

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 544.2

ВЛИЯНИЕ МАРГАНЦА И АЛЮМИНИЯ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ ТИПА AB_5 , ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ РАБОТЫ В АРКТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ**Сергей Владиленович Митрохин, Элшад Алей оглы Мовлаев, Михаил Алексеевич Прохоренков**

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

Автор, ответственный за переписку: Сергей Владиленович Митрохин, mitrokhin@hydride.chem.msu.ru

Аннотация. Исследовано взаимодействие с водородом сплавов типа AB_5 , предназначенных для работы в арктических условиях. Установлены термодинамические параметры реакций абсорбции и десорбции водорода, определено влияние на них легирования сплавов марганцем и алюминием. Экспериментальные данные сопоставлены с расчетными по статистической модели прогноза.

Ключевые слова: интерметаллические соединения, сплавы AB_5 , водород, гидриды, арктические условия, термодинамические параметры, абсорбция, десорбция

DOI: 10.55959/MSU0579-9384-2-2025-66-5-384-389

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда «Разработка высокоэффективных материалов для хранения и подачи водорода в арктических условиях» № 23-29-00418 от 12 января 2023 года.

Для цитирования: Митрохин С.В., Мовлаев Э.А., Прохоренков М.А. Влияние марганца и алюминия на сорбционные свойства сплавов типа AB_5 , предназначенных для работы в арктических условиях // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2025. Т. 66. № 5. С. 384–389.

ORIGINAL ARTICLE

INFLUENCE OF MANGANESE AND ALUMINUM ON SORPTION PROPERTIES OF AB_5 TYPE ALLOYS INTENDED FOR WORK IN ARCTIC CONDITIONS**Sergey V. Mitrokhin, Elshad A. Movlaev, Mikhail A. Prokhorenkov**

Department of Chemistry of Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation

Corresponding author: Sergey V. Mitrokhin, mitrokhin@hydride.chem.msu.ru

Abstract. The interaction of AB_5 type alloys intended for work in arctic conditions with hydrogen was studied. Thermodynamic parameters of hydrogen absorption and desorption reactions were established and the effect of alloying with manganese and aluminum on them was determined. Experimental data are compared with those calculated using a statistical forecast model.

Keywords: intermetallic compounds, AB₅ alloys, hydrogen, hydrides, arctic conditions, thermodynamic parameters, absorption, desorption

Financial Support. The work was supported by the Russian Science Foundation grant “Development of highly efficient materials for storing and supplying hydrogen in arctic conditions” No. 23-29-00418 dated January 12, 2023.

For citation: Mitrokhin S.V., Movlaev E.A., Prokhorenkov M.A. Influence of manganese and aluminum on the sorption properties of AB₅ alloys intended for operation in arctic conditions // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Khimiya. 2025. T. 66. № 5. S. 384–389.

Одним из ключевых направлений развития экономики в XXI в. является освоение Арктической зоны. Решение этой задачи требует разработки ряда инновационных технических решений, в том числе в области эффективного энергоснабжения промышленных и инфраструктурных объектов, а также развивающихся местных поселений. В качестве одного из возможных решений проблемы энергоснабжения арктических районов предлагается использование автономных энергоустановок, в частности топливных элементов. В состав таких энергоустановок входит блок хранения и подачи водорода, включающий секцию хранилища водорода в виде металлгидрида. Выделение водорода из таких хранилищ требует достаточно большого расхода тепла ввиду эндотермичности реакции разложения гидридов. Кроме того, понижение температуры окружающей среды приводит к замедлению скорости реакций сплавов с водородом. Поэтому в настоящий момент одной из актуальных задач водородной энергетики и металлгидридных технологий является создание перспективных материалов для компактного, безопасного и обратимого хранения, транспортировки и подачи водорода, способных эффективно функционировать в условиях арктических низких температур в составе комбинированных автономных энергоустановок. Основное требование к таким материалам в арктических условиях заключается в следующем: величина равновесного давления разложения гидридной фазы должна быть больше 1 атм при окружающей температуре выше 223 К.

Исследования взаимодействия сплавов и интерметаллических соединений с водородом ведутся с начала 1970-х годов. К настоящему времени имеется множество публикаций по этой теме. Подавляющее большинство этих работ посвящено металлгидридным системам, имеющим давление разложения гидридной фазы более 1 атм при температуре, близкой к комнатной (298 К) или выше. И только в единичных работах

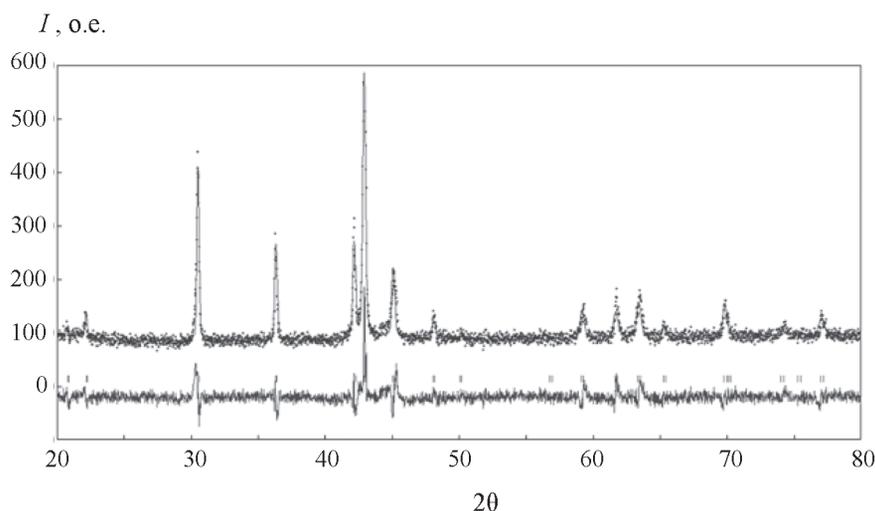
исследования проводили при температуре ниже 0 °С [1, 2]. Однако эти работы носили описательный характер и не ставили задачей установление составов интерметаллидов, отвечающих заданным величинам давления разложения гидрида при определенной температуре. В работах с выраженной практической направленностью исследователи в основном пытались использовать уже изученные ранее аккумулирующие водород материалы, изменяя входные параметры температуры и давления водорода на входе в аккумулирующее устройство путем легирования легкими переходными металлами основных интерметаллидов, например LaNi₅ [3].

Цель настоящей работы состояла в том, чтобы определить состав являющихся накопителями водорода сплавов, которые способны функционировать в условиях арктических холодов, т.е. характеризоваться давлением диссоциации на плато выше 1 атм. при температуре ниже 0 °С.

Экспериментальная часть.

Сплавы для исследования выбирали, используя статистическую модель [4], позволяющую рассчитывать приблизительные составы сплавов, обладающих заданными значениями давления диссоциации водорода при выбранной температуре.

В качестве исходных компонентов использовали металлы чистоты не хуже 99,9% (по паспорту). Исходные сплавы получали путем плавления навески металлов на водоохлаждаемом медном поду в электродуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере очищенного аргона под давлением 1,0–1,5 атм. Для дополнительной очистки аргона от примесей кислорода использовали титановый геттер. Корольки сплавов переплавляли 3 раза. Так как лантан, церий и марганец обладают наиболее высоким давлением паров в жидком состоянии, церий и марганец брали соответственно с 0,5- и 8%-м (по массе) избытком, чтобы компенсировать потери при сплавлении.

Рис. 1. Дифрактограмма сплава $\text{CeNi}_{4,65}\text{Mn}_{0,35}$

Выплавленные сплавы отжигали для получения гомогенных образцов. Отжиг проводили в запаянных кварцевых ампулах, заполненных аргоном, при остаточном давлении 0,1 Па. В качестве геттера остаточных газов использовали титановую стружку, а для предотвращения взаимодействия образцов с кварцем корольки сплавов заворачивали в танталовую фольгу. Продолжительность отжига составляла 336 ч при температуре 800 °С. После отжига сплавы медленно охлаждали со скоростью 0,5 °С/мин.

Для полученных образцов проводили рентгенофазовый анализ на дифрактометре ARLX' TRA с излучением $\text{CuK}\alpha$. Точность определения параметров ячеек составляет 0,05%.

Для расчета экспериментальных термодинамических параметров реакции сплавов с водородом были построены изотермы абсорбции и десорбции на установке типа Сивертса [5].

Результаты и обсуждение

Использование разработанной нами статистической модели позволило определить примерный состав сплавов, которые характеризуются давлением диссоциации гидридов более 1 атм. при

температуре –20 °С: $\text{CeNi}_{4,65}\text{Al}_{0,35}$, $\text{CeNi}_{4,65}\text{Mn}_{0,35}$ и $\text{CeNi}_{4,8}\text{Al}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}$. Проведенный РФА (табл. 1, рис. 1) показал, что все сплавы являются однофазными со структурой CaCu_5 .

Для определения термодинамических параметров реакций сплавов с водородом были построены изотермы абсорбции/десорбции водорода при трех значениях температуры (рис. 2–4). Как следует из представленных на рис. 2–4 данных, практически для всех выбранных сплавов характерно равновесное давление поглощения и выделения водорода выше 1 атм. при температуре –20 °С, за исключением десорбции водорода в системе $\text{CeNi}_{4,65}\text{Mn}_{0,35}-\text{H}_2$. С помощью уравнения вант-Гоффа $RT \ln P = \Delta H - T\Delta S$ по этим изотермам были рассчитаны значения энтальпии и энтропии реакций абсорбции/десорбции водорода (табл. 2, 3).

Как известно, одним из самых высоких значений давления абсорбции/десорбции водорода среди сплавов типа AB_5 обладает CeNi_5 [6]. Величина давления десорбции водорода при 195 К составляет приблизительно 0,7 атм., а при 273 К она достигает 35,7 атм. Поэтому для эффективной работы водородаккумулирующих устройств

Таблица 1

Рентгенографические характеристики исследованных сплавов

Состав	a , Å	c , Å	V , Å ³
$\text{CeNi}_{4,65}\text{Al}_{0,35}$	4,923 (1)	4,043 (1)	84,8 (2)
$\text{CeNi}_{4,65}\text{Mn}_{0,35}$	4,936 (1)	4,012 (1)	84,7 (1)
$\text{CeNi}_{4,8}\text{Al}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}$	4,941 (9)	4,014 (9)	84,8 (3)

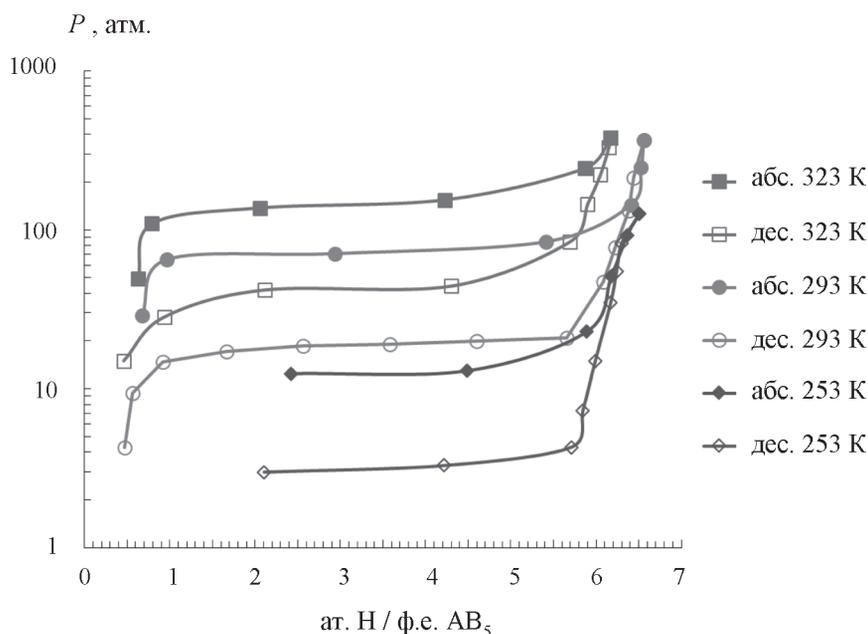


Рис. 2. Изотермы абсорбции/десорбции в системе $\text{CeNi}_{4,65}\text{Al}_{0,35} - \text{H}_2$

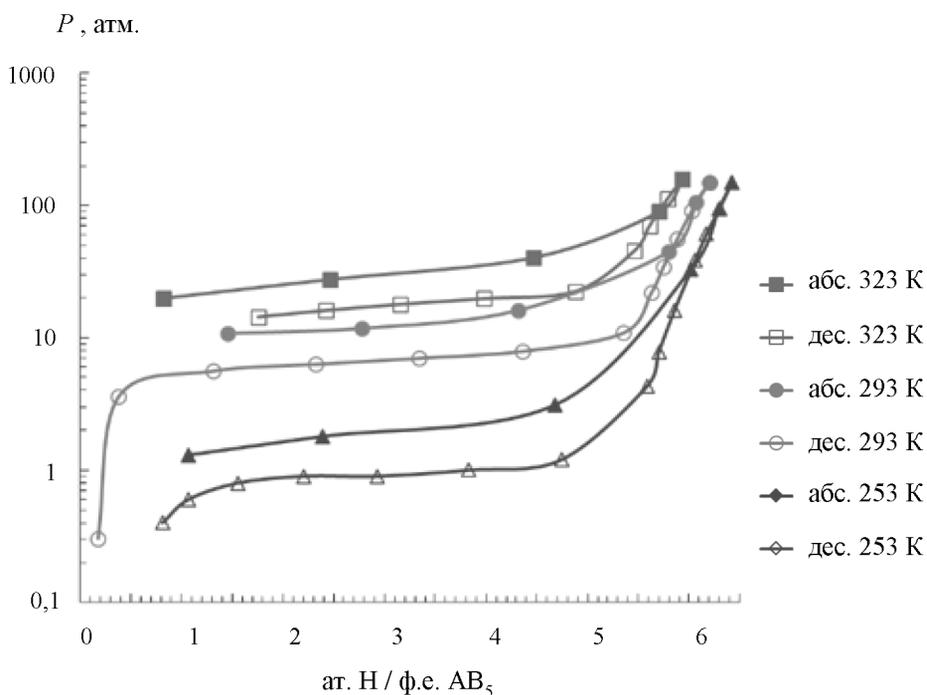
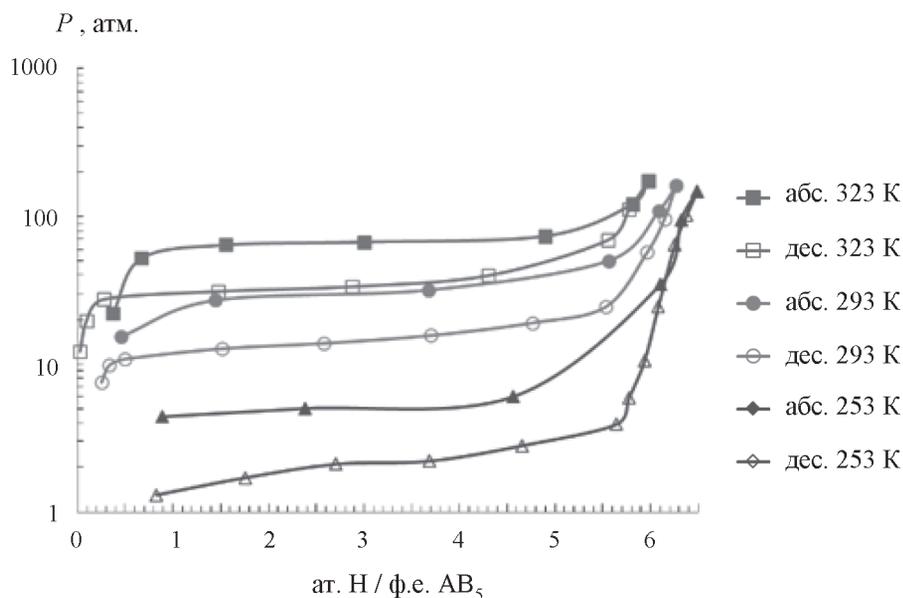


Рис. 3. Изотермы абсорбции/десорбции в системе $\text{CeNi}_{4,65}\text{Mn}_{0,35} - \text{H}_2$

в арктической зоне следует уменьшить это значение. Известно [3], что наиболее эффективно способны понизить давление легирующие добавки марганца и алюминия. Как следует из результатов настоящей работы (табл. 3), легирующие добавки марганца сильнее понижают равновесное давление, чем одинаковые по величине добавки

алюминия. Однако, если применять в качестве легирующего только один металл, не удастся достаточно плавно изменять величину давления, поэтому необходимо использовать несколько металлов. Так, для состава $\text{CeNi}_{4,8}\text{Al}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}$ одновременное легирование по 0,1 атома марганца и алюминия понижает величину давления десорб-

Рис. 4. Изотермы абсорбции/десорбции в системе $\text{CeNi}_{4,8}\text{Al}_{0,1}\text{Mn}_{0,1} - \text{H}_2$

ции практически так же, как легирование по одиночке 0,35 атомами марганца или алюминия. Поиск корректных концентраций и соотношений легирующих добавок существенно облегчается использованием разработанной нами статистической модели. Сравнение расчетных и экс-

периментальных величин давления десорбции при температуре 253 К показывает достаточно хорошую корреляцию (коэффициент Пирсона $P = 0,98$). Необходимо отметить, что для термодинамических параметров реакций абсорбции водорода сплавами типа AB_5 не удается прове-

Т а б л и ц а 2

Экспериментальные термодинамические параметры реакций абсорбции водорода

Состав	Эксперимент		
	$\Delta H_{\text{экс.}}$, кДж/моль H_2	$\Delta S_{\text{экс.}}$, Дж/К·моль H_2	P , атм
$\text{CeNi}_{4,65}\text{Al}_{0,35}$	23,8 (1)	115 (1)	12,5
$\text{CeNi}_{4,65}\text{Mn}_{0,35}$	26,2 (4)	109 (1)	1,9
$\text{CeNi}_{4,8}\text{Al}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}$	25,4 (2)	114 (3)	5,0

Т а б л и ц а 3

Экспериментальные и расчетные термодинамические параметры реакций десорбции водорода

Состав	Модель			Эксперимент		
	$-\Delta H_{\text{рас.}}$, кДж/моль H_2	$\Delta S_{\text{рас.}}$, Дж/К·моль H_2	P_{-20} , атм.	$-\Delta H_{\text{экс.}}$, кДж/моль H_2	$\Delta S_{\text{экс.}}$, Дж/К·моль H_2	P_{-20} , атм.
$\text{CeNi}_{4,65}\text{Al}_{0,35}$	24,6	110	4,6	26,4 (1)	113 (2)	3,0
$\text{CeNi}_{4,65}\text{Mn}_{0,35}$	31,1	118	0,6	29,2 (2)	115 (4)	0,9
$\text{CeNi}_{4,8}\text{Al}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}$	26,3	114	3,5	27,1 (1)	113 (2)	2,0

сти расчет и сравнение с экспериментальными величинами давлений абсорбции. Это связано с ограниченностью литературных данных по энтальпии и энтропии реакций абсорбции, ввиду того, что основной тенденцией исследований являлось построение изотерм десорбции, как более соответствующих равновесному состоянию в системах сплав – водород.

Заключение

В работе исследовано взаимодействие водорода со сплавами типа AB_5 , построены изотермы абсорбции и десорбции водорода. Составы сплавов рассчитаны с помощью статистической моде-

ли таким образом, чтобы величины равновесных давлений абсорбции и десорбции водорода были более 1 атм. при температуре ниже 273 К, что обеспечивает работоспособность этих сплавов для аккумулялирования, хранения и подачи водорода в арктических условиях. Было установлено, что легирование марганцем оказывает большее влияние на понижение давления абсорбции/десорбции водорода, нежели эквивалентное легирование алюминием. Совместное легирование обоими металлами позволяет более плавно изменять термодинамические характеристики реакций с водородом, используя меньшее количество легирующих добавок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семененко К.Н., Вербецкий В.Н., Пильченко В.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1986. Т. 27. № 3. С. 332–333.
2. Reilly J.J. Synthesis and properties of useful metal hydrides. International symposium on hydrides for energy storage, Geilo, Norway, 14 Aug 1977, pp. 310–322.
3. Joubert J.-M., Paul-boncour V., Cuevas F., Zhang Junxian, Latroche M. // J. Alloys and Compounds. 2021. Vol. 862. P. 158–163.
4. Прохоренков М.А., Митрохин С.В. // Материаловедение. 2024. № 5. С. 34–38.
5. Mitrokhin S., Zotov T., Movlaev E., Verbetsky V. // J. Alloys and Compounds. 2007. Vol. 446–447. P. 603–605.
6. Klyamkin S.N., Verbetsky V.N. // J. Alloys and Compounds. 1993. Vol. 194. P. 41–45.

Информация об авторах

Сергей Владиленович Митрохин – зав. лабораторией химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (mitrokhin@hydride.chem.msu.ru);

Элшад Алей оглы Мовлаев – вед. инженер химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (movlaev@hydride.chem.msu.ru);

Михаил Алексеевич Прохоренков – мл. науч. сотр. химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (mik11995@yandex.ru).

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 26.11.2024;
одобрена после рецензирования 16.03.2025;
принята к публикации 25.03.2025.