80–120°C), поэтому с полученными порошками можно определенное время, достаточное для выполнения анализов, работать на воздухе.

Активационный эффект хлорида аммония связан с обратимой реакцией его разложения при повышении температуры. Выделяющийся хлористый водород взаимодействует с поверхностным оксидом металла с образованием хлорида, разрушая оксидную пленку, что облегчает гидрирование металлической фазы. Вследствие того, что в атмосфере аммиака процессы диссоциации и рекомбинации NH_4Cl происходят

сравнительно быстро, хлорид металла образуется в незначительных количествах, не фиксируемых методом рентгенофазового анализа.

Удаление NH_4Cl из продуктов взаимодействия проводили механическим перемешиванием полученной смеси с абсолютным этиловым спиртом в течение 1 ч при комнатной температуре (процедуру повторяли дважды).

Состав интерметаллидов и продуктов водородной и аммиачной обработки устанавливали химическим анализом. Количество водорода и азота определяли на CHNS/O элементном анализаторе Vario Micro cube (Elementar GmbH), содержание хлора — турбидиметрическим методом.

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре АДП-1 (CuK_α -излучение). Погрешность определения параметров кристаллических решеток не превышала 0.005 Å. Для всех исходных и синтезированных фаз параметры кристаллических решеток совпадали с опубликованными в литературных источниках.

Термическую устойчивость продуктов реакций исследовали на установке синхронного термогравиметрического и дифференциального термического анализа STA 409 Luxx (Netzsch) в атмосфере аргона (скорость нагревания 10 град·мин⁻¹).

Удельную поверхность образцов ($S_{уд}$) определяли по низкотемпературной адсорбции криптона после дегазации в вакууме $1.3 \cdot 10^{-3}$ Па при 300°C в течение 5 ч и рассчитывали методом Брунауэра–Эммета–Теллера. Погрешность определения составляла ±10%. Средний размер частиц порошка рассчитывали из величины удельной поверхности в предположении сферической формы частиц.

Давление в системе измеряли образцовым манометром МО класса точности 0.4.

Обсуждение результатов

По данным рентгенофазового анализа (РФА), исходные сплавы однофазны и являются интерметаллическими соединениями составов CeCo_3 и YCo_3 с параметрами ячейки $a = 4.956$, $c = 24.75$ Å и $a = 5.016$, $c = 24.33$ Å соответственно. Состав сплавов подтвержден также данными химического анализа.

После дегазации интерметаллидов в виде компактов (один или несколько кусочков) образцы поглощают водород при комнатной температуре через 10 мин после начала синтеза, но для полного насыщения сплавов водородом необходим временной интервал 2 ч для CeCo_3 и более короткий (~20–30 мин) для YCo_3 . В процессе гидрирования компакты превра-

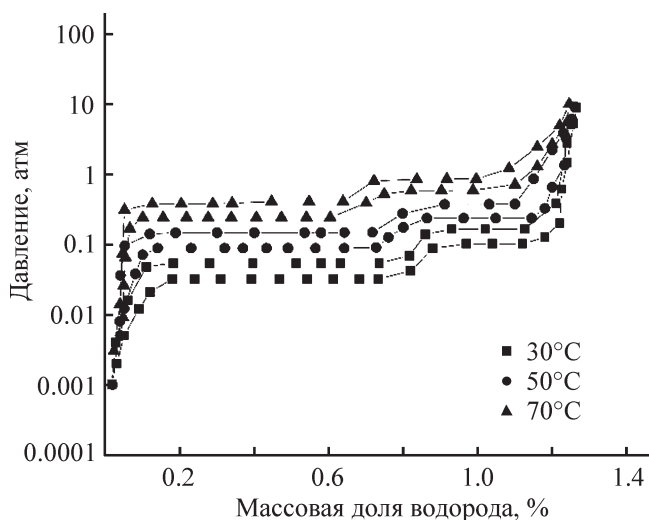


Рис. 1. Изотермы сорбции-десорбции для системы $CeCo_3-H_2$.

щаются в мелкий порошок с металлическим блеском и удельной поверхностью $0.30 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Продукты реакции являются гидридами соответствующих интерметаллидов с максимальной водородной емкостью составов ACo_3H_{x-4} с параметрами элементарных ячеек $a = 4.952$, $c = 32.67 \text{ \AA}$ (для $A = Ce$) и $a = 5.2450$, $c = 26.671 \text{ \AA}$ (для $A = Y$).

Для интерметаллида $CeCo_3$ были построены изотермы сорбции-десорбции водорода при температурах 30, 50 и 70°C (рис. 1). На всех изотермах наблюдаются два плато. Содержание водорода в гидриде при температуре 30°C составило $1.27 \pm 0.09 \text{ мас}\%$, что соответствует составу $CeCo_3H_4$.

Для системы $CeCo_3-H_2$ по зависимостям давления от температуры (рис. 2) рассчитаны изменения значений энтальпии и энтропии процессов дегидри-

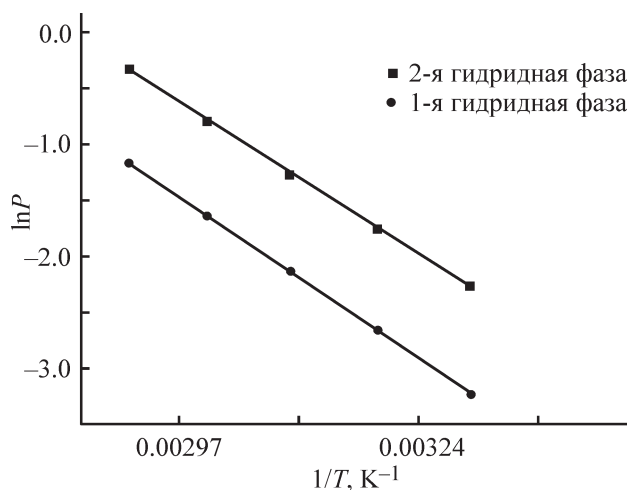
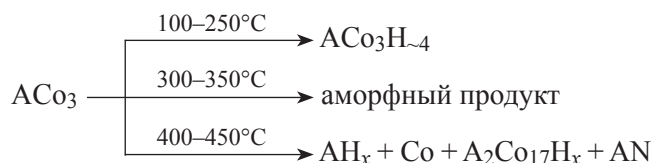


Рис. 2. Зависимости давления от обратной температуры для системы $CeCo_3-H_2$.

рования $CeCo_3H_{2.0}$ и $CeCo_3H_{4.0}$: $\Delta H = 44.0 \pm 1.3$ и $41.3 \pm 1.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} H_2$, $\Delta S = 118 \pm 2$ и $116 \pm 2 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} H_2$ соответственно.

По данным дифференциального термического анализа определено, что полученные тетрагидриды разлагаются полностью при небольшом нагревании в две стадии через промежуточное образование дигидридов $CeCo_3H_2$ и YCo_3H_2 по схемам (1) и (2).

Гидрирование интерметаллидов ACo_3 аммиаком проводилось в присутствии хлорида аммония при продолжительности опытов 30 ч. Из полученных экспериментальных данных выявлена зависимость направления процессов от температуры, при которой проводится реакция. При этом фазовый состав продуктов реакций интерметаллидов с аммиаком при одной и той же температуре практически совпадает, что позволило создать общую схему гидрирования:



Образующиеся тетрагидридные фазы ACo_3H_{x-4} ($a = 4.949-4.958$, $c = 32.65-32.67 \text{ \AA}$ для $CeCo_3H_4$ и $a = 5.2450-5.2456$, $c = 26.670-26.676 \text{ \AA}$ для YCo_3H_4) сохраняют кристаллические решетки соответствующих интерметаллидов, но вследствие процесса диспергирования исходных интерметаллических соединений представляют собой дисперсные порошки, что подтверждается увеличением удельной поверхности продуктов. Так, например, величина удельной поверхности продукта взаимодействия $CeCo_3$ с аммиаком повышается от 5.7 до $18.4 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ для тетрагидридов, полученных при температуре гидрирования 100 и 250°C соответственно. Средний размер частиц полученных продуктов, определенный в предположении их сферической формы, составляет ~ 1 и 0.3 мкм соответственно. Полученные результаты свидетельствуют в пользу преимущественного использования аммиака для диспергирования по сравнению с водородом, так как удельная поверхность продукта после пятикратного гидрирования исходного $CeCo_3$ водородом высокой чистоты составляла всего $0.3 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

Данные дифференциального термического анализа для тетрагидридов, приготовленных при использовании как водорода, так и аммиака, совпадают [схемы (1) и (2)].

Повышение температуры обработки интерметаллидов аммиаком до 300–350°C вызывает аморфизацию исходных интерметаллических соединений и приводит к образованию аморфных продуктов,

характеризующихся высокой удельной поверхностью — до 38 и 42 м²·г⁻¹ для исходных CeCo₃ и YCo₃ соответственно.

Обработка интерметаллидов аммиаком при 400–450°C приводит к одинаковому составу продуктов и характеризуется прежде всего появлением гидридной фазы на основе другого интерметаллида состава A₂Co₁₇H_x ($a = 8.494\text{--}8.952$, $c = 8.810\text{--}8.813$ Å для A = Ce и $a = 5.2453$, $c = 26.674$ Å для A = Y). Кроме того, образовавшиеся при более низких температурах тетрагидриды ACo₃H₄ с повышением температуры разлагаются на металлический кобальт ($a = 3.547$ Å) и гидриды и нитриды церия и иттрия ($a = 5.506$ Å для CeH_x, $a = 5.2075$ Å для YH_x, $a = 4.985$ Å для CeN и $a = 4.896$ Å для YN) соответственно. При указанных температурах происходит спекание получаемых порошков, что отражается на уменьшении величины удельной поверхности: например, до 9.1 м²·г⁻¹ для продуктов гидрирования CeCo₃ при 450°C против значения 37.8 м²·г⁻¹ для продуктов взаимодействия CeCo₃ с NH₃ при 350°C.

Продукты взаимодействий ACo₃ с водородом или аммиаком являются порошками черного цвета. Приведенные значения периодов кристаллических решеток полученных соединений соответствуют данным литературных источников.

Способность интерметаллидов ACo₃ с высокой скоростью поглощать водород при комнатной температуре до образования тетрагидридов CeCo₃H₄ и YCo₃H₄, содержащих 1.25 и 1.48 мас% водорода соответственно, может быть использована в металлургических аккумуляторах водорода многократного действия. Такие аккумуляторы с внешним нагреванием как электропечь, так и жидкостными банями могут применяться при температуре 150 (на основе CeCo₃) или 250°C (на основе YCo₃) в лабораторных или мелкомасштабных работах с участием высокоактивного водорода высокой чистоты (99.999 мас%). Аккумуляторы на основе ACo₃ легко заряжаются, сравнительно дешевы, просты в обращении.

Авторами работы [15] при повышении давления водорода при гидрировании до 10 МПа получен гидрид состава CeCo₃H_{5.6} (1.74 мас% водорода), который в качестве рабочего вещества аккумулятора и в сочетании с использованием водородных баллонов повышенного давления может представлять еще больший практический интерес.

Выводы

Гидрирование интерметаллических соединений ACo₃ водородом происходит при 20°C, а аммиаком —

при 100–250°C с образованием гидридных фаз одинакового состава ACo₃H₄ с содержанием водорода 1.3 и 1.5 мас% для A = Ce и Y соответственно. Аммиак вызывает аморфизацию сплавов в условиях температурной обработки (300–350°C). Интерметаллид CeCo₃ перспективен как сорбент водорода в металлургических водородных аккумуляторах многократного действия, работающих при температурах до 150°C и используемых в лабораторных или мелкомасштабных работах с участием высокоактивного водорода высокой чистоты (99.999 мас%).

Финансирование работы

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

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Фокин Валентин Назарович, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4364-598X>

Сон Владимир Бронеславович,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1578-1714>

Фокина Эвелина Эрнестовна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1360-6621>

Тарасов Борис Петрович, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8721-4831>

Список литературы

- [1] Тарасов Б. П., Лотоцкий М. В., Яртис В. А. Проблема хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумуляции водорода // Рос. хим. журн. 2006. Т. L. № 6. С. 34–48 [Tarasov B. P., Lototskii M. V., Yartys V. A. Problem of hydrogen storage and prospective uses of hydrides for hydrogen accumulation // Russ. J. Gen. Chem. 2007. V. 77. N 4. P. 694–711. <https://doi.org/10.1134/S1070363207040329>].
- [2] Latroche M., Percheron-Guégan A. Structural and thermodynamic studies of some hydride forming RM₃-type compounds (R = lanthanide, M = transition metal) // J. Alloys Compd. 2003. V. 356–357. P. 461–468. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00116-6](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00116-6)
- [3] Michor H., Hilscher G., Myakush O., Pyk N., Myronenko P., Koval'chuk I., Kotur B. Crystal structure

- and magnetic properties of V-doped YCo_2 and YCo_3 // *J. Alloys Compd.* 2011. V. 509. P. 5200–5205. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.02.052>
- [4] *Liu W., Webb C. J., Mac E.* Review of hydrogen storage in AB_3 alloys targeting stationary fuel cell applications // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2016. V. 41. P. 3485–3507. <https://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.054>
- [5] *Сон В. Б., Володин А. А., Денис Р. В., Яртысь В. А., Тарасов Б. П.* Водородсорбционные и электрохимические свойства интерметаллических соединений La_2MgNi_9 и $La_{1.9}Mg_{1.1}Ni_9$ // *Изв. АН. Сер. хим.* 2016. № 8. С. 1971–1976 [*Son V. B., Volodin A. A., Denis R. V., Yartys V. A.* Hydrogen sorption and electrochemical properties of intermetallic compounds La_2MgNi_9 and $La_{1.9}Mg_{1.1}Ni_9$ // *Russ. Chem. Bull.* 2016. V. 65. N 8. P. 1971–1976. <https://doi.org/10.1007/s11172-016-1538-1>].
- [6] *Соменков В. А., Лушников С. А., Глазков В. П., Вербецкий В. Н.* Структура и особенности химической связи в гидридах интерметаллических соединений $ErNi_3$ и $CeCo_3$ // *Неорган. материалы.* 2006. Т. 42. № 12. С. 1454–1463 [*Somenkov V. A., Lushnikov S. A., Glazkov V. P., Verbetsky V. N.* Structure and bonding configuration of hydrided $ErNi_3$ and $CeCo_3$ // *Inorg. Mater.* 2006. V. 42. N 12. P. 1326–1335. <https://doi.org/10.1134/S0020168506120089>].
- [7] *Van Essen R. H., Buschow K. H. J.* Hydrogen sorption characteristics of Ce-3d and Y-3d intermetallic compounds // *J. Less-Common Met.* 1980. V. 70. P. 189–198.
- [8] *Lushnikov S. A., Klyamkin S. N., Verbetsky V. N.* Interaction of RT_3 ($R = Ce, T = Co, Ni, Fe$) intermetallic compounds with hydrogen under high pressure // *J. Alloys Compd.* 2002. V. 330–332. P. 574–578. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01502-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01502-X)
- [9] *Лушников С. А., Филиппова Т. В.* Гидриды $LaNi_5$ и RT_3 ($R = Ce, Nd, Gd, Er; T = Co, Ni, Fe$), полученные при низких температуре и давлении H_2 // *Неорган. материалы.* 2013. Т. 49. № 8. С. 827–832. <https://doi.org/10.7868/S0002337X13080101>
- [10] *Лушников С. А., Филиппова Т. В.* Стабильность гидридов интерметаллического соединения $CeCo_3$ // *Неорган. материалы.* 2015. Т. 51. № 10. С. 1060–1065. <https://doi.org/10.7868/S0002337X15100103> [*Lushnikov S. A., Filippova T. V.* Stability of $CeCo_3$ -based intermetallic hydrides // *Inorg. Mater.* 2015. V. 51. N 10. P. 978–983. <https://doi.org/10.1134/S0020168515100106>].
- [11] *Bartashevich M. I., Goto T., Yamaguchi M., Yamamoto I.* High-field and high-pressure effect on the field-induced itinerant metamagnetic transition in $YCo_3H_{1.8}$ // *Physica B.* 2001. V. 294–295. P. 186–189.
- [12] *Kierstead H. A.* The hydrides of $TbCo_3$ and YCo_3 // *J. Less-Common Met.* 1981. V. 81. P. 221–227.
- [13] *Тарасов Б. П., Фокина Э. Э., Фокин В. Н.* Диспергирование и фазовые превращения интерметаллических соединений и сплавов Ti, Zr и Y с железом и никелем при взаимодействии с аммиаком // *Изв. АН. Сер. хим.* 2016. Т. 65. № 8. С. 1887–1892 [*Tarasov B. P., Fokina E. E., Fokin V. N.* Dispersion and phase transformations of intermetallic compounds and alloys of Ti, Zr, and Y with iron and nickel in the reaction with ammonia // *Russ. Chem. Bull.* 2016. V. 65. N 8. P. 1887–1892. <https://doi.org/10.1007/s11172-016-1529-2>].
- [14] *Тарасов Б. П., Фокина Э. Э., Фокин В. Н.* Химические методы диспергирования металлических фаз // *Изв. АН. Сер. хим.* 2011. Т. 60. № 7. С. 1228–1236 [*Tarasov B. P., Fokina E. E., Fokin V. N.* Chemical methods of dispergation of metallic phases // *Russ. Chem. Bull.* 2011. V. 60. N 7. P. 1252–1260. <https://doi.org/10.1007/s11172-011-0193-9>].
- [15] *Liu J., Broom D. P., Georgiev P. A. L., Ross D. K.* Magnetic properties of the YCo_3 -H system // *J. Alloys Compd.* 2003. V. 356–357. P. 174–177. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00260-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00260-3)