

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2026-1-43-50>

УДК 661.968

ПОВЫШЕНИЕ КИНЕТИКИ ВОДОРОДОПОГЛОЩЕНИЯ СИСТЕМЫ Mg-Al ПУТЕМ КОНТРОЛИРУЕМОГО ФАЗООБРАЗОВАНИЯ Mg₁₇Al₁₂

А. Ж. Миниязов^{1,3}, Н. М. Мухамедова^{1,3}, Ж. Н. Оспанова^{1,2*}, О. Өкен¹, Г. К. Уазырханова², Т. Ахмедиди¹

¹ Филиал «Институт атомной энергии» РГП НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан

² НАО «Восточно-Казахстанский технический университет им. Д. Серикбаева», Усть-Каменогорск, Казахстан

³ НАО «Шакарим университет», Семей, Казахстан

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

В работе представлены результаты исследования системы Mg-Al, направленного на повышение кинетики водородопоглощения за счет оптимизации фазового состава и параметров синтеза. Для выбора режима синтеза выполнено трехмерное термодинамическое моделирование в Thermo-Calc, позволившее определить температурно-концентрационные области устойчивости интерметаллической фазы Mg₁₇Al₁₂ при сохранении твердого раствора Mg. На основе полученных данных проведены механосинтез порошков и их искровое плазменное спекание при 350 °С. Рентгенофазовый анализ подтвердил соответствие экспериментального фазового состава расчетным прогнозам. Образцы с оптимальной долей Mg₁₇Al₁₂ (30 масс.%) показали двукратное увеличение скорости водородопоглощения по сравнению с чистым Mg при температуре 300 °С и давлении 20 бар. Полученные результаты подтверждают эффективность сочетания термодинамического моделирования и высокоинтенсивных технологий синтеза для разработки материалов твердотельного хранения водорода с улучшенными кинетическими характеристиками.

Ключевые слова: магниевые интерметаллиды, твердотельное хранение водорода, механический синтез, искровое плазменное спекание, фазовые превращения, кинетика сорбции водорода, термодинамическое моделирование.

ВВЕДЕНИЕ

Переход к экологически чистой энергетике играет ключевую роль в снижении зависимости от ископаемого топлива и достижении целей по углеродной нейтральности. Среди альтернативных носителей водорода выделяется как перспективный кандидат благодаря высокой энергоемкости и экологичности [1–4]. Однако его широкомасштабное применение сдерживается рядом технических ограничений, в частности – безопасным, компактным и экономически эффективным способом хранения. Наиболее развитыми технологиями в настоящее время остаются хранение в виде сжатого газа под высоким давлением и в виде криогенной жидкости, что сопряжено с высокими затратами и потенциальными рисками [5]. Одним из наиболее перспективных направлений является твердотельное хранение водорода с использованием гидридообразующих материалов, позволяющих адаптировать эксплуатационные параметры за счет выбора состава и структуры. Интерметаллидные соединения продемонстрировали потенциальную применимость для обратимого накопления водорода. При этом ключевыми ограничивающими факторами остаются относительно низкая кинетика водородопоглощения и сложность активации материала [6, 7].

В этой связи значительный интерес представляет модификация магниевых систем, благодаря их высокой теоретической водородной емкости, достигающей 7,6 масс.%. Легирование Mg переходными и редкоземельными металлами, такими как Ti, Ni, Fe позволяет существенно ускорить кинетику сорбции и десорбции водорода за счет образования каталити-

чески активных фаз и дефектной структуры [8, 9]. Однако даже с учетом таких модификаций, эффективное водородопоглощение в большинстве Mg материалов требует температур выше 300 °С, что ограничивает их практическое применение в системах хранения водорода. Одним из альтернативных подходов к снижению рабочих температур является введение Al в магниевую матрицу.

Добавление Al способствует формированию интерметаллических фаз, таких как Mg₁₇Al₁₂, которые повышают теплопроводность материала, стабилизируют. В результате уменьшается энергетический барьер для диффузии водорода, что позволяет существенно повысить скорость обратимых водородных процессов при более низких температурах [10, 11].

В работе [12] говорится, что магниевые сплавы Mg-Al создаются методом легирования Mg алюминием, что приводит к формированию стабильных фаз, таких как Mg₁₇Al₁₂ и Mg₂Al₃ [13]. Соответственно данные фазы обладают различной водородной емкостью: Mg₁₇Al₁₂ – 4,44%, Mg₂Al₃ – 3,02% [14–20]. Это различие объясняется разной структурной плотностью и составом фаз. Mg₁₇Al₁₂ обладает более открытой кристаллической решеткой, способствующей более эффективному внедрению атомов водорода, тогда как в фазе Mg₂Al₃ более плотная упаковка атомов Al ограничивает возможный объем абсорбции водорода [21]. В работе [22] после MC интерметаллидная фаза Mg₁₇Al₁₂ формируется через 13 часов измельчения и остается стабильной при дальнейшем легировании. При увеличении содержания Al фазовый состав эволюционирует от смеси Mg(Al) +

Mg₁₇Al₁₂ к почти чистому Mg₁₇Al₁₂, а затем к смеси Mg₂Al₃ + Al(Mg) [23].

Особое значение в разработке эффективных материалов на основе Mg-Al имеет метод искрового плазменного спекания (ИПС), позволяющий за короткое время при относительно низких температурах фиксировать требуемый фазовый состав и стабилизировать структуру без существенного роста зерна. ИПС способствует плотному упаковыванию частиц, уменьшает пористость, ограничивает окисление и обеспечивает равномерное распределение фаз [24]. Высокая скорость нагрева и наличие импульсного электрического тока создают условия для интенсивной диффузии и ускоренного формирования интерметаллидных фаз, включая Mg₁₇Al₁₂, при этом минимизируя образование нежелательных оксидных и малоактивных соединений [25].

В связи с этим целью настоящего исследования является повышение кинетики сорбции водорода в системе Mg-Al путем оптимизации фазового состава и параметров синтеза с применением термодинамического моделирования в ПО Thermo-Calc, механического синтеза и искрового плазменного спекания.

Новизна работы заключается в интеграции методов моделирования и высокоинтенсивных технологий синтеза для целенаправленного формирования фазы Mg₁₇Al₁₂ в оптимальной концентрации, обеспечивающей баланс между скоростью водородопоглощения и стабильностью структуры.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

На начальном этапе исследования было проведено термодинамическое моделирование фазовых превращений с использованием программного обеспечения Thermo-Calc и базы данных TCAL9, специализированной для расчетов в металлических системах. Расчеты проводились в модуле Equilibrium Calculator при атмосферном давлении и температурном диапазоне от 0 до 500 °С. В качестве входных параметров задавалось количество равновесных фаз, а также температурные интервалы их устойчивости. Особое внимание уделялось интерметаллическим фазам Mg₁₇Al₁₂ и Mg, критически важным для формирования структуры и кинетических характеристик сорбции водорода. Полученные результаты использовались для целенаправленного выбора состава порошков и условий механического синтеза и спекания. Энергия Гиббса рассчитывалась как функция температуры, и ее изменение с температурой указывает на термодинамическую стабильность системы. Это приближение часто используется для материалов в твердом состоянии, в частности для интерметаллидной системы:

$$G(T) = G_0 + aT + bT \ln(T), \quad (1)$$

где: G_0 – начальная энергия Гиббса при температуре 0 К (условная константа), Дж; a и b – эмпирические коэффициенты, которые характеризуют изменение энергии с температурой; T – температура, К.

Для получения интерметаллидных соединений в системе Mg-Al методом механосинтеза и последующего искрового плазменного спекания в качестве исходных компонентов использовали металлические порошки высокой чистоты: магний (ГОСТ 6001-79, марка МПФ-3, чистота 99%, размер частиц 120–180 мкм) и алюминий (чистота 99,99%, размер частиц 70 мкм; поставщик – Suoyi, Китай).

Порошковые смеси (ПС) измельчались на планетарно-шаровой мельнице Retsch PM100 при скорости вращения 400 об/мин. Время измельчения составляло 5 часов, с двумя вариантами соотношения массы порошка к массе шаров (BPR) – 20:1 и 30:1. Для предотвращения образования крупных агломератов в смесь добавляли стеариновую кислоту из расчета 0,5 г на 3,4 г ПС. Количество порошковой смеси рассчитывали в соответствии с массой применяемых мелющих шаров. Во всех опытах использовали одинаковое количество стальных шаров общей массой 385 г и объемом 85 мл, что составляет примерно одну треть объема размольного стакана. Измельчение проводилось в стакане объемом 250 мл, оснащенный мелющими шарами диаметром 5 мм, изготовленными из нержавеющей стали марки 1.4034 / AISI 420.

С целью предотвращения окисления, все этапы подготовки порошков, их дозирования и загрузки в размольный стакан вместе с мелющими шарами выполнялись в инертной атмосфере аргона с использованием вакуумного перчаточного бокса. Процесс спекания осуществлялся в установке ИПС. Порошковые смеси, полученные после механического синтеза, помещались в графитовую пресс-форму диаметром 25 мм непосредственно в боксе под аргоновой атмосферой с избыточным давлением 5 кПа. Предварительная подпрессовка порошковой смеси проводилась при давлении 1 МПа. Далее графитовая пресс-форма с образцом помещалась в рабочую камеру установки ИПС, где создавался вакуум до 1 Па. Температура спекания составляла 350 °С. Температура в зоне спекания контролировалась с использованием оптического пирометра, направленного на смотровое окно, размещенное по центру внешней стенки графитовой пресс-формы на глубине 5,5 мм. Погрешность измерения температуры пирометром не превышала ±5 °С.

Рентгеновскую съемку дифрактограмм осуществляли на дифрактометре D6 Phaser (BRUKER) с использованием Cu-K α излучения. Рабочие параметры составляли: напряжение – 45 кВ, ток – 40 мА. Время экспозиции (на шаг) составляло 30,6 секунд, шаг сканирования – 0,013° 2 θ , с охватом углового диапазона 5–153° 2 θ . Обработка полученных данных проводилась в программном обеспечении Diffrac-EVA, предназначенном для фазового анализа с применением базы данных PDF-4 AXIOM. Погрешность определения угловых положений дифракционных пиков составляла ±0,02° 2 θ , что соответствует стандартным характеристикам прибора D6 Phaser.

ПОВЫШЕНИЕ КИНЕТИКИ ВОДОРОДОПОГЛОЩЕНИЯ СИСТЕМЫ Mg-Al ПУТЕМ КОНТРОЛИРУЕМОГО ФАЗООБРАЗОВАНИЯ Mg₁₇Al₁₂

Кинетика водородопоглощения исследовалась с использованием автоматизированного анализатора H-sorb (Hy-Energy), предназначенного для оценки сорбционных характеристик водородных материалов в статических условиях. Перед измерениями образцы подвергались дегазации при температуре 320 °С в течение 2 часов в вакууме с целью удаления адсорбированных газов и влаги. Измерения проводились при фиксированной температуре 300 °С и контролируемом давлении водорода 20 бар, с использованием газа высокой чистоты (99,999%). Погрешность измерения давления и количества поглощенного водорода не превышала ±3%, согласно техническим характеристикам анализатора. Водород подавался после достижения заданной температуры, и в процессе измерений регистрировалась кривая «время - количество поглощенного водорода». Для количественной оценки кинетики водородопоглощения экспериментальные данные аппроксимировались с использованием модели Жонсона-Мерлинга-Аврами-Кола (ЖМАК). Модель выражается уравнением:

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-kt^n), \quad (2)$$

где: $\alpha(t)$ – доля поглощенного водорода во времени t ; k – константа скорости, зависящая от температуры и структуры материала; n – показатель Аврами, отражающий механизм зарождения и роста фаз.

Применение данной модели позволяет определить характер лимитирующей стадии водородопоглощения: значения $n \approx \ln$ соответствуют ограниченной нуклеации и одномерному росту, $n \approx 2-3n$ двумерному или объемному росту с постоянным числом центров кристаллизации. Аппроксимация экспериментальных данных осуществлялась методом наименьших квадратов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для разработки эффективных водородопоглощающих материалов необходимо не только экспериментальное исследование, но и понимание термодинамических основ фазообразования. Прогнозирование стабильных фаз, их температурных областей существования и способности к взаимодействию с водородом позволяет сократить объемы трудоемких опытов и направить усилия на создание материалов с заведомо оптимальными свойствами. В этом контексте термодинамическое моделирование, основанное на расчете энергии Гиббса, становится ключевым инструментом [26, 27]. Оно позволяет оценить, какие фазы будут формироваться в системе при заданных условиях, как они изменяются с температурой, и как влияет легирование Al на стабильность структуры и ее водородную емкость.

Моделирование начинается с задания состава системы, необходимых интерметаллидных фаз и выбора соответствующей термодинамической базы данных, после чего рассчитываются фазовые диаграммы, равновесный фазовый состав, температуры фазовых превращений и активности элементов. В данной

работе перед моделированием поставлена задача определить оптимальные условия спекания - температуру и стехиометрию системы, при которых обеспечивается термодинамическая стабильность фазы Mg₁₇Al₁₂, одновременно с сохранением твердого Mg.

Для этого была построена бинарная фазовая диаграмма системы Mg-Al, на основе анализа которой выбрана стехиометрия Mg₅₆Al₄₄ как обеспечивающая нахождение в двухфазной области Mg + Mg₁₇Al₁₂.

При добавлении Al и формировании фазы Mg₁₇Al₁₂ [28, 29] в структуре появляются межфазные границы, дефекты и каналы, облегчающие проникновение водорода [30]. Это снижает энергетические барьеры абсорбции и десорбции, ускоряя реверсивные процессы водородообмена. Следующим этапом работы является выбор оптимальной температуры спекания и конкретной области на фазовой диаграмме. Диаграмма на рисунке 1 для бинарной системы Mg-Al отражает устойчивые фазовые равновесия в зависимости от температуры и молярной доли Al.

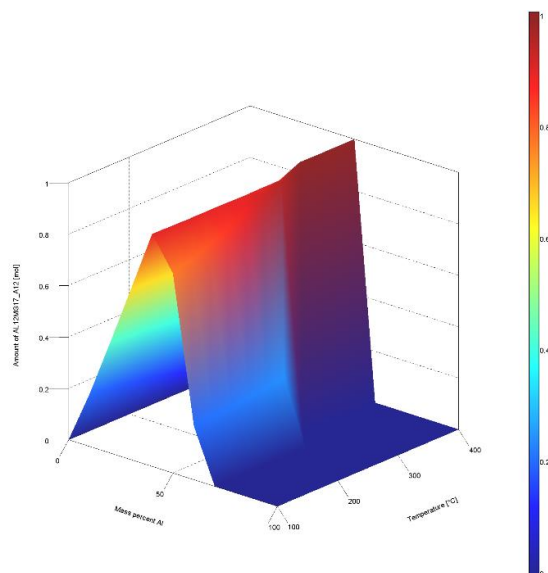


Рисунок 1. Трехмерная диаграмма массовой доли фазы Mg₁₇Al₁₂ в системе Mg-Al в координатах «содержание Al – температура – массовая доля фазы»

На диаграмме наглядно показано, что образование Mg₁₇Al₁₂ возможно лишь в ограниченном интервале концентраций Al - примерно от 25 до 55 масс.%. При меньших или больших содержаниях Al массовая доля фазы стремится к нулю. Максимальная концентрация Mg₁₇Al₁₂ наблюдается вблизи состава 44 масс.% Al, где в широком диапазоне температур 310–470 °С доля фазы достигает 40–100% от общего фазового состава. Эта область представляет собой плато стабильности Mg₁₇Al₁₂ и полностью согласуется с выбором экспериментальной стехиометрии Mg₅₆Al₄₄. Такое сочетание фаз критически важно для улучшения кинетики водородопоглощения, поскольку Mg₁₇Al₁₂ выполняет роль катализатора, тогда как остаточный Mg сохраняет высокую водородную

ПОВЫШЕНИЕ КИНЕТИКИ ВОДОРОДОПОГЛОЩЕНИЯ СИСТЕМЫ Mg-Al ПУТЕМ КОНТРОЛИРУЕМОГО ФАЗООБРАЗОВАНИЯ Mg₁₇Al₁₂

емкость, обеспечивая оптимальный баланс между скоростью сорбции и общей способностью материала к накоплению водорода [31].

По результатам расчетов среди установленных термодинамических параметров наиболее важными для решения поставленных задач в данной работе являются – энтальпия, энергия Гиббса, температура и массовая доля каждого компонента. Эти данные необходимы для прогнозирования состава и структуры интерметаллидного соединения после синтеза и оценки его термодинамической пригодности для водородного хранения [32].

Для наглядной демонстрации этих взаимосвязей была построена трехмерная зависимость энергии Гиббса системы Mg-Al от температуры и массового содержания Al на рисунке 2.

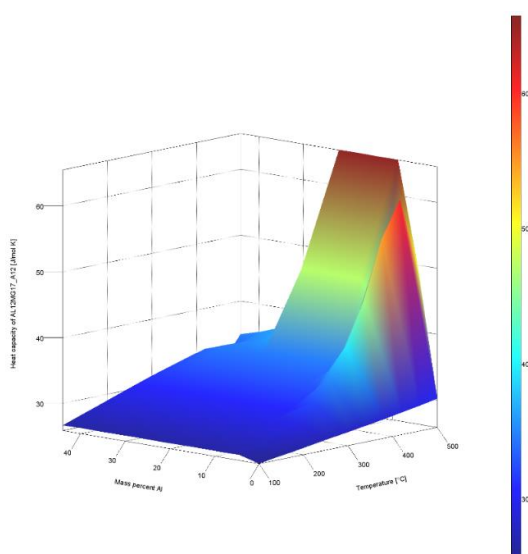


Рисунок 2. Зависимость энергии Гиббса системы Mg-Al от температуры и массового содержания Al

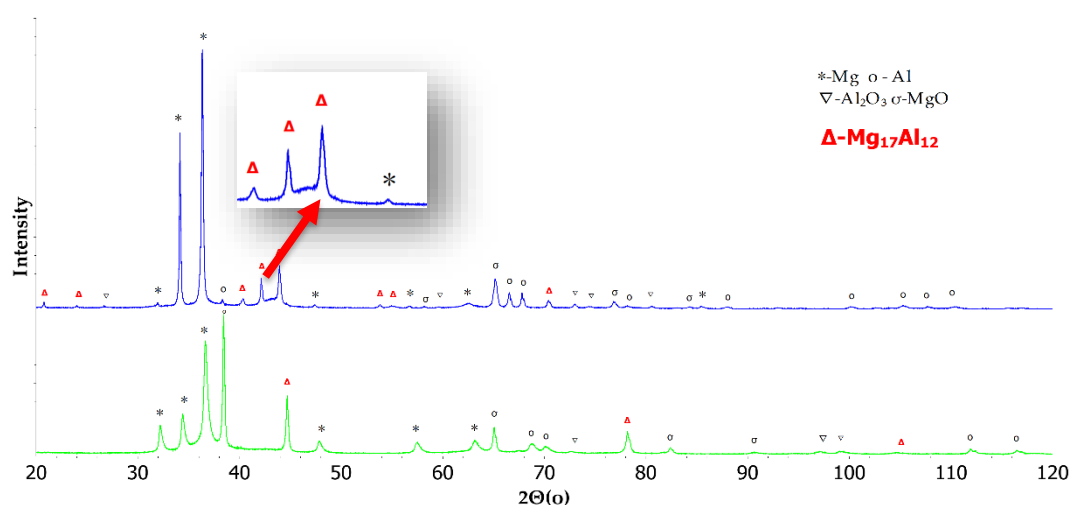


Рисунок 3. Дифрактограммы Mg₅₆Al₄₄ после MC BPR 20:1 (зеленая) и после ИПС, спеченного при 350 °C (синяя)

В диапазоне состава около 44 масс.% Al наблюдается резкий подъем энергетической поверхности при температурах выше 350 °C, что указывает на интенсификацию фазовых превращений и возможную потерю метастабильных структур. Именно поэтому для спекания в установке ИПС была выбрана температура 350 °C – она соответствует границе между областью минимальных термодинамических потенциалов и началом интенсивных фазовых преобразований. Такой выбор позволяет сохранить устойчивую двухфазную смесь твердого раствора Mg и фазы Mg₁₇Al₁₂, минимизировать энергозатраты на образование нежелательных высокотемпературных фаз и обеспечить оптимальные условия для последующей активации кинетики водородопоглощения.

На основе полученных расчетных данных были определены параметры последующего экспериментального этапа, включавшего механосинтез и ИПС. Соотношения компонентов в порошковой смеси задавались в соответствии с оптимальным режимом, установленным по литературным данным [33, 34], обеспечивающим эффективное перемешивание и активацию частиц.

В результате спекания получены плотные компактные лабораторные образцы. Фазовый состав этих образцов, прогнозируемый термодинамическим моделированием, был подтвержден рентгенофазовым анализом (рисунки 3 и 4).

В образце, полученном при BPR 30:1 (рисунок 3), Al участвует в более глубоком фазовом взаимодействии, формируя как стабильную ИМС фазу Mg₁₇Al₁₂, так и промежуточную фазу Al₃Mg₂, которая фиксируется только после стадии ИПС. Кроме того, доля Al окисляется за счет образования Al₂O₃ и, вероятно, фазы Mg₄O₄, что указывает на его высокую химическую активность в условиях ИПС.

**ПОВЫШЕНИЕ КИНЕТИКИ ВОДОРОДОПОГЛОЩЕНИЯ СИСТЕМЫ Mg-Al
ПУТЕМ КОНТРОЛИРУЕМОГО ФАЗООБРАЗОВАНИЯ Mg₁₇Al₁₂**

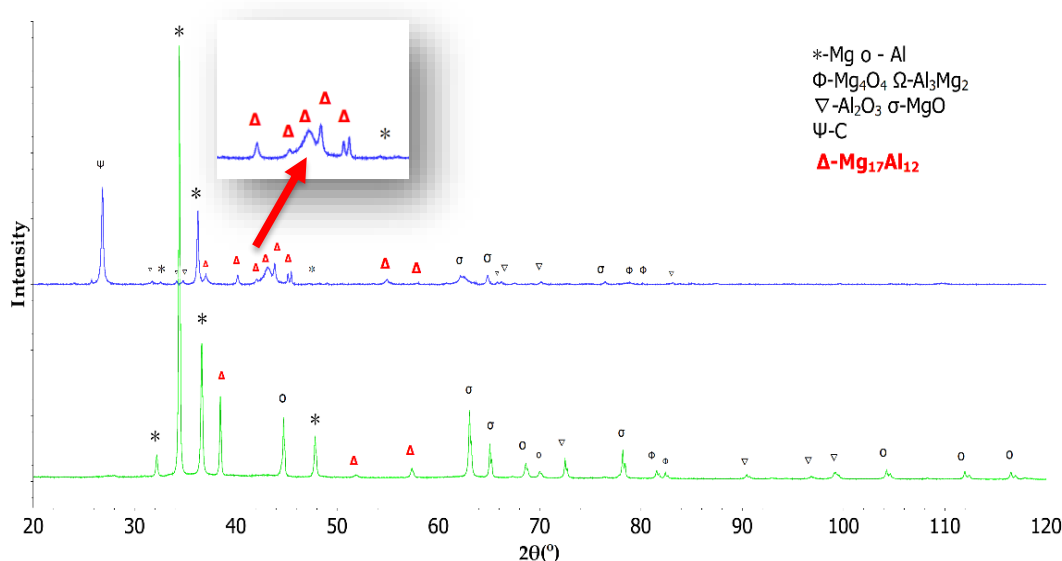


Рисунок 4. Дифрактограммы системы Mg₅₆Al₄₄ при BPR 30:1 (зеленая) и после ИПС, спеченного при 350 °C (синяя)

Подобное структурное поведение приводит к усложнению фазового состава и увеличению доли фаз, малоактивных в реакциях с водородом [35]. В работе [36], оксидные включения в большом количестве, затрудняют диффузию водорода и снижают объем обратимо поглощаемого водорода. В отличие от этого, образец с режимом MC при BPR 20:1 (рисунок 2) демонстрирует простые фазовые превращения, в которых Al активно участвует в формировании Mg₁₇Al₁₂, но не успевает глубоко окислиться или сформировать фазы Al₃Mg₂. Анализ экспериментальных и теоретических данных показал, что наилучшие кинетические характеристики достигаются при добавлении от 10 масс.% до 30 масс.% фазы Mg₁₇Al₁₂ в структуру Mg материала. В частности, композит MgH₂ с 10% Mg₁₇Al₁₂ демонстрирует значительно ускоренное поглощение водорода при температурах 473 К и десорбцию уже при 613 К [37].

На основе анализа дифрактограмм была проведена количественная оценка содержания интерметаллической фазы Mg₁₇Al₁₂ с использованием метода по профилям отражений через интегральную интенсивность характерных пиков данной фазы. Вычисление относительной доли Mg₁₇Al₁₂ осуществлялось методом ритвельдовской аппроксимации, позволяющей точно определить фазовый состав на основе сопоставления экспериментальных и модельных спектров. Полученные результаты показали, что образец, полученный при BPR 20:1, содержит 30 % фазы Mg₁₇Al₁₂ по сравнению со вторым образцом при BPR 30:1, где содержанием фазы Mg₁₇Al₁₂ составляет 60%.

Таким образом, образец, полученный при BPR 20:1, был определен как оптимальный благодаря формированию необходимого фазового состава. В связи с этим данный образец был выбран для последующих экспериментов по изучению кинетики сорбции

водорода. На рисунке 5 предоставлены сравнительные графики кинетики чистого Mg и Mg₅₆Al₄₄ после ИПС.

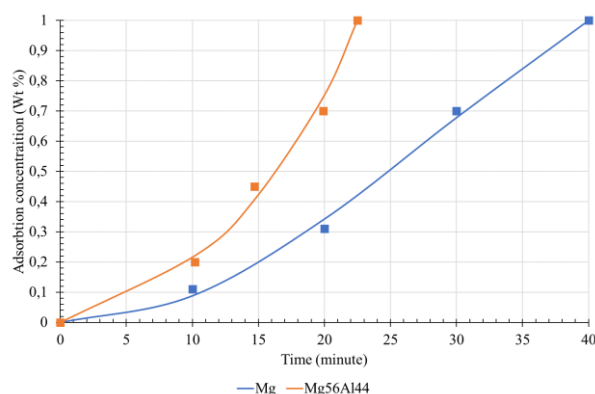


Рисунок 5. Графики скорости водородопоглощения чистого Mg при температуре сорбции 350 °C и Mg₅₆Al₄₄ при температуре сорбции 300 °C

Измерения кинетики водородопоглощения показали, что легирование магния алюминием действительно ускоряет процесс сорбции. Образец состава Mg₅₆Al₄₄ достиг водородной емкости 1,0 масс.% за 22 мин, тогда как безалюминиевый Mg требует 38 мин. Это согласуется с результатами ряда исследований, свидетельствующих о том, что добавка Al способствует ускоренной кинетике за счет модификации термодинамики гидрида и разупрочнения исходной структуры [38]. В частности, работа [39] показывает, что добавление Al снижает энергию активации образования MgH₂ и облегчает расщепление H₂-молекул на поверхности образца.

Таким образом, наблюдаемая нами вдвое более высокая начальная скорость сорбции у Mg₅₆Al₄₄ обусловлена комплексным эффектом: уменьшением

барьера гидридообразования, появлением дефектов и гетерогенных зон, где образуются активные центры, а также перераспределением фазового состава, что ускоряет проникновение водорода. Это подтверждается как экспериментальными, так и теоретическими данными в современных исследованиях [40].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования системы Mg-Al с использованием трехмерного термодинамического моделирования определены оптимальные температурно-концентрационные условия формирования фазы Mg₁₇Al₁₂ при сохранении твердого раствора Mg. Выбранные параметры синтеза, включающие механо-синтез и ИПС при 350 °С, обеспечили получение компактов с целевым фазовым составом и минимальным количеством малоактивных фаз. Экспериментально установлено, что образцы с содержанием Mg₁₇Al₁₂ около 30 масс.% демонстрируют двукратное ускорение кинетики водородопоглощения по сравнению с чистым магнием. Проведенная работа показала, что интеграция расчетных и экспериментальных методов позволяет целенаправленно формировать структурно-фазовое состояние интерметаллидной системы.

Благодарность

Данная исследовательская работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан в рамках грантового финансирования МНВО РК проекта AP19574566 по теме «Разработка материалов-аккумуляторов водорода на основе Mg-Ni-Ce».

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

- Li, Z., Zhang, M., Xu, H. Study of Heat Transfer, Thermal Dynamics, and Reaction Kinetics in Hydrogenation/Dehydrogenation Processes for Mg-Based Metal Hydride Hydrogen Storage // *Energies*. – 2025. – Vol. 18(11). – Art. 2924. – <https://doi.org/10.3390/en18112924>
- Altaf, M., Demirci, U.B., Haldar, A.K. Review of Solid-State Hydrogen Storage: Materials Categorisation, Recent Developments, Challenges and Industrial Perspectives // *Energy Reports*. – 2025. – Vol. 11, in press. – <https://doi.org/10.1016/j.egy.2025.04.055>
- Chibani, A., Boucetta, C., Haddad, M.A.N. A Novel Metal Hydride Reactor Design: The Effect of Using Copper, AlN and AlSi10Mg Composite Fins on the Dehydrogenation Process of LaNi₅-Metal Alloy // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2025, in press. – <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.05.172>
- Sharma, G., Dewangan, A.K., Yadav, A.K. Current Status of Research on Hydrogen Generation, Storage and Transportation Technologies: A State-of-the-Art Review // *Process Saf. Environ. Prot.* – 2024. – Vol. 179. – P. 558–579. – <https://doi.org/10.1016/j.psep.2024.06.042>
- Ding, Z., Lin, G., Du, W., Chen, Y., Jiang, H. Hierarchical Interface Engineering for Advanced Magnesium-Based Hydrogen Storage: Synergistic Effects of Structural Design and Compositional Modification // *Chem. Sci.* – 2025, in press. – <https://doi.org/10.1039/D5SC01169H>
- Wang, Y., Liu, Y., Hao, Y., Wu, P., Zhou, Y., Ding, Z. Recent Advances in the Preparation Methods of Magnesium-Based Hydrogen Storage Materials // *Molecules*. – 2024. – Vol. 29(11). – Art. 2451. – <https://doi.org/10.3390/molecules29112451>
- Parviz, R., Heydarinia, A., Khosravi, M. New Mg-Based Composite with Layered-Porous Structure for Enhanced Hydrogen Storage // *J. Energy Storage*. – 2025, in press. – <https://doi.org/10.1016/j.est.2025.110043>
- Jangir, M., Jain, I.P., Gattia, D.M. Effect of Ti-Based Additives on the Hydrogen Storage Properties of MgH₂: A Review // *Hydrogen*. – 2023. – Vol. 4(3). – P. 523–541. – <https://doi.org/10.3390/hydrogen4030034>
- Hanada, N.; Ichikawa, T.; Fujii, H. Catalytic effect of nanoparticle 3d- transition metals on hydrogen storage properties in magnesium hydride MgH₂ prepared by mechanical milling // *J. Phys. Chem. B*. – 2005. – Vol. 109. – P. 7188–7194.
- Schur D. V. [et al.] Theoretical studies of lithium–aluminum amid and ammonium as perspective hydrogen storage // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – Vol. 44. – No. 45. – P. 24810–24820. – <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.205>
- Matysina Z. A. [et al.] The mixed lithium-magnesium imide Li₂Mg(NH)₂ a promising and reliable hydrogen storage material // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2018. – Vol. 43. – No. 33. – P. 16092–16106. – <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.168>
- Dietrich D. [et al.] Formation of intermetallic phases in diffusion-welded joints of aluminium and magnesium alloys // *Journal of Materials Science*. – 2011. – Vol. 46. – P. 357–364. – <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4841-5>
- Yang, Q., Jia, X., Qin, Z., Ding, X., & Li, Y. Enhancements in hydrogen storage properties of magnesium hydride supported by carbon fiber: Effect of C–H interactions // *Inorganics*. – 2024. – Vol. 12(11). – Art. 273. – <https://doi.org/10.3390/inorganics12110273>
- Mintz M. H. [et al.] The reaction of hydrogen with magnesium alloys and magnesium intermetallic compounds // *Journal of the Less Common Metals*. – 1980. – Vol. 74. – No. 2. – P. 263–270. – [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(80\)90161-7](https://doi.org/10.1016/0022-5088(80)90161-7)
- Zaluska A., Zaluski L., Ström-Olsen J. O. Structure, catalysis and atomic reactions on the nano-scale: a systematic approach to metal hydrides for hydrogen storage // *Applied Physics A*. – 2001. – Vol. 72. – P. 157–165. <http://dx.doi.org/10.1007/s003390100783>
- Bouaricha S. [et al.] Hydriding behavior of Mg–Al and leached Mg–Al compounds prepared by high-energy ball-milling // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2000. – Vol. 297. – No. 1-2. – P. 282–293. – [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00612-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00612-X)
- Takamura H., Miyashita T., Kamegawa A., Okada M. Grain size refinement in Mg–Al-based alloy by hydrogen treatment // *Journal of alloys and compounds*. – 2003. – Vol. 356. – P. 804–808. – [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00091-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00091-4)
- Liu X. Y. [et al.] Anisotropic surface segregation in Al-Mg alloys // *Surface science*. – 1997. – Vol. 373. – No. 2-3. – P. 357–370. – [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(96\)01154-5](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(96)01154-5)

19. Liu, C., Li, H., Liu, M., Ma, H., Wei, J., & Wang, J. Highly conductive and stretchable MXene composite films for wearable strain sensors with ultrahigh sensitivity // *Materials Today Communications*. – 2022. – Vol. 33. – Art. 105017. – <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.105017>
20. Lyu, J., Elman, R., Svyatkin, L., & Kudiiarov, V. Theoretical and experimental research of hydrogen storage properties of Mg and Mg-Al hydrides // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – Vol. 907. – Art. 168618. – <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.168618>
21. Huang, Q., Zeng, D., Wu, X., Liu, H., He, Z., & Jiang, Y. (2023). First-principles study on the hydrogen storage properties of Mg₁₇Al₁₂ compound // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2023. – Vol. 48(14). – P. 5210–5220. – <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.01.175>
22. Wang, Y., Zhang, Y., Liu, T., Wang, S., & Liu, Y. (2024). Activation mechanism of hydrogen molecules on Y-decorated Mg₁₇Al₁₂ (110) surfaces: A DFT study // *Scientific Reports*. – 2024. – Vol. 14. – Art. 11014. <https://www.nature.com/articles/s41598-024-69189-7>
23. Nisar, A.; Zhang, C.; Boesl, B.; Agarwal, A. Unconventional Materials Processing Using Spark Plasma Sintering // *Ceramics*. – 2021. – Vol. 4. – P. 20–39. – <https://doi.org/10.3390/ceramics4010003>
24. L. Pranevicius, D. Milcius, L. L. Pranevicius, G. Thomas // *J. Alloys Comps.* – 2024. – Vol. 373. – P. 9–15. – [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00091-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00091-4)
25. Kabirian, F., Mahmudi, R. Effects of Rare Earth Element Additions on the Impression Creep Behavior of AZ91 Magnesium Alloy // *Metall Mater Trans A*. – 2009. – Vol. 40. – P. 2190–2201. – <https://doi.org/10.1007/s11661-009-9905-2>
26. Lukaszczuk, T., Sieniawski, A., Miszkurka, M. Thermodynamic database of multi-component Mg alloys and its application in Thermo-Calc modeling of phase equilibria // *Journal of Magnesium and Alloys*. – 2016. – Vol. 4(1). – P. 45–53.
27. Matysina Z. A. [et al.] Hydrogen in magnesium alanate Mg(AlH₄)₂, aluminum and magnesium hydrides // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2023. – Vol. 48. – No. 6. – P. 2271–2293. – <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.09.225>
28. Chen, Q., Zhang, H., Wang, W., Zhang, J., & Zhou, Y. Hydrogen storage behavior of Mg–Al-based alloys prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering // *Journal of Magnesium and Alloys*. – 2023. – Vol. 11(4). – P. 1372–1383. – <https://doi.org/10.1016/j.jma.2023.03.006>
29. Baklanov, V., Zhanbolatova, G., Skakov, M., Miniyazov, A., Sokolov, I., Tulenbergenov, T., Kozhakhmetov, Y., Bukina, O., & Orazgaliev, N. Study of the temperature dependence of a carbided layer formation on the tungsten surface under plasma irradiation // *Materials Research Express*. – 2022. – Vol. 9(1). – Art. 016403. – <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ac4626>
30. Friedrichs, O., Sánchez-López, J.C., López-Cartes, C., Cuevas, F., Latroche, M., Fernández, A., Palacios, J.M. The effect of Al on hydrogen absorption–desorption properties of nanocrystalline Mg // *Acta Materialia*. – 2006. – Vol. 54(4). – P. 105–110. – <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.09.027>
31. Han G. [et al.] Magnesium-based energy materials: Progress, challenges, and perspectives // *Journal of Magnesium and Alloys*. – 2023. – Vol. 11. – No. 11. – P. 3896–3925. – <https://doi.org/10.1016/j.jma.2023.08.009>
32. Mukhamedova N. M. [et al.] Evolution of Phase Transformations in the Mg-Ni-Ce System After Mechanical Synthesis and Spark Plasma Sintering // *Materials*. – 2025. – Vol. 18. – No. 9. – Art. 2131. – <https://doi.org/10.3390/ma18092131>
33. Aguey-Zinsou K.F., Ares-Fernandez J.R. Hydrogen in magnesium: new perspectives toward functional stores // *Energy & Environmental Science*. – 2010. – Vol. 3, No. 4. – P. 526–543.
34. Danaie, M.; Tao, S.; Kalisvaart, P.; Mitlin, D. Analysis of deformation twins and the partially dehydrogenated microstructure in nanocrystalline magnesium hydride (MgH₂) powder // *Acta Mater*. – 2010. – Vol. 58. – P. 3162–3172.
35. Skakov, M., Kozhakhmetov, Y., Mukhamedova, N., Miniyazov, A., Sokolov, I., Urkumbay, A., Zhanbolatova, G., Tulenbergenov, T. Effect of a High-Temperature Treatment on Structural-Phase State and Mechanical Properties of IMC of the Ti-25Al-25Nb at.% System // *Materials*. – 2022. – Vol. 15(16). – Art. 5560. – <https://doi.org/10.3390/ma15165560>
36. Liang, G., Huot, J., Boily, S., Van Neste, A., & Schulz, R. Hydrogen storage properties of the mechanically alloyed Mg–Mg₁₇Al₁₂ composite // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2007. – Vol. 32(10–11). – P. 2134–2142. – <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.03.003>
37. Doménech-Ferrer, R., Sridharan, M. G., Garcia, G., Pi, F., & Rodríguez-Viejo, J. Hydrogenation properties of pure magnesium and magnesium–aluminium thin films // *Journal of Power Sources*. – 2007. – Vol. 169(1). – P. 117–122. – <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.01.049>
38. Li, B., Peng, X., Yang, Y., Wei, G., Li, Q., Chen, Y., & Pan, F. Enhancement mechanism of low alloying (Mn, Al) and plastic deformation for hydrogen storage kinetics of Mg alloy // *Separation and Purification Technology*. – 2025. – Vol. 353(Part A). – Art. 128350. – <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.128350>
39. Kim, M., Gu, Q., Hussain, T., Ali, Y., Abbott, T. B., & Nogita, K. Effect of Na addition on the hydrogen absorption kinetics of as-cast hypoeutectic Mg–La alloys // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021. – Vol. 46(53). – P. 27096–27106. – <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.180>
40. Li, Q., Pan, F. Kinetics of Hydrogen Absorption and Desorption of Mg-Based Hydrogen Storage Alloys // *Magnesium-based Hydrogen Storage Materials*. Springer, Singapore. – 2025. – https://doi.org/10.1007/978-981-96-5531-1_2

Mg-Al ЖҮЙЕСІНДЕ Mg₁₇Al₁₂ ФАЗАСЫНЫҢ БАҚЫЛАНАТЫН ҚАЛЫПТАСУЫ АРҚЫЛЫ
СУТЕГІН СІЦІРУ КИНЕТИКАСЫН АРТТЫРУ

А. Ж. Миниязов^{1,3}, Н. М. Мухамедова^{1,3}, Ж. Н. Оспанова^{1,2*}, О. Өкен¹, Г. К. Уазырханова², Т. Ахмеді¹

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

² «Д. Серікбаев атындағы Шығыс Қазақстан техникалық университеті» КеАҚ, Өскемен, Қазақстан

³ «Шәкәрім университет» КеАҚ, Семей, Қазақстан

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

Бұл жұмыста Mg-Al жүйесін зерттеу нәтижелері ұсынылған, оның мақсаты фазалық құрамды және синтез параметрлерін оңтайландыру арқылы сутегін сіңіру кинетикасын арттыру болып табылады. Синтез режимін таңдау үшін Thermo-Calc бағдарламасында үшөлшемді термодинамикалық модельдеу жүргізілді, ол Mg қатты ерітіндісін сақтай отырып, Mg₁₇Al₁₂ интерметалдық фазасының тұрақтылық температура-концентрациялық аймақтарын анықтауға мүмкіндік берді. Алынған нәтижелер негізінде ұнтақтарды механикалық синтездеу және оларды 350 °C температурада ұшқынды плазмалық спекание әдісімен өңдеу жүзеге асырылды. Рентгенофазалық талдау эксперименттік фазалық құрамның есептік болжамдарға сәйкес келетінін растады. Mg₁₇Al₁₂ фазасының оңтайлы мөлшері бар үлгілер (30 масс.%) таза Mg-мен салыстырғанда 300 °C температурада және 20 бар қысымда сутегін сіңіру жылдамдығының екі есе артқанын көрсетті. Алынған нәтижелер қатты күйдегі сутегі сақтау материалдарын жетілдірілген кинетикалық сипаттамалармен әзірлеуде термодинамикалық модельдеу мен жоғары қарқынды синтез технологияларын үйлестірудің тиімділігін дәлелдейді.

Түйін сөздер: магний интерметаллидтері, қатты күйдегі сутегі сақтау, механикалық синтез, ұшқынды плазмалық спекание, фазалық түрленулер, сутегі сорбциясының кинетикасы, термодинамикалық модельдеу.

ENHANCEMENT OF HYDROGEN ABSORPTION KINETICS IN THE Mg-Al SYSTEM
THROUGH CONTROLLED FORMATION OF THE Mg₁₇Al₁₂ PHASE

A. Zh. Miniyazov^{1,3}, N. M. Mukhamedova^{1,3}, Zh. N. Ospanova^{1,2*}, O. Oken¹, G. K. Uazyrkhanova², T. Akhmedi¹

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

² NJSC "D. Serikbayev East Kazakhstan technical university", Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan

³ NJSC "Shakarim University", Semey, Kazakhstan

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

This paper presents the results of a study on the Mg-Al system aimed at enhancing hydrogen absorption kinetics through optimization of phase composition and synthesis parameters. To determine the optimal synthesis conditions, three-dimensional thermodynamic modeling was performed using Thermo-Calc, which enabled identification of the temperature-composition stability regions of the Mg₁₇Al₁₂ intermetallic phase while preserving the Mg solid solution. Based on these results, mechanical alloying of powders followed by spark plasma sintering at 350 °C was carried out. X-ray diffraction analysis confirmed that the experimentally obtained phase composition is consistent with the predicted results. Samples containing an optimal fraction of Mg₁₇Al₁₂ (30 wt.%) exhibited a twofold increase in hydrogen absorption rate compared to pure Mg at 300 °C and a pressure of 20 bar. The obtained results demonstrate the effectiveness of combining thermodynamic modeling with high-intensity synthesis techniques for the development of solid-state hydrogen storage materials with improved kinetic performance.

Keywords: magnesium intermetallics, solid-state hydrogen storage, mechanical alloying, spark plasma sintering, phase transformations, hydrogen sorption kinetics, thermodynamic modeling.