

УДК 541.138

Сорбционная способность сплавов системы $(\text{TiCr}_{1.8})_{1-x}\text{V}_x$ в условиях электролитического насыщения водородом

А. Л. ГАБОВ¹, Н. А. МЕДВЕДЕВА¹, Н. Е. СКРЯБИНА¹, D. FRUCHART²¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, 15, Пермь 614990 (Россия)

E-mail: andrus-prm@mail.ru

²Institut L. Néel, CNRS, BP166, 38042, Grenoble (France)

E-mail: daniel.fruchart@neel.cnrs.fr

(Поступила 06.08.14; после доработки 26.08.14)

Аннотация

Методами поляризационных кривых, электрохимической экстракции и импедансной спектроскопии исследована электрокаталитическая активность сплавов системы $(\text{TiCr}_{1.8})_{1-x}\text{V}_x$ в реакции выделения водорода. Определены параметры, характеризующие сорбционные свойства сплавов в условиях электролитического насыщения: количество поглощенного водорода, эффективный коэффициент диффузии, толщина диффузионной зоны.

Ключевые слова: сплавы системы Ti–Cr–V, реакция выделения водорода, электрохимическая экстракция, импеданс, сорбция электролитического водорода

ВВЕДЕНИЕ

Среди материалов, которые могут применяться в качестве накопителей водорода, особое место занимают интерметаллические соединения, обратимо образующие гидриды при умеренных температурах и давлениях, например тройные сплавы системы Ti–V–Cr [1–4]. Композиции, отвечающие максимальным значениям водородной емкости, кристаллизуются в решетку со структурой фаз Лавеса (структурный тип AB_2) [5] или объемноцентрированную кубическую (ОЦК) и способны поглощать до 3.8 мас. % водорода в оптимальном для практического использования интервале температур выхода водорода [6, 7]. Помимо насыщения из газовой фазы водород может вводиться электролитическим способом [8–15]. Этот метод результативен при обсуждении кинетики проникновения водоро-

да в материал, поскольку поверхность материала чрезвычайно чувствительна ко всем факторам, которые прямо или косвенно определяют ее структуру и состав.

Цель настоящей работы – определение состава композиции $(\text{TiCr}_{1.8})_{1-x}\text{V}_x$ с хорошими кинетическими и емкостными характеристиками.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования представляли собой образцы сплавов состава $(\text{TiCr}_{1.8})_{1-x}\text{V}_x$, полученные методом дуговой плавки (атомная доля ванадия 0–100 %), которые служили рабочим электродом при электрохимических измерениях. Электрод сравнения – хлоридсеребряный, вспомогательный электрод – платиновый. Значения потенциалов приведены

относительно стандартного водородного электрода (с. в. э.). Удельные характеристики пересчитаны на видимую поверхность электродов.

Рабочие электроды армировали в оправу из полимеризованной эпоксидной смолы таким образом, чтобы видимая площадь поверхности контакта с электролитом (раствор 1 М КОН) составляла 0.10–0.25 см². Перед проведением экспериментов поверхность электродов последовательно шлифовали абразивной бумагой с уменьшающимся размером частиц абразива (до 5–7 мкм, маркировка P2000), очищали от загрязнений этиловым спиртом, промывали рабочим раствором. Рабочие растворы щелочи готовили на основе бидистиллированной воды из гранулированного КОН квалификации “х. ч.” и предварительно обрабатывали на сетчатых платиновых электродах в течение 2 ч (29.9 В, 1.99 А).

Электрохимические измерения проводили с использованием стандартной термостатируемой (термостат LOIP LT100) электрохимической ячейки ЯСЭ-2 и потенциостата Р-301 в условиях естественной аэрации при температуре (295±2) К. Катодные поляризационные кривые регистрировали в потенциодинамическом режиме (скорость развертки $1 \cdot 10^{-2}$ В/с). После установления стационарного потенциала задавали развертку потенциала со смещением его в катодную область.

Образцы насыщали водородом путем поляризации катодным током ($i = 2$ мА/см²) в течение 60 мин в растворе 1 М КОН. Для исследования сорбционной способности металлов и сплавов по отношению к водороду использовали метод электрохимической экстракции [16–18]. Оптимальные значения потенциала экстракции для всех исследуемых сплавов определены регистрацией циклических вольтамперных кривых. Между катодной и анодной поляризационными кривыми существует протяженная область потенциалов (“двойно-слойная область”, для тройных сплавов примерно от –900 до 100 мВ), при которых электрохимические реакции протекают с низкой скоростью, а наблюдаемый фоновый ток обусловлен процессами заряжения двойного электрического слоя. Для всех исследуемых сплавов значение потенциала экстракции выбрано равным –200 мВ (с. в. э.), для чистого ванадия оно составляло –450 мВ (с. в. э.). Мето-

дика количественной обработки экспериментальных результатов описана нами ранее [19–23] при изучении Ti, TiH₂, V и TiV.

Импеданс измеряли с помощью частотного анализатора Solartron 1280C (Solartron Analytical) в диапазоне частот от 100 кГц до 0.01 Гц (10 точек на 1 декаду) после предварительной стабилизации тока. В процессе измерений и последующей обработки результатов использовали программные пакеты CorrWare2, ZPlot2, ZView2 (Scribner Associates, Inc.).

Поверхность рабочих электродов и ее изменение после катодной поляризации (введения водорода) исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-3400N с приставкой для энергодисперсионного (микрорентгеноспектрального) анализа фирмы Bruker.

Микротвердость сплавов измеряли по методу Виккерса на цифровом автоматическом твердомере DM-8 Affri (нагрузка 1.961 Н, время приложения нагрузки 10 с).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование структуры поверхности и распределения компонентов сплава в приповерхностном слое показало, что при атомной доле ванадия в сплаве до 40 % распределение компонентов носит неоднородный характер. По данным электронной микроскопии, визуально выделяются области с повышенным содержанием титана, которые путем металлографических исследований идентифицируются как границы зерен. На карте распределения компонентов (рис. 1) видно, что при увеличении содержания ванадия (вплоть до 80 ат. %) компоненты сплава равномерно распределяются по всей видимой поверхности материала.

Рентгенофазовый анализ показал, что все исследованные композиции представляют собой однофазную ОЦК структуру. Параметр структуры изменяется в зависимости от содержания ванадия в сплаве. Неоднородность сплава, обнаруженная в ходе микроспектрального анализа, может быть обусловлена колебаниями фазового состава в пределах устойчивой ОЦК структуры сплава Ti–Cr–V. Так, при содержании ванадия ~20 ат. % значения

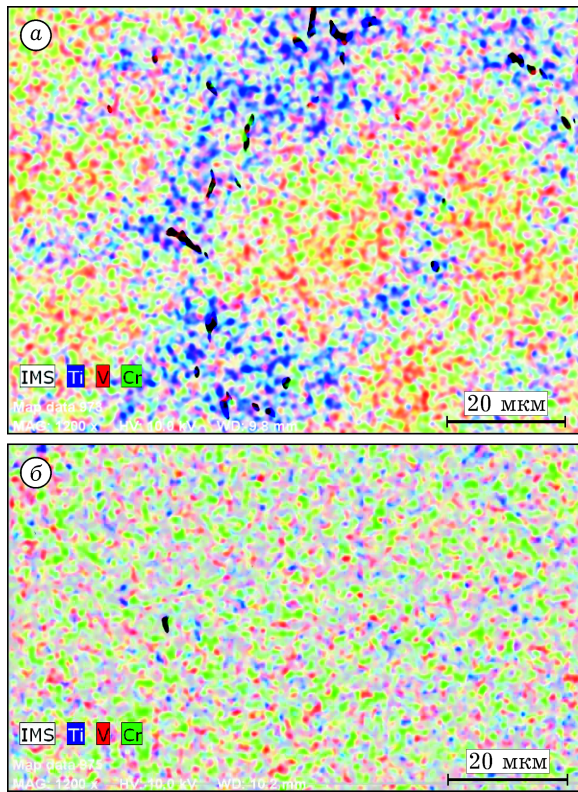


Рис. 1. Карты распределения элементов в исходных сплавах $(\text{TiCr}_{1.8})_{80}\text{V}_{20}$ (а) и $(\text{TiCr}_{1.8})_{40}\text{V}_{60}$ (б). Ув. 1200.

параметра элементарной ячейки (a) изменяются в интервале $3.0085\text{--}3.0324 \text{ \AA}$. С увеличением содержания ванадия ширина линий на рентгенограммах уменьшается, что свидетельствует о гомогенизации структуры материала. При атомной доле ванадия 60 % $a = 3.0208 \text{ \AA}$, при 80 % – 3.0258 \AA .

Следует отметить, что насыщение образцов водородом из электролита способствует перераспределению титана. Наблюдается сле-

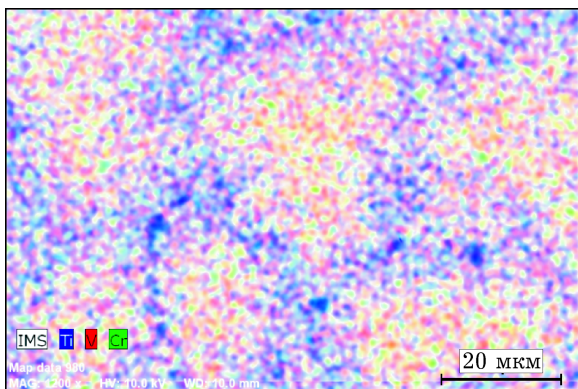


Рис. 2. Распределение компонентов сплава $(\text{TiCr}_{1.8})_{80}\text{V}_{20}$ на поверхности микрошлифа после введения водорода. Ув. 1200.

дующая тенденция: атомы титана стремятся внутрь зерна, за счет чего происходит гомогенизация состава сплава, при этом небольшие кластеры титана (в области границ зерен) сохраняются (рис. 2).

По-видимому, водород, диффундируя по границам зерен (области повышенного содержания гидридообразующих компонентов титана и ванадия), обеспечивает гомогенизацию состава сплава за счет диффузии атомов титана. Сам факт ускорения водородом самодиффузии элементов в сплаве хорошо известен [24, 25].

Измерение микротвердости (HV) сплавов $(\text{TiCr}_{1.8})_{1-x}\text{V}_x$ показало, что, независимо от количества ванадия, добавленного к композиции $\text{TiCr}_{1.8}$ (со структурой фазы Лавеса), микротвердость сплава существенно уменьшается. В первую очередь это связано с изменением типа структуры элементарной ячейки. В отличие от $\text{TiCr}_{1.8}$, сплавы с добавками ванадия, как отмечалось выше, имеют структуру ОЦК. Интересно отметить, что характер изменения микротвердости отличается от типичной сигмоидальной зависимости, присущей двойным сплавам с неограниченной растворимостью компонентов. Так, на рис. 3 отчетливо фиксируются два значения HV для интервалов концентраций: 20–40 и 60–80 ат. %. Учитывая данные по распределению компонентов в исходных сплавах, этот факт можно связать со структурными особенностями сплавов. Повышенные значения HV соответствуют трехкомпонентным сплавам, где хорошо идентифицируются границы зерен и существует градиент в величинах размера элементарной ячейки. В области гомогенного

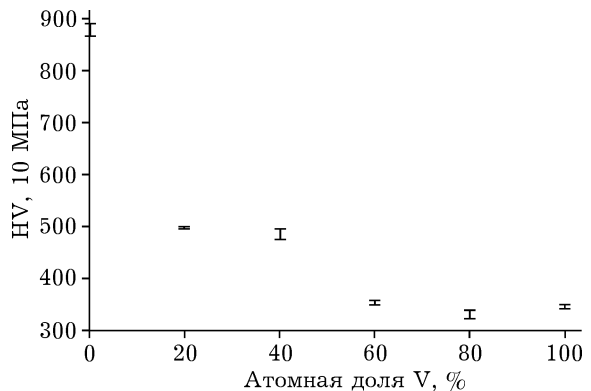


Рис. 3. Изменение микротвердости сплавов $(\text{TiCr}_{1.8})_{1-x}\text{V}_x$ в зависимости от содержания ванадия в сплаве.

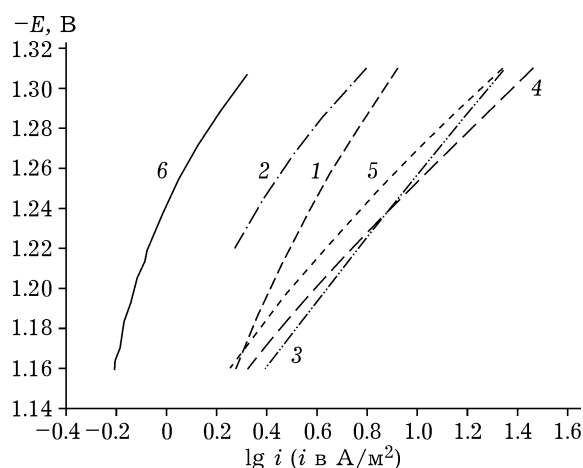


Рис. 4. Катодные поляризационные кривые в р-ре 1 М КОН для сплавов $(\text{TiCr}_{1.8})_{1-x}\text{V}_x$ с содержанием ванадия, ат. %: 20 (1), 40 (2), 60 (3), 80 (4), 100 (5), 6 – Ti.

распределения элементов величина микротвердости сплава практически не изменяется и соответствует микротвердости ванадия.

Из данных рис. 4 следует, что при атомной доле ванадия в сплаве 20–40 и 60–80 % изменения катодных поляризационных кривых носят схожий характер, аналогично картам распределения компонентов сплава и значениям микротвердости (см. рис. 3). При этом наклоны кривых для образцов с 20 и 40 ат. % ванадия близки к наклону кривой чистого титана, а наклоны кривых с содержанием ванадия 60 и 80 ат. % – к кривой, характерной для чистого ванадия.

Анализ поляризационных кривых показал, что наибольшая скорость катодного процесса i_k при сопоставимых потенциалах (например, $E = -1.24$ В) характерна для сплавов $(\text{TiCr}_{1.8})_{40}\text{V}_{60}$ и $(\text{TiCr}_{1.8})_{20}\text{V}_{80}$, а наименьшей – $(\text{TiCr}_{1.8})_{80}\text{V}_{20}$ и $(\text{TiCr}_{1.8})_{60}\text{V}_{40}$. Определены скорости реакции выделения водорода на сплавах системы $(\text{TiCr}_{1.8})_{1-x}\text{V}_x$ в растворе 1 М КОН ($E = -1.24$ В), A/m^2 : Ti 0.979, $\text{TiCr}_{1.8}$ 5.057, $(\text{TiCr}_{1.8})_{80}\text{V}_{20}$ 3.971, $(\text{TiCr}_{1.8})_{60}\text{V}_{40}$ 2.357, $(\text{TiCr}_{1.8})_{40}\text{V}_{60}$ 7.913, $(\text{TiCr}_{1.8})_{20}\text{V}_{80}$ 8.192, V 6.354.

Таким образом, кинетика проникновения водорода в образец зависит от содержания ванадия в сплаве. Сплавы с повышенным содержанием ванадия более склонны к сорбции водорода. С увеличением содержания ванадия снижается перенапряжение η реакции выделения водорода (РВВ) (рис. 5). Таким образом, тройные сплавы $(\text{TiCr}_{1.8})_{1-x}\text{V}_x$ при $x = 60$ и

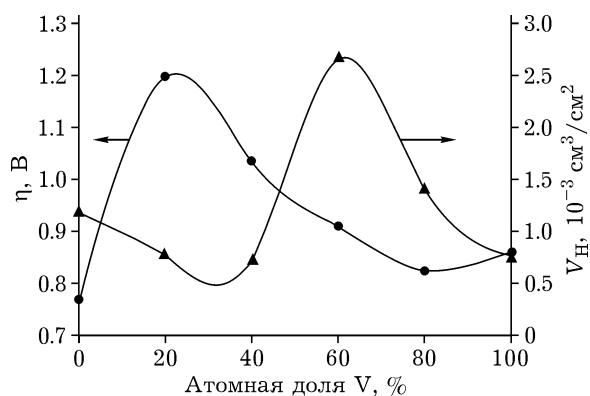


Рис. 5. Зависимости перенапряжения η РВВ и количества поглощенного водорода V_H , приходящегося на единицу поверхности, от содержания ванадия в сплавах состава $(\text{TiCr}_{1.8})_{1-x}\text{V}_x$.

80 ат. % более эффективны с точки зрения каталитической активности в РВВ по сравнению с композициями, в которых содержание ванадия меньше.

В табл. 1 приведены основные кинетические параметры стадий проникновения и диффузии, полученные по результатам электрохимической экстракции: количество поглощенного водорода V_H , приходящегося на единицу поверхности; эффективный коэффициент диффузии D_H ; обратимая концентрация водорода C_H .

Видно, что для сплава $(\text{TiCr}_{1.8})_{40}\text{V}_{60}$ характерно максимальное количество водорода на единицу поверхности образца. По-видимому, именно это обстоятельство определяет быструю кинетику образования зародышей гидрида, которое, несомненно, начинается на поверхности материала. Следует отметить, что с увеличением содержания ванадия сорбционная способность сплавов изменяется в соответ-

ТАБЛИЦА 1

Кинетические параметры сплавов системы $(\text{TiCr}_{1.8})_{1-x}\text{V}_x$ в растворе 1 М КОН

Сплавы	$V_H, 10^{-3}\text{cm}^3/\text{cm}^2$	$D_H, 10^{-9}\text{m}^2/\text{c}$	$C_H, \text{моль}/\text{м}^3$
$(\text{TiCr}_{1.8})_{80}\text{V}_{20}$	0.769	5.38	0.25
$(\text{TiCr}_{1.8})_{60}\text{V}_{40}$	0.714	7.53	0.30
$(\text{TiCr}_{1.8})_{40}\text{V}_{60}$	2.673	5.18	5.18
$(\text{TiCr}_{1.8})_{20}\text{V}_{80}$	1.399	4.26	1.18
V	0.728	5.92	0.72

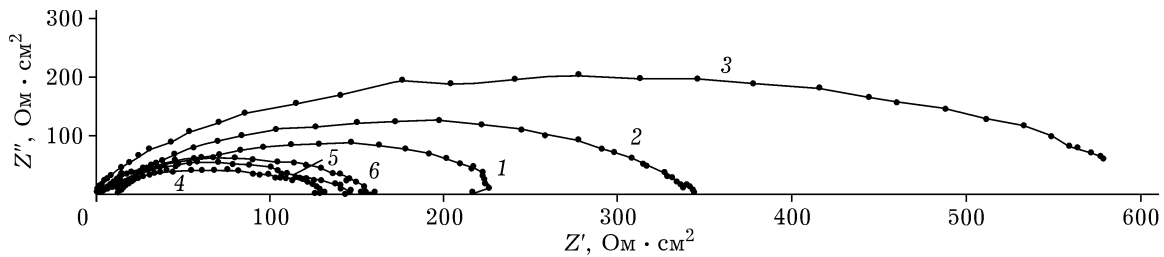


Рис. 6. Спектры импеданса после поляризации при потенциале $E = -1.22$ В для различных сплавов: 1 – $\text{TiCr}_{1.8}$, 2 – $(\text{TiCr}_{1.8})_{80}\text{V}_{20}$, 3 – $(\text{TiCr}_{1.8})_{60}\text{V}_{40}$, 4 – $(\text{TiCr}_{1.8})_{40}\text{V}_{60}$, 5 – $(\text{TiCr}_{1.8})_{20}\text{V}_{80}$, 6 – V.

ствии с кинетикой РВВ на этих сплавах. Это становится очевидным при сопоставлении результатов электрохимической экстракции и поляризационных измерений. Составу $(\text{TiCr}_{1.8})_{40}\text{V}_{60}$ соответствуют максимальный объем водорода и относительно высокая скорость РВВ, благодаря чему он предпочтителен для насыщения сплава водородом электролитическим способом.

С помощью метода импедансной спектроскопии получена информация о происходящих в приповерхностном слое материалов процессах и объемных свойствах исследуемых сплавов. На рис. 6 показаны годографы импеданса, характерные для исследуемых сплавов $(\text{TiCr}_{1.8})_{1-x}\text{V}_x$. Результаты измерений импеданса представлены в виде графика Найквиста [26], который отражает зависимость мнимой составляющей импеданса Z'' от действительной составляющей Z' : $Z = Z' + jZ''$, где j – мнимая единица. Электрохимический импеданс равен отношению комплексных амплитуд напряжения и тока:

$$Z = U_m \exp(j\varphi_u) / I_m \exp(j\varphi_i) = |Z| \exp(j\varphi)$$

Модуль импеданса $|Z|$, составляющие импеданса и фазовый угол φ связаны следующими уравнениями:

$$Z' = |Z| \cos \varphi$$

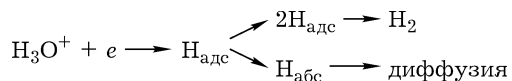
$$Z'' = |Z| \sin \varphi$$

$$\tan \varphi = Z''/Z'$$

Видно, что значения импеданса коррелируют с кинетическими параметрами катодного процесса выделения водорода. Так, относительно низкие значения полного сопротивления характерны для сплавов с высоким содержанием ванадия (см. рис. 6), на которых реакция выделения водорода протекает с большей скоростью. В целом, зависимость

импеданса от состава носит тот же характер, что и зависимость скорости РВВ и обратной концентрации водорода (см. табл. 1) от содержания ванадия в сплаве.

Годографы импеданса для всех исследованных сплавов имеют одну емкостную дугу, которая по форме близка к полуокружности с несколько смещенным центром. Формально такие кривые в Z -плоскости можно описать параллельным соединением элемента постоянной фазы СРЕ и сопротивления. Для учета поглощения водорода сплавами в процессе РВВ в качестве модели использована эквивалентная электрическая схема (ЭЭС) [27] (рис. 7). Она описывает экспериментальные спектры импеданса в области потенциалов выделения водорода с учетом абсорбции и диффузии водорода в исследуемых сплавах, т. е. РВВ осложняется реакцией абсорбции водорода в металл, протекающей параллельно молизации и независимо от нее:



Поскольку для введения водорода в сплавы выбирали режимы с низким потенциалом катода, для данного класса материалов явления массопереноса, по-видимому, преобладают над выделением молекулярного водорода.

Эквивалентная электрическая схема (см. рис. 7) состоит из следующих элементов: сопротивление раствора R_s ; СРЕ, моделирующей емкость двойного электрического слоя (в случае электродов с микрошероховатой, неоднородной по составу и структуре поверхности); сопротивление переноса заряда R_1 ; сопротивление второй стадии РВВ (в нашем случае – стадии электрохимической десорбции); емкость C_2 ; конечный импеданс диф-

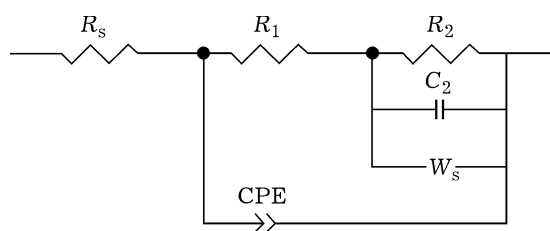


Рис. 7. Эквивалентная электрическая схема для описания реакции выделения водорода на сплавах $(\text{TiCr}_{1.8})_{1-x}\text{V}_x$ в р-ре 1 М КОН.

фузии W_s . Последний параметр включает диффузионное сопротивление R_d , диффузионное время τ и диффузионный параметр P_d , который характеризует однородность диффузионной системы.

Пригодность выбранной ЭЭС с целью описания экспериментальных данных для исследуемых материалов в растворе 1 М КОН подтверждается тем, что при ее использовании ошибки в значениях параметров, определяемые в программе ZView, не превышают 6.5 % при большом наборе параметров. На хорошую аппроксимацию экспериментальных спектров импеданса модельными данными также указывает значение критерия χ^2 , равное 10^{-5} – 10^{-4} .

Для трехкомпонентных сплавов установлена слабая зависимость величин R_1 и C_2 от потенциала, поэтому адсорбция атомарного водорода на поверхности электрода лучше описывается логарифмической изотермой адсорбции (изотерма Темкина), что характерно для адсорбции водорода на энергетически неоднородной поверхности.

О структурно-химической неоднородности исследованных материалов и ее изменении в процессе введения водорода также свидетельствуют значения параметра p , входящего в элемент CPE. Он характеризует фазовый угол элемента CPE и варьирует в пределах $0 < p < 1$. Величина p , равная 0.75–0.90, соответствует сплавам, содержащим 60–80 ат. % ванадия, p , равная 0.63–0.78, – сплавам с атомной долей ванадия 20–40 %. Эти результаты хорошо согласуются с данными структурных исследований. Ранее уже отмечалось, что катодная поляризация способствует гомогенизации сплавов с меньшим содержанием ванадия. На это же указывает и увеличение параметров CPE до 0.75–0.83.

Само изменение параметра CPE говорит о том, что абсорбция в металл контролируется характером распределения элементов, а не только их содержанием. Следовательно, необходимо учитывать не только суммарное количество гидридообразующих элементов, но и их соотношение в сплаве.

С использованием параметров R_D и τ ЭЭС в соответствии с уравнениями [28] рассчитаны толщина диффузионной зоны δ и концентрация водорода, абсорбированного в поверхностном слое $C_{H\text{ абс}}$.

На рис. 8 приведены усредненные значения δ и $C_{H\text{ абс}}$. Видно, что для сплава $(\text{TiCr}_{1.8})_{20}\text{V}_{80}$ характерны максимальная величина $C_{H\text{ абс}}$ и высокое значение δ , что свидетельствует о большей глубине проникновения водорода. По-видимому, мелкодисперсные порошки состава $(\text{TiCr}_{1.8})_{40}\text{V}_{60}$ с высокой концентрацией абсорбированного водорода предпочтительны в качестве добавок для ускорения кинетики сорбции/десорбции водорода в таких материалах, как магний и его сплавы [29, 30]. В этой связи при использовании сплавов Ti–Cr–V в качестве активирующей добавки, например, к магнию, необходимо предварительно измельчить сплав. Это еще один аргумент в пользу сплавов с высоким содержанием ванадия, которые обладают пониженной механической прочностью.

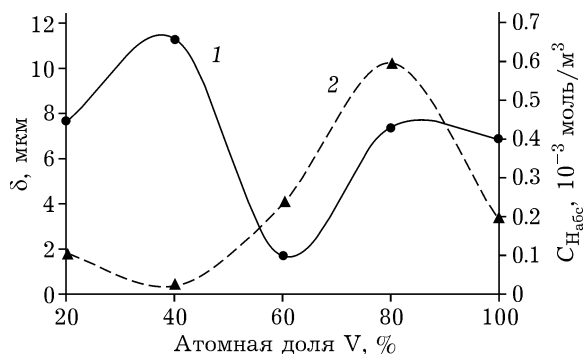


Рис. 8. Зависимость толщины диффузионной зоны δ (1) и концентрации водорода $C_{H\text{ абс}}$, абсорбированного в поверхностном слое сплавов $(\text{TiCr}_{1.8})_{1-x}\text{V}_x$ (2), от содержания в сплаве ванадия.

ВЫВОДЫ

1. В плане каталитической активности в РВВ сплавы $(\text{TiCr}_{1.8})_{1-x}\text{V}_x$, где $x = 60$ и 80 ат. % более эффективны как катодные материалы, нежели композиции с меньшим содержанием ванадия.

2. Результаты электрохимической экстракции и импедансной спектроскопии показали, что в процессе насыщения водородом из щелочного раствора сплав состава $(\text{TiCr}_{1.8})_{40}\text{V}_{60}$ проявляет лучшие водородсорбционные свойства в ряду исследованных материалов.

3. Сплавы $(\text{TiCr}_{1.8})_{1-x}\text{V}_x$ с содержанием ванадия 60–80 ат. % по каталитической активности сопоставимы с чистым ванадием и потому вполне могут заменить его в качестве катализатора процессов сорбции/десорбции водорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-08-96000_урал_а).

Авторы выражают благодарность магистру П. В. Головину за помощь в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Akiba E., Iba H. // *Intermetallics*. 1998. Vol. 6, No. 6. P. 461.
- Tamura T., Kazumi T., Kamegawa A., Takamura H., Okada M. // *J. Alloys Compd.* 2003. Vol. 356–357. P. 505.
- Amira S., Santos S., Huot J. // *Intermetallics*. 2010. Vol. 18. P. 140.
- Медведева Н. А., Скрябина Н. Е., Головин П. В. // *Вестн. Тамбов. ун-та. Сер.: Естественные и технические науки*. 2013. Т. 18, № 5. С. 2221.
- Cho S.-W., Han C., Park C., Akiba E. // *J. Alloys Compd.* 1999. Vol. 288. P. 294.
- Skryabina N., Fruchart D., Miraglia S., de Rango P., Shelyapina M. // *Solid State Phenomena*. 2011. Vol. 170. P. 302.
- Гамбург Д. Ю., Семенов В. П., Дубовкин Н. Ф., Смирнова Л. Н. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение: Справ. М.: Химия, 1989.
- Петрий О. А., Васина С. Я., Коробов И. И. // *Усп. химии*. 1996. Т. 65, № 3. С. 195.
- Морозова Н. Б., Введенский А. В., Береди́на И. П. // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2014. Т. 16, № 1. С. 172.
- Морозова Н. Б., Введенский А. В., Береди́на И. П. // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2014. Т. 16, № 2. С. 178.
- Zakroczymski T. // *Electrochim. Acta*. 2006. Vol. 51. P. 2261.
- Zakroczymski T. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. Vol. 37. P. 1826.
- Цыганкова Л. Е., Гладышева И. Е., Алехина О. В., Зверева А. А. // *Вестн. Тамбов. ун-та. Серия: Естественные и технические науки*. 2011. Т. 16, № 3. С. 855.
- Цыганкова Л. Е., Вигдорович В. И., Зверева А. А., Алехина О. В. // *Вестн. Тамбов. ун-та. Серия: Естественные и технические науки*. 2012. Т. 17, № 4. С. 1159.
- Цыганкова Л. Е., Вигдорович В. И., Зверева А. А. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2013. Т. 49, № 6. С. 614.
- Крапивный Н. Г. // *Электрохимия*. 1981. Т. 17, № 5. С. 672.
- Крапивный Н. Г. // *Электрохимия*. 1982. Т. 18, № 9. С. 1174.
- Крапивный Н. Г. // *Электрохимия*. 1983. Т. 19, № 1. С. 36.
- Медведева Н. А., Скрябина Н. Е., Муратова Л. М. // *Вестн. Перм. ун-та. Серия: Химия*. 2011. Вып. 3(3). С. 57.
- Медведева Н. А., Скрябина Н. Е., Головин П. В., Долуханян С. К., Алексанян А. Г. // *Вестн. Перм. ун-та. Сер.: Химия*. 2012. Вып. 3(7). С. 95.
- Головин П. В., Медведева Н. А., Скрябина Н. Е. // *Вестн. Казан. технол. ун-та*. 2012. Т. 15, № 17. С. 58.
- Medvedeva N., Skryabina N., Golovin P., Dolukhanyan S., Aleksanyan A. // *Int. Symp. on Metal-Hydrogen Systems – Fundamentals and Applications (MH 2012)*. Japan, Kyoto, 21–26 October, 2012. P. 498.
- Головин П. В., Медведева Н. А., Скрябина Н. Е. // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2013. Т. 15, № 2. С. 99.
- Чернов И. П., Никитенков Н. Н., Тюрин Ю. И. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2004. Т. 68, № 3. С. 421.
- Чернов И. П., Никитенков Н. Н., Кренинг М., Баумбах Н. // *Тез. докл. XXIX Междунар. конф. по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами*. Москва, 2000. С. 112.
- Кичигин В. И., Шерстобитова И. Н., Шеин А. Б. Импеданс электрохимических и коррозионных систем. Пермь: Изд-во Перм. гос. ун-та, 2009. 238 с.
- Кичигин В. И. // *Электрохимия*. 1980. Т. 16, № 2. С. 242.
- Agarwal P., Orazem M., Garcia-Rubio L. // *J. Electrochem. Soc.* 1992. Vol. 139, No. 7. P. 1917.
- Колачев Б. А., Ильин А. А., Лавренко В. А., Левинский Ю. В. Гидридные системы: Справ. М.: Металлургия, 1992. 350 с.
- Zhang Y., Morin F., Huot J. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2011. Vol. 36. P. 5425–5430.