

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2025-3-219-227>

УДК 661.968

ВЛИЯНИЕ ТИТАНА НА ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ LaNi_5

А. Ж. Миниязов¹, М. К. Скаков², Н. М. Мухамедова¹, Г. Қ. Жанболатова¹,
Р. Е. Жакия^{1*}, А. А. Сабыртаева¹, О. Өкен¹

¹ Филиал «Институт атомной энергии» РГП НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан
² РГП «Национальный ядерный центр Республики Казахстан», Курчатов, Казахстан

* E-mail для контактов: zhakiya@nnc.kz

Водород является перспективным источником энергии, в связи с чем требуется разработка надежных и эффективных методов его хранения. Наиболее перспективным является технология хранения водорода в интерметаллидных соединениях. Этот метод является одним из самых безопасных и позволяет хранить водород с большей объемной плотностью. В настоящей работе изучено влияние легирования титаном на фазовый и структурный состав сплавов на основе LaNi_5 , синтезированных методами механосинтеза и искроплазменного спекания. С помощью рентгенофазового анализа установлено, что основной матричной фазой является LaNi_5 , а также формируется интерметаллид TiNi . В ряде образцов обнаружены оксидные фазы La_2O_3 и TiO_2 , возникшие вследствие локального окисления. Оптимальные характеристики по кристалличности и фазовой однородности выявлены у образца LNT-1, что подтверждает высокую эффективность выбранных условий обработки. Оптимальными условиями получения интерметаллидного соединения на основе LaNi_5 , легированного титаном, являются: соотношение масса шаров к массе порошка (BPR) 20:1 при длительности 8 часов со скоростью вращения 350 об/мин и ИПС при давлении 2 МПа, температуре 1300 °C и времени выдержки 5 минут. Полученные результаты позволяют рекомендовать этот подход для создания материалов с улучшенными характеристиками для твердотельного хранения водорода.

Ключевые слова: хранение водорода, интерметаллидные соединения, механосинтез, искроплазменное спекание, рентгенофазовый анализ.

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия водородная энергетика приобретает все большее значение в глобальном контексте перехода к устойчивому развитию и низкоуглеродным технологиям. В условиях изменений климата и необходимости снижения выбросов парниковых газов, водород рассматривается как один из ключевых элементов энергетической трансформации, который поможет достичь углеродной нейтральности [1]. В связи с этим была принята Концепция по развитию водородной энергетике в Казахстане до 2030 года. Концепция задает направления для создания инфраструктуры для производства и использования водорода, разработки пилотных проектов и внедрения новых технологий, а также для привлечения инвестиций в водородный сектор [2]. Реализация этой концепции также потребует создания системы поддержки и стимулов для инвесторов, что поможет ускорить переход к водородной энергетике.

Тем не менее, несмотря на растущий интерес к водородной энергетике, водород в свободном состоянии встречается в малых количествах [3]. Хранение и транспортировка водорода является одной из самых актуальных проблем. Водород можно хранить в нескольких формах: в виде сжатого газа, сжиженной криогенной жидкости, либо в твердом состоянии - в химически или физически связанной форме с интерметаллидными соединениями. Газообразное хранение требует высоких давлений (до 700 бар), и связано

с рисками утечек и высокой массой баллонов. Жидкий водород хранится при сверхнизких температурах (около минус 253 °C), что требует криогенной инфраструктуры и приводит к значительным потерям энергии (~40%). В то время, как твердое состояние, например в виде интерметаллидных соединений, позволяет безопасно хранить водород при умеренных температурах и давлениях. Это более компактный и безопасный способ хранения, особенно для транспорта [4–6]. Однако, несмотря на перечисленные преимущества, интерметаллидные соединения также имеют ряд ограничений, такие как низкая сорбционная емкость

Среди всех интерметаллидов предпочтение отдают сплавам на основе LaNi_5 , так как его основным достоинством является способность к обратимой абсорбции и десорбции водорода начинается при температуре от 20 °C и давлении ниже 100 бар. LaNi_5 сохраняет свою кристаллическую структуру при абсорбции водорода, что повышает его долговечность и эффективность в качестве материала для хранения водорода [7]. Несмотря на все преимущества сорбционная емкость данного интерметаллидного соединения остается невысокой, в среднем 1,5%. Это не соответствует мировым стандартам, так как в материалах накопителях водорода сорбционная емкость должна составлять не менее 3% [8]. Также следует отметить, что La является редкоземельным металлом, это существенно повышает стоимость

производства накопителей водорода на основе интерметаллидов данного типа [9]. В связи с этим ведется поиск альтернативных решений, которые могли бы снизить стоимость материалов накопителей данного типа без вреда для имеющихся характеристик.

Одним из способов является легирование тяжелыми металлами, которые могут входить в многокомпонентную систему только как малообильная добавка, для изменения свойств или в качестве катализатора [10]. Среди множества различных интерметаллидных систем сплавы твердого раствора с объемно-центрированной кубической решеткой (ОЦК) на основе Ti считаются хорошими кандидатами для хранения водорода из-за их регулируемого плато давления и безопасности [11]. Следует учитывать, что легирование несколькими мольными % Ti в интерметаллид снижает температуру разложения, улучшает кинетику и, что важно, позволяет повторно гидрогенизировать продукты разложения [12].

На ранних этапах развития технологии материалы на основе LaNi_5 получали преимущественно традиционными методами, такими как дуговая плавка и литейные технологии. Дуговая плавка предполагает расплавление компонентов в инертной атмосфере с последующим охлаждением, измельчением и термообработкой. Литейные методы также включают высокотемпературное плавление с последующей кристаллизацией. Однако подобные подходы имеют много недостатков: формирование крупнозернистой структуры, неоднородность фазового состава, испарение легкоплавких элементов при высокой температуре (выше 1500°C), а также образование нежелательных вторичных фаз. Эти факторы негативно сказываются на термодинамике и кинетике сорбции и десорбции водорода [13–14].

Современные методы, такие как механосинтез (МС) и искровое плазменное спекание (ИПС), позволяют значительно усовершенствовать структуру и свойства водородных накопителей. МС, основанный на высокоэнергетическом измельчении порошков в шаровых мельницах, способствует формированию аморфных или нанокристаллических фаз, активирует твердофазные реакции и обеспечивает высокую дисперсность. За счет этого возможно получение высококорреакционноспособных порошков с большой удельной поверхностью и улучшенной кинетикой водородопоглощения [15, 16].

ИПС, в отличие от традиционного прессования или термического спекания, использует импульсный

ток высокой плотности, который способствует быстрому нагреву (до $1000^\circ\text{C}/\text{мин}$) и снижает общее время синтеза до нескольких минут. Это позволяет избежать агломерации частиц и сохранить мелкозернистую структуру материала, обеспечивая высокую плотность спеченных тел и минимизацию образования вторичных фаз [17–19].

В работе исследовано влияние легирования Ti на структурно-фазовое состояние интерметаллидов на основе LaNi_5 , полученных с применением технологий МС и ИПС. Полученные результаты могут быть использованы для разработки более высокоэффективных и долговечных материалов для водородной энергетики, а также для создания новых технологий в области накопителей водорода.

Предполагается, что легирование LaNi_5 титаном в сочетании с методами МС и ИПС позволит улучшить его фазовые характеристики, способность к сорбции и десорбции водорода. Следовательно, целью работы является изучение влияния легирования титаном на фазовое состояние материалов для хранения водорода на основе LaNi_5 .

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования являются порошковые смеси на основе стехиометрического состава LaNi_5 , легированные Ti в соотношении $24\%\text{La}-51\%\text{Ni}-25\%\text{Ti}$. Данные порошки были предварительно мехаклаktivированы (МА), после чего были смешаны в заданной пропорции и подвергнуты МС в планетарной мельнице.

Подготовка и взвешивание порошковых смесей осуществлялась на аналитических весах. Загрузка смеси порошка и размольных шаров в стакан для измельчения осуществлялась в вакуумном перчаточном боксе в атмосфере аргона, в целях избегания окисления. Расчет количества порошка, включая добавку титана, осуществлялся, согласно рекомендациям производителя планетарной мельницы: заполнение $1/3$ объема размольного стакана, масса порошка определялась с учетом количества используемых размольных шаров. Расчет порошковой смеси определялся в зависимости от выбранного соотношения размольных шаров к смеси. Характеристики размольной гарнитуры приведены в таблице 1.

Были подготовлены 4 вида порошковых смесей, каждая из которых делилась по величине ускорения и длительности воздействия. Детальные параметры экспериментов представлены в таблице 2.

Таблица 1. Характеристики размольной гарнитуры

Наименование позиции	Характеристика	Твердость материала по Роквеллу	Материал изм. гарнитуры	Химический состав, %
Размольный стакан	объем – 250 мл	48–50 HRC	нержавеющая сталь	Fe (82,925), Cr (14,5), C (0,5), Mn (1), Si (1), P (0,045), S (0,03)
Мелющие шары	диаметр – 5 мм			

Таблица 2. Параметры (МС)

Соотношение порошков по массе, %	Условное обозначение	BPR	Длительность МС, ч	Скорость вращения, об/мин	Среда
24%La-51%Ni-25%Ti	LNT-1	20:1	8	350	аргон
	LNT-2	30:1		350	
	LNT-3	20:1		400	
	LNT-4	30:1		400	

После МС полученные порошковые смеси направлялись на ИПС. Эксперименты по искровому плазменному спеканию проводились в вакуумной среде при приложении внешнего давления 2 МПа; время выдержки составляло 5 минут при температуре 1300 °С, для получения образца диаметром 20 мм. Данные параметры были определены на основе анализа литературных источников.

После МС и ИПС проводился рентгенофазовый анализ на дифрактометре с использованием излучения Cu-Kα ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Съемка осуществлялась в диапазоне углов 2θ от 20° до 100° с шагом 0,013° и временем накопления 0,3 с на шаг. Значения напряжения и тока во время съемки составляли 40 кВ и 30 мА соответственно. Для обеспечения стабильного пространственного разрешения применялась фиксированная дивергентная щель с угловым расхождением 1°. Обработка полученных данных осуществлялась с использованием программного обеспечения, при этом идентификация фазового состава проводилась с применением базы данных PDF-4 Axiom 2025. С целью оценки изменений в кристаллической структуре при легировании Ti были параметры гексагональной (a, c) и триклинной (a, b, c) решеток методом наименьших квадратов, по формулам:

$$\frac{1}{d^2} = A(h^2 + k^2 + hk) + Bl^2, \quad (1)$$

где $A = \frac{4}{3a^2}$; $B = \frac{1}{c^2}$; a, c – параметры гексагональной решетки; h, k, l – индексы Миллера; d – межплоскостное расстояние, Å.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = h \rightarrow l^T \cdot G^{-1} \cdot h \rightarrow l, \quad (2)$$

где d – межплоскостное расстояние, Å; $h \rightarrow l$ – вектор индексов Миллера; G^{-1} – обратная метрическая матрица.

Для определения микродеформации:

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta}, \quad (3)$$

где ε – микродеформация; β – полуширина пика, радианы; θ – половина угла 2θ , радианы.

Для оценки размера кристаллитов используется формула Шеррера:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (4)$$

где D – средний размер кристаллитов, нм; K – коэффициент формы, $K = 0,9$; λ – длина волны рентгеновского излучения (например, CuKα = 1,5406 Å); β – полуширина пика, радианы; θ – половина угла 2θ , радианы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При рентгенофазовом анализе (РФА) образцы матрицы LaNi₅ легированные титаном (Ti), после МС демонстрируют схожий фазовый состав. Наложение дифрактограмм образцов LNT-1, LNT-2, LNT-3 и LNT-4 представлено на рисунке 1. Идентифицированный фазовый состав образцов состоит из следующих фаз: LaNi₅ (PDF 04-008-6308), Ni (PDF 04-010-6148), Ti (PDF 04-003-5042), La₂O₃ (PDF 04-015-4999), TiO₂ (PDF 04-007-0758), Ti₄O₅ (PDF 04-003-2932).

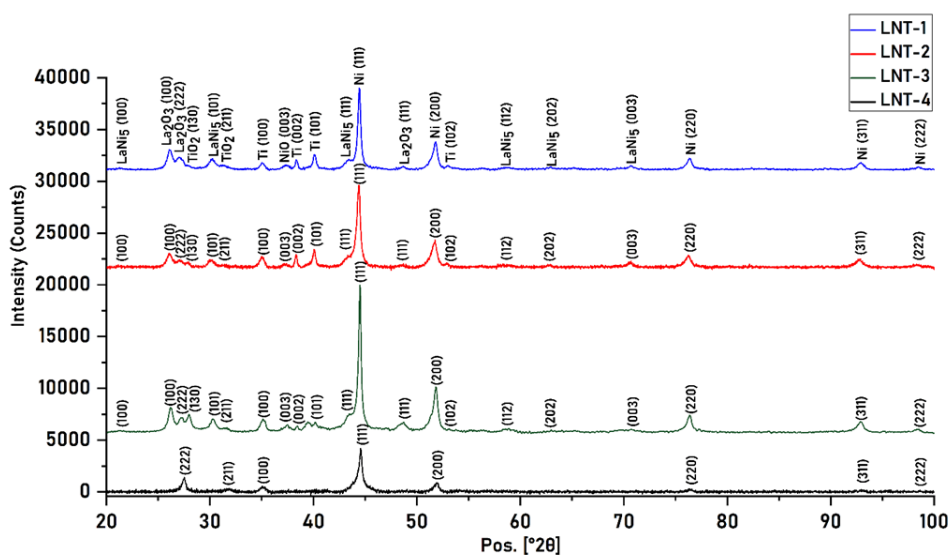


Рисунок 1. Наложение дифрактограмм образцов LNT-1, LNT-2, LNT-3 и LNT-4 после МС

Для более детального анализа по экспериментальным данным были рассчитаны параметры решетки, микродеформация (ϵ) методом Вильямсона-Холла и средний размер кристаллитов (D) по формулам (1)–(4). Полученные данные указаны в таблице 3.

Таблица 3. Параметры фаз для образцов по экспериментальным данным

Образец	Фаза	Параметр решетки (a , Å)	Параметр решетки (c , Å)	ϵ	D , Å
LNT-1	LaNi_5	5,024	3,961	0,0009	136,70
	Ni	3,525	–	0,0009	610,15
	Ti	2,857	4,554	0,0034	446,27
LNT-2	LaNi_5	4,998	3,961	0,0009	731,61
	Ni	3,531	–	0,0012	239,73
	Ti	2,883	4,611	0,0023	217,44
LNT-3	LaNi_5	4,977	3,961	0,0013	853,05
	Ni	3,528	–	0,0012	195,25
	Ti	2,809	4,502	0,0012	920,23
LNT-4	Ni	4,091	–	0,0006	659,88

На дифрактограммах всех образцов наблюдаются интенсивные рефлексы металлического Ni, который характеризуется кубической кристаллической решеткой пространственной группы $Fm-3m$. Параметры кубической решетки (a), рассчитанные по результатам рентгенофазового анализа, оказались выше эталонных значений (3,524 Å). По результатам расчетов установлено, что уширение дифракционных линий обусловлено нанокристаллической структурой материала. Об этом свидетельствуют малые значения среднего размера кристаллитов и микродеформации [20–22].

Как видно, фаза никеля проявляется с различной интенсивностью в каждом образце. Самые интенсивные пики зарегистрированы на дифрактограмме образца LNT-3, где средний размер кристаллитов составляет 195,25 Å. Такой размер кристаллитов и интенсивные пики указывают на высокий степень кристаллическости материала, также о высокой концентрации данного элемента в составе образца. Это может свидетельствовать о фазовой нестабильности и неполном формировании интерметаллида LaNi_5 . Это подтверждает, что титан оказывает влияние на фазовое равновесие в системе, способствуя либо стабилизации вторичных фаз, либо препятствуя полному взаимодействию Ni с La. Образец LNT-4 же демонстрирует противоположную картину, тем что пики, принадлежащие фазе Ni, имеют самые низкие интенсивности. Несоответствие эталонным значениям ($a \approx 3,52$ Å) указывает на то, что выбранные условия проведения эксперимента оказались неподходящими для стабильного формирования фазы Ni. Средний размер кристаллитов данного образца составляет 659,88 Å. Это объясняется интенсивными условиями МС, такая механообработка могла привести к сильному измельчению частиц и увеличению дефектности.

Фаза LaNi_5 , которая характеризуется гексагональной решеткой, была обнаружена в составе 3 образцов. По результатам рентгеноструктурного анализа установлено уменьшение параметров решетки по сравнению с табличными значениями для идеальной фазы LaNi_5 ($a = 5,01430$ Å, $c = 3,97987$ Å). Значения микродеформации (0,0009; 0,0009 и 0,0013) свидетельствуют о наличии умеренных упругих искажений кристаллической решетки, возникающих вследствие механических воздействий при получении порошков или их последующей обработке [23].

Уменьшение размеров кристаллитов до нанометрового диапазона дополнительно способствует росту уровня микродеформаций, так как при снижении размеров зерен увеличивается доля границ и дефектов в объеме материала. Границы кристаллитов и дефектные области способны удерживать внутренние напряжения, что приводит к сжатию решетки и снижению измеряемых параметров элементарной ячейки [24].

В составе исследуемых образцов зафиксированы дифракционные пики, соответствующие металлическому титану с гексагональной кристаллической решеткой (структура $\alpha\text{-Ti}$). На основе сравнения экспериментальных и табличных данных ($a = 2,94$ Å, $c = 4,72$ Å) можно сделать вывод о некотором отклонении параметров решетки от эталонных значений во всех исследованных образцах. Уменьшение параметров решетки говорит о дефектах решетки, такие искажения могут быть обусловлены механической активацией.

Образец LNT-4 содержит единственный дифракционный пик полученной фазы, соответствующий плоскости (100), на основании которого был определен только параметр $a = 2,95$ Å. Таким образом, образец продемонстрировал наличие практически неизменных параметров гексагональной решетки металлического титана, совпадающих с эталонными значениями. Это указывает на то, что реакция в данном образце практически не произошла – титан остался в исходном металлическом состоянии. Образец LNT-4 можно считать несформировавшимся, поскольку в нем не наблюдается образования целевой фазы.

Анализ фазового состава показал наличие оксидных соединений, таких как La_2O_3 , Ti_4O_7 и TiO_2 . Их образование, вероятно, связано с частичным окислением металлических компонентов (La и Ti) в процессе подготовки порошков, загрузки или МС. Несмотря на использование инертной атмосферы аргона, возможно кратковременное воздействие кислорода при переносе или недостаточная герметичность оборудования. Кроме того, лантан и титан обладают высокой химической активностью и склонны к окислению даже при минимальном контакте с остаточным кислородом или влагой.

Фаза La_2O_3 , зафиксированная на дифрактограммах в области низких углов – $26,16^\circ$ и $27,04^\circ$, соответствует рефлексам от плоскостей (100) и (222) гексагональной структуры оксида лантана. Эти пики однозначно указывают на образование La_2O_3 в резуль-

тате окисления металлического лантана, произошедшего в процессе МС.

Результаты РФА свидетельствуют о зависимости фазового состава полученных образцов от условий МС. В образцах LNT-1 и LNT-2 наблюдается формирование целевой фазы LaNi_5 наряду с металлическими фазами Ni и Ti , что указывает на протекание реакций между компонентами. Однако, в образце LNT-4, подвергнутому более интенсивной обработке, зафиксировано преимущественное присутствие фазы Ni без образования LaNi_5 , что может быть связано с чрезмерной энергией импульсов, нарушающей фазовое равновесие и препятствующей завершению реакции. Влияние титана также проявляется в его участии в формировании побочных фаз и склонности к окислению (TiO_2 , Ti_4O_5).

Результаты РФА показали, что условия МС напрямую влияют на фазовый состав и структуру образцов. Интенсивность пиков Ni и варьирующий размер кристаллитов указывают на перераспределение фаз при механическом воздействии. Уменьшение параметров решётки LaNi_5 и наличие микродеформаций связаны с накоплением внутренних напряжений в результате интенсивного помола. Обнаружение оксидов La_2O_3 , TiO_2 и Ti_4O_5 обусловлено частичным окислением компонентов, вызванным локальным нагревом и остаточным кислородом в процессе механообработки. Образец LNT-4, где не сформировалась целевая фаза, демонстрирует недостаточную реакционную способность при выбранных условиях МС.

Результаты рентгенофазового анализа спеченных образцов, полученных методом искроплазменного спекания (ИПС), свидетельствуют о схожем фазовом составе. Все образцы были спечены при идентичных параметрах, что обусловило их фазовую однородность, которая подтверждается совпадением основных дифракционных пиков, соответствующих фазам LaNi_5 , TiNi . Наложение дифрактограмм образцов

LNT-1, LNT-2, LNT-3 и LNT-4 представлено на рисунке 2. Идентифицированный фазовый состав образцов состоит из следующих фаз: LaNi_5 (PDF 04-008-6308), TiNi (PDF 04-016-6958), La_2O_3 (PDF 04-015-4999), TiO_2 (PDF 04-015-5320).

По результатам рентгенофазового анализа основной фазовый состав данных спеченных образцов состоит из фаз LaNi_5 , TiNi . Для более детального анализа по экспериментальным данным были рассчитаны параметры решетки, микродеформация (ϵ) методом Вильямсона–Холла и средний размер кристаллитов (D) по формулам (1)–(4). Полученные данные указаны в таблице 4.

Таблица 4. Параметры фаз для образцов по экспериментальным данным

Образец	Фаза	Параметр решетки (<i>a</i> , Å)	Параметр решетки (<i>b</i> , Å)	Параметр решетки (<i>c</i> , Å)	ε	<i>D</i> , Å
LNT-1	LaNi ₅	5,015	–	3,983	0,0014	863,01
	TiNi	3,499	3,129	12,764	0,0018	632,75
LNT-2	LaNi ₅	5,040	–	4,021	0,0019	577,86
	TiNi	3,151	3,278	12,331	0,0025	493,54
LNT-3	LaNi ₅	4,996	–	3,934	0,0014	790,58
	TiNi	3,775	2,731	11,563	0,0209	850,69
LNT-4	LaNi ₅	5,034	–	3,946	0,0019	646,11
	TiNi	3,694	2,759	11,675	0,0190	557,79

Сравнительный анализ дифрактограмм образцов LNT-1, LNT-2, LNT-3 и LNT-4 показывает, что наибольшая интенсивность рефлексов наблюдается у образца LNT-1. В его фазовом составе доминирует интерметаллид TiNi с характерной триклинной кристаллической решеткой (пространственная группа P1). Этот пик является наиболее интенсивным в указанной дифрактограмме, что свидетельствует о высокой концентрации TiNi-фазы.

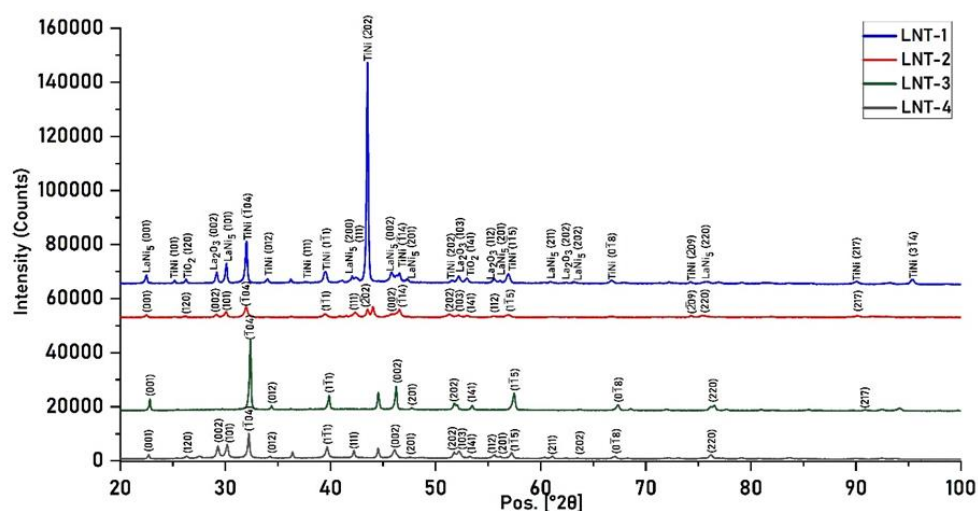


Рисунок 2. Наложение дифрактограмм образцов LNT-1, LNT-2, LNT-3, LNT-4 после ИПС

На дифрактограмме образца LNT-2 интенсивность соответствующего рефлекса значительно снижена, а на дифрактограммах LNT-3 и LNT-4 он отсутствует.

Таким образом, на основании сравнительного анализа можно заключить, что целевая TiNi -фаза в наибольшем количестве присутствует в образце LNT-1, тогда как в остальных образцах ее содержание существенно ниже. Дополнительно, по расчетам средний размер кристаллитов фазы TiNi в образце LNT-1 составил $632,75 \text{ \AA}$. Это значение может указывать на умеренную степень кристалличности, характерную для образцов, полученных в условиях ИПС. Параметры экспериментально полученной триклинной фазы TiNi ($a = 3,499 \text{ \AA}$, $b = 3,129 \text{ \AA}$, $c = 12,764 \text{ \AA}$) незначительно отличаются от эталонных значений ($a = 4,17 \text{ \AA}$, $b = 3,11 \text{ \AA}$, $c = 12,55 \text{ \AA}$). Это указывает на сохранение исходной кристаллической структуры материала, отсутствие фазовых превращений и примесных образований, а также свидетельствует о высокой степени структурной однородности и стабильности исследуемого образца [25–26]. Данные результаты напрямую связаны с оптимальными параметрами МС, которые обеспечили равномерное смешивание компонентов и зарождение целевых интерметаллидных фаз на раннем этапе.

Во всех полученных дифрактограммах идентифицированы выраженные рефлексы, соответствующие гексагональной интерметаллидной фазе типа CaCu_5 (LaNi_5). Данная фаза кристаллизуется в гексагональной сингонии с пространственной группой $P6/mmm$. Наибольшее количество дифракционных рефлексов, соответствующих фазе LaNi_5 , зафиксировано в образце LNT-1, что указывает на более полное формирование интерметаллидной фазы в этом материале. При этом средний размер кристаллитов полученной фазы в образце LNT-1 составил $863,01 \text{ \AA}$, что свидетельствует о высокой степени кристалличности. Сравнение параметров решетки экспериментально полученной фазы LaNi_5 ($a = 5,015 \text{ \AA}$, $c = 3,983 \text{ \AA}$) с табличными данными ($a = 5,014 \text{ \AA}$, $c = 3,978 \text{ \AA}$) показывает минимальное отклонение, что свидетельствует о сохранении кристаллической структуры соединения и отсутствии значимых структурных и фазовых изменений.

Дифрактограмма LNT-2 свидетельствует о низкой степени формирования интерметаллидных фаз в целом. Даже при их наличии интенсивность соответствующих рефлексов остается крайне низкой, что указывает на их малое количество и слабую кристаллическую упорядоченность.

В данных дифрактограммах также идентифицированы фазы – La_2O_3 с гексагональной кристаллической решеткой (пространственная группа $P63/mmc$) и TiO_2 с орторомбической кристаллической решеткой (пространственная группа $Pbnm$), которые указывают на присутствие побочных оксидных соединений, не входящих в состав целевых интерметаллидных

фаз. Их появление свидетельствует о локальном окислении компонентов в процессе синтеза, и подчеркивает необходимость более строгого контроля атмосферных условий на стадиях подготовки и спекания порошков. Тем не менее, оксиды могут положительно влиять на процессы сорбции и десорбции водорода. Это связано с тем, что они создают кислородные вакансии и увеличивают площадь поверхности материала, за счет чего водород легче адсорбируется и активируется. [27–30].

Несмотря на идентичные параметры ИПС, в образцах LNT-3 и LNT-4 наблюдается смещение дифракционных пиков в область больших углов. Подобное смещение рефлексов указывает на наличие остаточных внутренних напряжений, возникающих в результате термомеханического воздействия, сопровождающего процесс спекания. Уже на стадии МС сформировались различия в фазовом составе, степени кристалличности, размере кристаллитов и микродеформации. Эти особенности напрямую влияют на характер фазовых превращений и механические напряжения, возникающие при дальнейшем термическом воздействии. В частности, если в порошке до спекания преобладают аморфные или сильно дефектные участки, это может привести к неравномерному фазообразованию и повышенным остаточным напряжениям после спекания, отражающимся в виде смещений пиков на дифрактограмме. Отсутствие аналогичного смещения в образцах LNT-1 и LNT-2 может указывать на более равномерное фазообразование и меньшую степень внутренних деформаций.

Рентгенофазовый анализ образцов на основе LaNi_5 , легированных титаном, показал, что их фазовый состав преимущественно представлен интерметаллидными соединениями LaNi_5 и TiNi . Среди исследованных образцов наиболее высокую степень кристалличности и оптимальную интенсивность рефлексов, соответствующих целевым фазам, демонстрирует образец LNT-1. В данном образце наблюдается наиболее полное и отчетливое формирование фазового состава, что свидетельствует об эффективном протекании фазовых превращений и высокой степени структурной упорядоченности кристаллической решетки по сравнению с остальными образцами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты показали, что при легировании титана в интерметаллидное соединение на основе LaNi_5 достигаются положительные изменения в фазовом составе конечного материала. В частности происходит формирование интерметаллидных фаз LaNi_5 и TiNi , обладающих высокой степенью кристалличности и минимальными отклонениями параметров решетки от табличных значений.

Предварительные процессы МА и МС позволили получить частицы со средним размером $136,70 \text{ \AA}$, $731,61 \text{ \AA}$, $853,05 \text{ \AA}$ и способствовали образованию фазы LaNi_5 , а МА снижению температуры спекания до $1300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Последующее ИПС увеличило содержание фаз LaNi_5 и привело к образованию интерметаллидной фазы TiNi , которая способна к обратимой сорбции и десорбции водорода и обладает структурной и термической стабильностью. Также были обнаружены оксидные фазы TiO_2 , Ti_4O_7 и La_2O_3 . Эти соединения могут как снижать чистоту целевых фаз, так и оказывать положительное влияние на свойства сорбции и десорбции водорода за счет увеличения активной поверхности и наличия кислородных вакансий. Оптимальными условиями получения интерметаллидного соединения на основе LaNi_5 , легированного титаном, являются: соотношение масса шаров к массе порошка (BPR) 20:1 при длительности 8 часов со скоростью вращения 350 об/мин и ИПС при давлении 2 МПа, температуре 1300 °C и времени выдержки 5 минут.

Таким образом, проведенное исследование подтверждает перспективность применения легирования титаном интерметаллидных соединений на основе LaNi_5 и использования МС и ИПС для получения материалов для хранения водорода. Результаты могут быть использованы в дальнейшем для разработки эффективных и экономически обоснованных накопителей водорода в рамках водородной энергетики.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан в рамках проекта программно-целевого финансирования по теме BR21882200 «Разработка и исследование инновационных технологий, материалов и устройств для получения, хранения водорода и генерации электроэнергии».

Авторы выражают благодарность коллективу Центра технологических компетенций в сфере водородной энергетики филиала ИАЭ РГП НЯЦ РК за ценные советы и методическую помощь при выполнении работы.

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Hu T. et al. A mini review for hydrogen production routes toward carbon neutrality // *Propulsion and Energy*. – 2025. – Vol. 1. – No. 1. – P. 1–20. <https://doi.org/10.1007/s44270-024-00004-4>
2. Opakhai S., Kuterbekov K., Zhumadilova Z. Hydrogen energy in Kazakhstan: prospects for development and potential // *Polityka Energetyczna*. – 2024. – T. 27. – No. 2. – P. 141–194. <https://doi.org/10.33223/epj/188475>
3. Blay-Roger R. et al. Natural hydrogen in the energy transition: Fundamentals, promise, and enigmas // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2024. – Vol. 189. – P. 113888. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113888>
4. Sakintuna B., Lamari-Darkrim F., Hirscher M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: a review // *International journal of hydrogen energy*. – 2007. – Vol. 32. – No. 9. – P. 1121–1140. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.11.022>
5. Moradi R., Groth K. M. Hydrogen storage and delivery: Review of the state of the art technologies and risk and reliability analysis // *International journal of hydrogen energy*. – 2019. – Vol. 44. – No. 23. – P. 12254–12269. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.041>
6. Skakov M. et al. Effect of a High-Temperature Treatment on Structural-Phase State and Mechanical Properties of IMC of the Ti-25Al-25Nb at.% System // *Materials*. – 2022. – T. 15. – No. 16. – P. 5560. <https://doi.org/10.3390/ma15165560>
7. Liang G., Huot J., Schulz R. Hydrogen storage properties of the mechanically alloyed LaNi_5 -based materials // *Journal of alloys and compounds*. – 2001. – Vol. 320. – No. 1. – P. 133–139. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)00929-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)00929-X)
8. Salma Sleiman, Samaneh Shahgaldi, Jacques Huot. Investigation of the First Hydrogenation of LaNi_5 // *Reactions*. – 2024. – Vol. 5. – Iss. 3. – P. 419–428. <https://doi.org/10.3390/reactions5030021>
9. Aaron Keith, Claudia Zlotea, Petra Agota Szilagyi. Perspective of interstitial hydrides of high-entropy alloys for vehicular hydrogen storage // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2024. – Vol. 52. – P. 531–546. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.01.141>
10. Zacharia R., Rather S. U. Review of solid state hydrogen storage methods adopting different kinds of novel materials // *Journal of Nanomaterials*. – 2015. – Vol. 2015. – No. 1. – P. 914845. <https://doi.org/10.1155/2015/914845>
11. Sleiman S., Huot J. Microstructure and Hydrogen Storage Properties of Ti1V0.9Cr1.1 Alloy with Addition of x wt% Zr (x= 0, 2, 4, 8, and 12) // *Inorganics*. – 2017. – Vol. 5. – No. 4. – P. 86. <https://doi.org/10.3390/inorganics5040086>
12. Frankcombe T. J. Proposed mechanisms for the catalytic activity of Ti in NaAlH_4 // *Chemical reviews*. – 2012. – Vol. 112. – No. 4. – P. 2164–2178. <https://doi.org/10.1021/cr2001838>
13. Sandrock G. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view // *Journal of alloys and compounds*. – 1999. – T. 293. – P. 877–888. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00384-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00384-9)
14. Wang L. et al. Insights into the structure–performance relationship in La–Y–Ni-based hydrogen storage alloys // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2023. – T. 48. – No. 66. – P. 25797–25807. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.03.329>
15. Konik P. et al. Structure and hydrogenation features of mechanically activated LaNi_5 -type alloys // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021. – T. 46. – No. 25. – P. 13638–13646. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.163>
16. N.M. Mukhamedova, M.K. Skakov, W. Wieleba. Determination of phase composition and mechanical properties of surface of the material obtained on the basis of silicon and carbon by spark-plasma sintering method // *J. AIMS Materials Science*. – 2018. – Vol. 6(1). – P. 1–9. <https://doi.org/10.3934/mat.2019.1.1>
17. Tokita M. Mechanism of spark plasma sintering // *Proceeding of the International Symposium on Microwave, Plasma and Thermochemical Processing of Advanced Materials*. – 1997. – P. 69–76. <https://doi.org/10.2497/jjspm.49.915>
18. Orrù R. et al. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering // *Materials*

- Science and Engineering: R: Reports. – 2009. – Т. 63. – No. 4–6. – P. 127–287.
<https://doi.org/10.1016/j.msar.2008.09.003>
19. Kozhakhmetov Y., Skakov M., Wieleba W., Kurbanbekov Sh., Mukhamedova N. Evolution of intermetallic compounds in Ti-Al-Nb system by the action of mechano-activation and spark plasma sintering // J. AIMS Materials Science. – 2020. – Vol. 7. – No. 2. – P. 182–191.
<https://doi.org/10.3934/MATERSCI.2020.2.182>
 20. Wang H. et al. Large scale synthesis and characterization of Ni nanoparticles by solution reduction method // Bulletin of Materials Science. – 2008. – Vol. 31. – P. 97–100.
<https://sci-hub.ru/10.1007/s12034-008-0017-1>
 21. Ali Z. et al. Catalytic growth of CNTs and carbon onions by chemical vapor deposition on nickel-silica nanocomposite and its electrochemical catalytic study towards OER // Journal of Porous Materials. – 2020. – Vol. 27. – P. 1571–1581.
<https://doi.org/10.1007/s10934-020-00934-9>
 22. Zhao Y., Zhang J. Microstrain and grain-size analysis from diffraction peak width and graphical derivation of high-pressure thermomechanics // Applied Crystallography. – 2008. – Vol. 41. – No. 6. – P. 1095–1108.
<https://doi.org/10.1107/S0021889808031762>
 23. Mattern N. et al. Experimental and thermodynamic assessment of the La–Ti and La–Zr systems // Calphad. – 2016. – Vol. 52. – P. 8–20.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2015.10.015>
 24. Jingqi L., Ke G. The isothermal section of the phase diagram of the La–Ni–Ti ternary system at 673 K // Journal of alloys and compounds. – 2000. – Vol. 312. – No. 1–2. – P. 121–123.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01072-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01072-0)
 25. Ali A., Chiang Y. W., Santos R. M. X-ray diffraction techniques for mineral characterization: A review for engineers of the fundamentals, applications, and research directions // Minerals. – 2022. – Т. 12. – No. 2. – P. 205.
<https://doi.org/10.3390/min12020205>
 26. Lima E. F., Bredow T. Extended benchmark set for lattice parameters of inorganic solids // Journal of Computational Chemistry. – 2024. – Т. 45. – No. 32. – P. 2702–2709.
<https://doi.org/10.1002/jcc.27479>
 27. Zhong C. et al. Insights into the enhanced hydrogen adsorption on $\text{M/La}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Ni, Co, Fe}$) // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2023. – Т. 25. – No. 22. – P. 15547–15554.
<https://doi.org/10.1039/D3CP00735A>
 28. He P. et al. La_2O_3 -Modified Nickel-Cobalt Composite Coating as Cathode Materials for Hydrogen Evolution Reaction // ECS Transactions. – 2010. – Т. 28. – No. 26. – P. 3.
<http://doi.org/10.1149/1.3501091>
 29. Zhang J. et al. Remarkable synergistic catalysis of Ni-doped ultrafine TiO_2 on hydrogen sorption kinetics of MgH_2 // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2018. – Т. 10. – No. 30. – P. 24975–24980.
<https://doi.org/10.1021/acsami.8b06865>
 30. Uchida H. et al. Reaction kinetics of H_2 absorption by lanthanum with and without surface oxide layers // Journal of the Less Common Metals. – 1991. – Т. 172. – P. 832–840.
[https://doi.org/10.1016/0022-5088\(91\)90210-U](https://doi.org/10.1016/0022-5088(91)90210-U)

ТИТАННЫҢ LaNi_5 НЕГІЗІНДЕГІ СУТЕКТІ САҚТАУ МАТЕРИАЛДАРЫНЫҢ ФАЗАЛЫҚ КҮЙІНЕ ӘСЕРІ

**А. Ж. Миниязов¹, М. Қ. Сқақов², Н. М. Мухамедова¹, Ғ. Қ. Жанболатова¹,
Р. Е. Жақия^{1*}, А. А. Сабыртаева¹, О. Өкен¹**

¹ ҚР ҰЯО РМК «Атом энергиясы институты» филиалы, Курчатов, Қазақстан

² «Қазақстан Республикасының Ұлттық ядролық орталығы» РМК, Курчатов, Қазақстан

* Байланыс үшін E-mail: zhakiya@nnc.kz

Сутегі энергияның перспективалы көзі болып табылады, сондықтан оны сақтаудың сенімді және тиімді әдістерін әзірлеу қажет. Интерметаллидті қосылыстарда сутекті сақтау технологиясы ең перспективалы болып табылады. Бұл әдіс ең қауіпсіз әдістердің бірі болып табылады және сутекті үлкен көлемдік тығыздықта сақтауға мүмкіндік береді. Бұл жұмыста механосинтез және ұшқын-плазмалық агломерация әдістерімен синтезделген LaNi_5 негізіндегі қорытпалардың фазалық және құрылымдық құрамына титанмен легирлеудің әсері зерттелді. Рентгендік фазалық талдаудың көмегімен негізгі матрицалық фазаның LaNi_5 екендігі анықталды, сонымен қатар TiNi интерметаллидті пайда болады. Бірқатар үлгілерде жергілікті тотығу нәтижесінде пайда болған La_2O_3 и және TiO_2 оксидтік фазалары табылды. LNT-1 үлгісінде кристалдылық пен фазалық біртектіліктің оңтайлы сипаттамалары анықталды, бұл таңдалған өңдеу жағдайларының жоғары тиімділігін растайды. Титанмен легирленген LaNi_5 негізіндегі металлидті қосылысты алудың оңтайлы шарттары мыналар болып табылады: шарлардың массасы мен ұнтақ массасының арақатынасы (BPR) 20:1 ұзақтығы 8 сағат, айналу жылдамдығы 350 айн/мин және ҰПА 2 МПа, температура 1300 °C және экспозиция уақыты 5 минут. Нәтижелер сутекті қатты күйінде сақтау үшін жақсартылған сипаттамалары бар материалдарды жасау үшін осы тәсілді ұсынуға мүмкіндік береді.

Түйін сөздер: сутекті сақтау, интерметалдық қосылыстар, механосинтез, ұшқын-плазмалық пісіру, рентгено-фазалық талдау.

EFFECT OF TITANIUM ON THE PHASE STATE
OF LaNi₅-BASED HYDROGEN STORAGE MATERIALS

A. Zh. Miniyazov¹, M. K. Skakov², N. M. Mukhamedova¹, G. K. Zhanbolatova¹,
R. E. Zhakiya^{1*}, A. A. Sabyrtaeva¹, O. Oken¹

¹ Branch "Institute of Atomic Energy" RSE NNC RK, Kurchatov, Kazakhstan

² RSE "National Nuclear Center of the Republic of Kazakhstan", Kurchatov, Kazakhstan

* E-mail for contacts: zhakiya@nnc.kz

Hydrogen is a promising source of energy, which requires the development of reliable and efficient methods of its storage. The most promising technology is the storage of hydrogen in intermetallic compounds. This method is one of the safest and allows you to store hydrogen with a higher volume density. In this work, the effect of titanium alloying on the phase and structural composition of LaNi₅-based alloys synthesized by mechanosynthesis and spark plasma sintering is studied. X-ray phase analysis revealed that LaNi₅ is the main matrix phase, and TiNi intermetallic compound is also formed. The oxide phases La₂O₃ and TiO₂, which arose as a result of local oxidation, were found in a number of samples. Optimal crystallinity and phase uniformity characteristics were found in the LNT-1 sample, which confirms the high efficiency of the selected processing conditions. The optimal conditions for obtaining an intermetallic compound based on LaNi₅ doped with titanium are: The ratio of the mass of the balls to the mass of the powder (BPR) is 20:1 for a duration of 8 hours with a rotation speed of 350 rpm and IPS at a pressure of 2 MPa, a temperature of 1300 °C and a holding time of 5 minutes. The results obtained allow us to recommend this approach for creating materials with improved characteristics for solid-state hydrogen storage.

Keywords: hydrogen storage, intermetallic compounds, mechanosynthesis, spark plasma sintering (SPS), X-ray phase analysis.