

УДК 669.71.871

Л.Ф. Козин, С.В. Волков, С.Г. Гончаренко, В.В. Пермяков, Б.И. Данильцев

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РАСТВОРЕНИЯ В ВОДЕ АЛЮМИНИЯ И МАГНИЯ, АКТИВИРОВАННЫХ ВИСМУТОМ**

Методом высокотемпературной волюмометрии при высоких давлениях и температурах 225—325 °С изучены кинетика и механизм взаимодействия с водой алюминия и магния тройной системы Al—Mg—Bi. Рассчитаны кинетические параметры реакции (константы скорости, энергии активации и степени превращения) и предложен механизм коррозионного растворения активированных висмутом алюминия и магния в воде с выделением водорода с высокими скоростями. С помощью рентгенофазового анализа определен фазовый состав сплава Al—Mg—Bi, показано, что при его кристаллизации наблюдается образование интерметаллидов  $Mg_3Bi_2$  и  $Al_3Mg_2$ . Установлен состав продуктов взаимодействия с водой тройного сплава Al—Mg—Bi с образованием бемита  $AlOOH$  и гидроксида магния  $Mg(OH)_2$ . Реакция проходит с выделением водорода со скоростью 3196—4033 л/(м<sup>2</sup>·мин) в исследуемом интервале температур. С помощью электронного микроскопа JSM6490 LV (Япония) обнаружены микрокластеры в виде глобул, состоящих из 5–12 наночастиц интерметаллидов  $Mg_3Bi_2$  и  $Al_3Mg_2$ , гетеронаноструктур  $Al_xBi_y$ , где  $x > y$ , и агрегатов алюминия, активированного висмутом.

**ВВЕДЕНИЕ.** Запасы углеводородов, используемых в качестве топлив и химических реагентов, на нашей планете конечны. Заменить углеводородное топливо на Земле может водород. Применение водорода как энергоносителя ограничивается сложностью его хранения в больших объемах [1]. Поэтому необходимо разрабатывать новые методы получения водорода, не связанные с его хранением, например, такие, которые бы давали возможность получать его непосредственно перед применением. Наиболее подходящим источником водорода является вода, которая содержит большое количество водорода (111 кг/м<sup>3</sup>), удобна в хранении, транспортировке, практически не расходуется в природе, поскольку непрерывно регенерируется в обменных процессах и в водородной энергетике, будучи конечным продуктом при окислении газобразного водорода для получения энергии (тепловой, электрической). В ряде стран — США [2, 3], Германии [4, 5], России [6—9] и других стали интенсивно развивать технологии получения водорода из воды, являющегося по признанию многих ученых энергоносителем будущего. Развиваются технологии получения водорода электролизом, при применении избыточной “ночной” электроэнергии атомных станций, либо с помощью термохимических циклов. Можно также получать водород из воды, вытесняя его активным металлом. Наиболее подходящим металлом для этой цели является алюминий, который наиболее распро-

странен в земной коре, имеет низкую стоимость и безопасен в обращении.

Металлический алюминий устойчив при контакте с кислородом воздуха и водой, поскольку за отрезок времени, равный примерно  $10^{-5}$  с, его поверхность покрывается плотным защитным слоем оксидов алюминия толщиной  $10 \text{ \AA}$  [10]. Для придания алюминию высокой реакционной способности его активируют следующими методами. Погружают алюминий в растворы кислот и щелочей, растворяющих оксиды алюминия и таким образом “оголяющих” его поверхность. Алюминий, обладая высоким отрицательным потенциалом ( $E_{Al^{3+}/Al}^0 = -1.66 \text{ В}$ ), проявляет высокую реакционную способность к восстановительной реакции выделения водорода из воды, растворов кислот и щелочей. При этом растворы кислот и щелочей являются очень агрессивными к аппаратуре и со временем скорость растворения алюминия снижается из-за пассивирования поверхности алюминия продуктами Ох/Red-реакций [11—13]. Используя смачивание поверхности алюминия ртутью или сплавом галлий–индиевой эвтектики, устраняют пассивирование поверхности алюминия, а также создают на границе раздела алюминий–раствор гальванические элементы Al–Hg, Al–In, Ga с высоким значением электродвижущих сил (см. ниже). Однако такой подход содержит ряд недостатков, поскольку ртуть токсична, а галлий и индий относятся к редким рассеянным элементам, имеющим вы-

© Л.Ф. Козин, С.В. Волков, С.Г. Гончаренко, В.В. Пермяков, Б.И. Данильцев, 2010

сокую коммерческую стоимость [14—18]. Такие приемы могут быть использованы лишь в оборонных (военных) устройствах. Алюминий также активируют путем получения мелкодисперсного порошка, размеры которого зависят как от механических, так и от физико-химических свойств алюминия, поэтому для взаимодействия его с водой требуются высокие температуры ( $\geq 1000$  °C). Недостатком данного метода является то, что со временем скорость растворения в воде снижается из-за образования на поверхности ЭАВ плотного слоя оксидов алюминия [19]. Поэтому для реализации высокой реакционной способности алюминия в реакции выделения водорода из воды нами разработаны методы его активации введением добавок металлов с особыми физико-химическими свойствами, а также приемов кристаллизации его с получением наноструктурированных высокоактивных сплавов алюминия (или сплавов других электроотрицательных металлов), называемых энергоаккумулирующими веществами (ЭАВ) [20—26]. Наиболее эффективны для придания высокой реакционной способности ЭАВ к воде те добавки, которые образуют с активируемым металлом расслаивающие системы, ограниченные твердые растворы или эвтектики [23, 20—22]. Металлы-добавки по своему физико-химическому воздействию на реакционную способность алюминия к воде разделяют на два типа [23, 20, 22]: химический (галлий, щелочные металлы, щелочно-земельные и редкоземельные металлы) и структурный (индий, таллий, олово, свинец, кадмий, цинк, ртуть, ферросилиций и др.).

Исследования, проведенные нами [24—26], показали, что скорость коррозионного растворения сплавов ЭАВ в воде зависит от температурного режима их получения, строения диаграмм состояния бинарных Al-M<sub>i</sub>, тройных Al-M<sub>i</sub>-M<sub>j</sub> (где M<sub>i</sub>, M<sub>j</sub> — металлы-активаторы) и других более сложных систем, а также от температурного перепада при кристаллизации (переохлаждении) сплавов. Реакционная способность активированного добавками металлов алюминия к воде тем выше, чем более мелкокристаллическая структура формируется в процессе приготовления ЭАВ. Установлено, что при высоких скоростях охлаждения сплавов при разливе в изложницы, достигающих 800—1100 град/с, образуется нанодисперсная и нанокристаллическая структура сплавов алюминия и других металлов, вплоть до получения объемно наноструктурированных сплавов ЭАВ [24—26]. Вы-

сокая реакционная способность к воде с выделением водорода активированного алюминия, содержащего добавки металлов-активаторов и закристаллизованного в неравновесных условиях, обусловлена интенсивно развивающейся в воде межкристаллитной коррозией объемно-неоднородных алюминий-висмутовых, алюминий-галлиевых, алюминий-галлий-индиевых и других сплавов, поверхностные границы элементарных ячеек которых обогащены металлами-активаторами, непрерывно образующими бесчисленное множество гальванических элементов на границе раздела фаз ЭАВ—вода. Такое распределение металлов-активаторов обусловлено величинами их коэффициентов распределения  $K_p$  по границам кристаллитов, что приводит в итоге к обогащению висмутом, галлием и другими металлами границ раздела кристаллов основного металла ЭАВ (алюминия, магния, бора и др.) [24—26]. Различие в концентрации электроположительных металлов-активаторов в ячейках кристаллической структуры активированного электроотрицательного алюминия обуславливает высокую электродвижущую силу коррозионного процесса. При этом роль анодов в образующихся микрогальванических элементах выполняет алюминий, магний и прочие, а роль катода — поверхности раздела зерен кристаллитов, обогащенных электроположительными металлами-активаторами, например, висмутом [23, 20, 24—26].

Таким образом, ЭАВ на основе алюминия проявляют высокую реакционную способность к воде: выделяют газообразный водород при заданном давлении с высокой скоростью, взаимодействуют с кислородом, особенно во влажном воздухе, образуя гидроксиды и оксиды, а также с другими реагентами [23, 20—22, 24—26]. Энергоаккумулирующие вещества могут найти применение в различных областях науки и техники, например, при получении металлизированного высококалорийного топлива [23, 20, 22], изготовлении протекторов для защиты от коррозии металлоконструкций в морской воде [27—30], для удаления растворенного кислорода из жидких сталей [31], изготовления твердых электролитов на основе оксидов алюминия для высокотемпературных химических источников тока [32, 33] и прочее.

Цель данной статьи — исследование кинетики и механизма коррозионного растворения в воде с выделением водорода ЭАВ на основе бинарного сплава алюминия с более активным металлом — магнием, активированным более доступным,

чем галлий или галлий–индий, металлом-активатором — висмутом. Нами ранее [24—26] было показано, что висмут по отношению к алюминию является более эффективным металлом-активатором, чем галлий.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** Активированные висмутом алюминий-магниевого сплавы получали в специальной установке, которая состоит из вертикальной тигельной печи, алундового тигля с двойными стенками, теплоизолированными между собой с помощью базальтовой ваты, лопастной алундовой мешалки, кварцевой крышки для алундового тигля со специальными отверстиями для подачи аргона и установки алундовой мешалки. Поскольку алюминий и висмут образуют несмешивающуюся бинарную систему Al–Bi вплоть до температуры 1050 °С, получение высокорекреакционных сплавов на основе алюминия и магния с металлом-активатором висмутом проводили следующим образом. В расплавленный в атмосфере аргона при температуре 700 °С алюминий вводили определенное точно заданное количество магния и висмута. После полного расплавления магния и висмута температуру тройного сплава Al–Mg–Bi повышали до 1100 °С при интенсивном гидродинамическом перемешивании жидкого сплава лопастной мешалкой со скоростью вращения 300 об/мин. Компоненты тройного сплава сплавляли при интенсивном перемешивании в течение 20 мин. Затем тигель со сплавом извлекали из тигельной печи и в течение 1—2 с разливали в охлажденную водой до 3—5 °С кессонированную металлическую форму с медными цилиндрическими вставками (с целью быстрого теплоотвода при кристаллизации сплава) диаметром 0.9 и длиной 3.5 см. Для получения высокорекреакционных сплавов ЭАВ на основе активированных алюминия и магния использовали метод высокотемпературной плавки в атмосфере аргона. Исходными компонентами были металлы высокой чистоты — алюминий марки А-99.5, магний МГ-99.999 % и висмут Ви-0000 (99.9999 % Bi). Методика снятия кинетических кривых выделения водорода, образующегося при взаимодействии во времени ( $p$ – $\tau$ -кривые) активированных алюминия и магния с водой в реакторе высокого давления, детально описана в работах [24—26].

Фазовый состав активированных висмутом алюминий-магниевого сплавы и твердых продуктов взаимодействия с водой с выделением водорода определяли рентгенофазовым анализом. Ме-

таллографические исследования микроструктуры свежего излома проводили с помощью растрового электронно-сканирующего микроскопа JSM6490 LV (Япония).

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Кинетические кривые коррозионного растворения алюминия и магния (Mg — 1.5–5.0 % мас.), активированных 3.0 % мас. висмута, в воде с выделением водорода при температурах 225—325 °С приведены на рис. 1. Как видно, кинетические кривые  $p$ – $\tau$  при исследуемых температурах имеют четко выраженный сигмовидный ход для топохимических реакций, протекающих с образованием и ростом зародышей фазы твердого продукта реакции — бемита (Al(OH)<sub>3</sub>) при растворении в воде активированного алюминия с выделением водорода и гидроксида магния (Mg(OH)<sub>2</sub>) при растворении магния тройной системы Al–Mg–Bi по тому же механизму [35]. В бинарной системе Al–Mg компоненты образуют два интерметаллида — инконгруэнтно плавящийся при 451 °С интерметаллид Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub> и конгруэнтно плавящийся при 462 °С интерметаллид Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> [36]. В системе Mg–Bi компоненты образуют конгруэнтно плавящийся при 821 °С интерметаллид Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> [36]. Из принципов, развитых в работах [37, 38], следует, что в металлических системах с конгруэнтно плавящимися соединениями образуются слабодиссоциированные интерметаллиды,

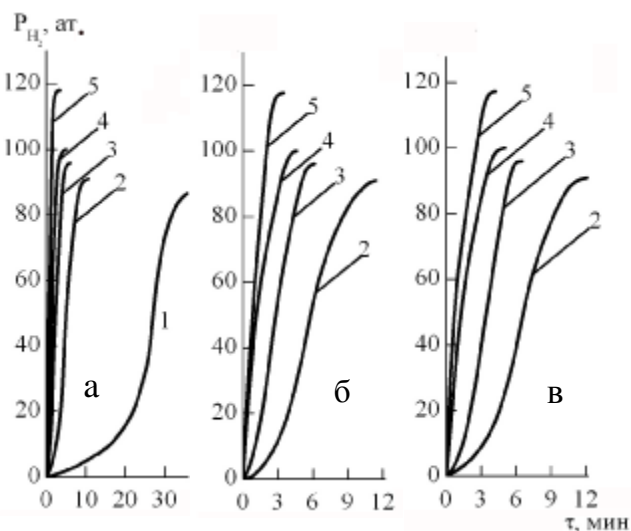


Рис. 1. Кривые роста давления в реакторе вследствие выделения водорода из воды алюминием и магнием, активированных 3.0 % мас. висмута: а — Al + 1.5 % мас. Mg; б — Al + 3.0 % мас. Mg; в — Al + 5.0 % мас. Mg при температурах: 1 — 225; 2 — 250; 3 — 275; 4 — 300; 5 — 325 °С.

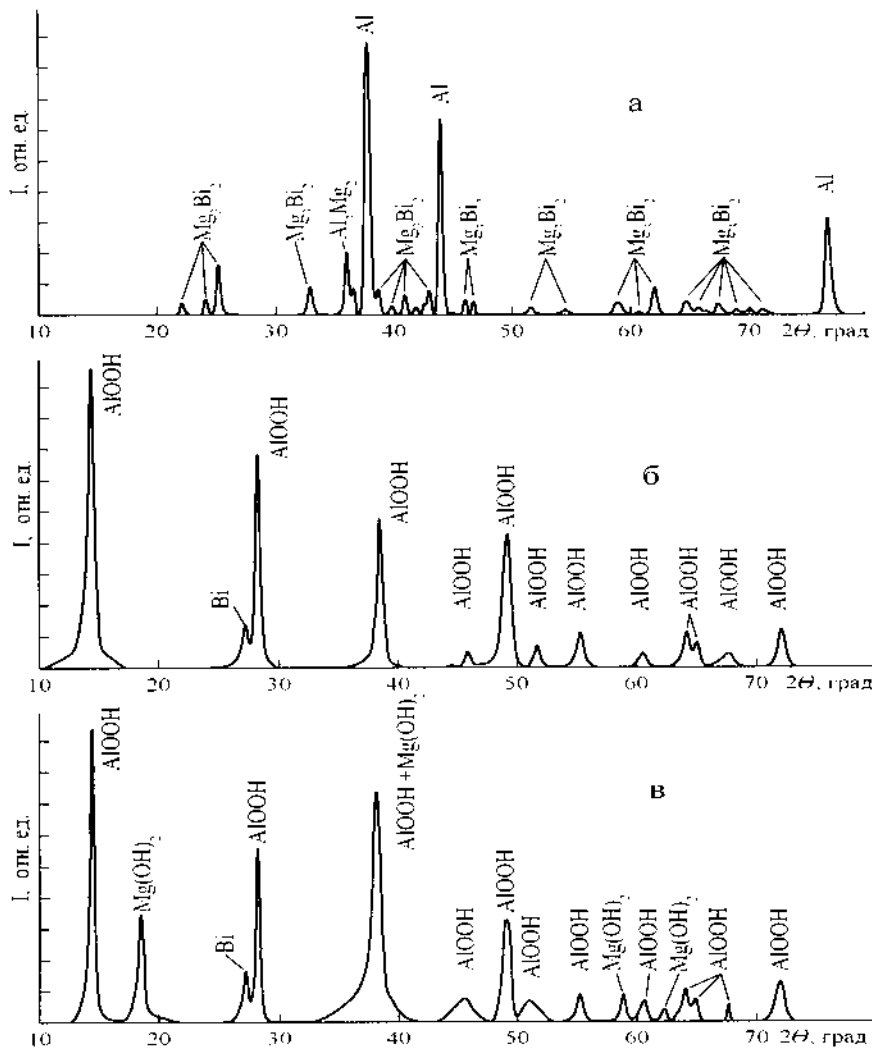


Рис. 2. Дифрактограммы для сплава с содержанием алюминия — 67,0, висмута — 3,0 и магния — 30,0 % мас. (а), продуктов взаимодействия с водой 3,0 % мас. алюминия и магния, активированных висмутом 1,5 % мас. (б), а также 30,0 % мас. алюминия и магния, активированных висмутом 3,0 % мас. (в).

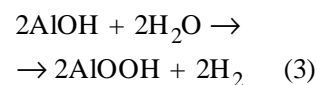
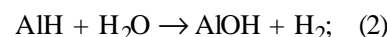
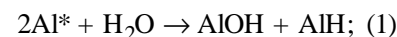
устойчивые в жидкой фазе расплавов выше кривой ликвидуса. В нашем случае таким соединением является интерметаллид  $Mg_3Bi_2$ .

Анализ состава тройного сплава с содержанием алюминия 67, висмута 3,0 и магния 30,0 % мас. проводили с помощью дифрактометра (ДРОН-3,  $CuK_{\alpha}$  с Ni-фильтром) в интервале  $2\theta = 10 - 80^\circ$ . Пики на дифрактограмме (рис. 2, а) в соответствии с литературными данными [39—41] при 38,5, 44,7, 65,1, 78,2 и 82,4  $2\theta$  относятся к алюминию (Al), пики при 21,9, 24,0, 25,0, 32,8, 36,3, 42,8, 45,8, 46,5, 51,3, 58,8, 61,8, 64,2, 67,3, 68,4, 70,0 и 72,7  $2\theta$  — к интерметаллиду висмута и магния  $Bi_2Mg_3$ , а

пики при 31,5, 36,0, 38,62, 39,7, 40,9, 41,2, 41,9, 61,9, 61,9, 65,4 и 65,7  $2\theta$  — к интерметаллиду алюминия и магния  $Al_3Mg_2$ .

Как следует из данных [36], в системе Mg—Bi при составах, использованных нами, наблюдается очень низкая активность как магния ( $a_{Mg} = 1.1 \cdot 10^{-5}$  при 0,05 мол.дол. Mg), так и висмута ( $a_{Bi} = 2.1 \cdot 10^{-4}$  при 0,05 мол.дол. Bi и 700 °C).

На рис. 2, б приведена дифрактограмма продуктов взаимодействия алюминия, активированного висмутом 3,0 % мас., с водой. Анализ дифрактограммы показал, что продукты взаимодействия активированного алюминия с водой состоят из бемита и микродисперсного висмута. Об этом свидетельствуют пики при 14,8, 28,2, 38,4, 46,1, 49,2, 51,8, 55,3, 60,8, 60,2, 68,8 и 72,3  $2\theta$ , которые относятся к бемиту [42], и пик при 27,3  $2\theta$ , принадлежащий висмуту [43]. Взаимодействие активированного алюминия и воды с выделением водорода происходит по следующим экзотермическим реакциям:



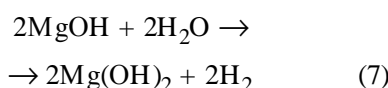
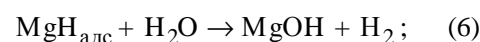
с суммарной реакцией



где  $Q$  — тепловой эффект реакции коррозионного растворения активированного алюминия ( $Al^*$ ) в воде с образованием бемита. Экзотермический эффект реакции (4) обусловлен тем, что энтальпия образования  $AlOOH$  ( $\Delta H_{обр}^0 = -1000$  кДж/моль) [44] значительно меньше  $\Delta H_{обр}^0$  воды ( $-285,83$  кДж/моль) и, следовательно, при протекании реакции (4) наблюдается выделение теплоты, отвечающее  $Q = 856,68$  кДж.

Высокую реакционную способность к воде

проявляет и магний, активно взаимодействующий с висмутом в бинарной системе Mg—Bi [45] и в тройной системе Al—Mg—Bi [46] с образованием интерметаллидов. Так, соотношение пиков дифрактограммы продуктов взаимодействия сплава алюминия 67.0, магния 30.0 и висмута 3 % мас. с водой (рис. 2, в) показало, что при взаимодействии алюминия и магния, активированных висмутом, образуется бемит (AlOOH) [42] и микродисперсный наноразмерный металлический висмут [43], а при взаимодействии активированного магния с водой — гидроксид магния [47]. Об образовании гидроксида магния свидетельствует пик при 18.7 2θ, а также наблюдается повышенная интенсивность пика при 38.4 2θ, поскольку и бемит и гидроксид магния дают пик при 38.4 2θ и на дифрактограмме наблюдается их суммарная интенсивность. Магний взаимодействует с водой при исследуемых температурах по следующему механизму последовательных реакций:



с суммарной реакцией



При умеренных температурах (25—150 °С), как следует из данных [48], магний может взаимодействовать с водой, а также с водородом при катодном процессе с образованием гидроксида MgH<sub>2</sub>. Поэтому возможен механизм выделения водорода из воды ЭАВ на основе алюминия и магния с участием в химических реакциях коррозионного растворения как дигидрида магния MgH<sub>2</sub>, так и моногидрида MgH.

Экзотермический эффект суммарной реакции (8) выделения водорода в процессе коррозионного растворения магния в воде, учитывая, что

$$Q = -\Delta H_{\text{обр}}^0, \quad Q = (\Delta H_{\text{обр}}^0 \text{ Mg}(\text{OH})_2 - 2\Delta H_{\text{обр}}^0 \text{ H}_2\text{O}),$$

составляет:  $-925 - 2 \cdot (-285.34) = 354.32$  кДж [44]. Следовательно, суммарный

экзотермический эффект  $Q_i$  при коррозионном растворении ЭАВ на основе сплавов Al—Mg—Bi при содержании алюминия 95.5, 94.0 и 92.0 % мас. и, соответственно, магния 1.5, 3.0 и 5.0 % мас. равен 823.44, 815.91 и 802.86 кДж. Поэтому реакция коррозионного растворения ЭАВ в воде с выделением водорода является самоподдерживающейся экзотермической реакцией, протекающей с высокой скоростью. Причем, поскольку тепловой эффект реакции коррозионного растворения металлов составляющих ЭАВ — алюминия и магния различен ( $Q_{\text{Mg}(\text{OH})_2} \ll Q_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ), то с увеличением доли магния в сплаве суммарный тепловой эффект реакций (6) и (10) уменьшается, что приводит к снижению скорости выделения водорода (табл. 1).

Скорость выделения водорода ( $V_{\text{H}_2}$ ) при взаимодействии с водой алюминия и магния, активированных висмутом, определяли из кинетических кривых давления водорода, приведенных на рис. 1. Значения давления водорода в реакторе пересчи-

Т а б л и ц а 1

Зависимость максимальных скоростей выделения водорода ( $v_{\text{макс}}^{\text{H}_2}$ ), времени их достижения ( $\tau_{\text{макс}}$ ), эффективных констант скорости ( $k_i^3$ ), индукционного периода ( $\tau_i$ ) от температуры, значения энергии активации  $E_a$  и теплоты  $Q$  коррозионного растворения Al\* и Mg\* в воде

Кинетические параметры	Температура, °С					Q, кДж	$E_a$ , кДж/моль
	225	250	275	300	325		
Al 95.5%—Bi 3.0%—Mg 1.5%							
$v_{\text{макс}}^{\text{H}_2}$ , л/м <sup>2</sup> ·мин	561	1170	1674	2735	4033	794.79	
$\tau_{\text{макс}}$ , мин	27	4.5	1.8	ПНР	ПНР	''	
$k_i^3$ , мин <sup>-1</sup>	0.153	0.197	0.247	0.281	0.341	''	19.5
$\tau_i$ , мин	24.7	3.3	1.0	ОТС	ОТС	''	
Al 94.0%—Bi 3.0%—Mg 3.0%							
$v_{\text{макс}}^{\text{H}_2}$ , л/м <sup>2</sup> ·мин	СНА	903	1244	2597	3215	787.71	
$\tau_{\text{макс}}$ , мин	СНА	5.7	2.5	ПНР	ПНР	''	
$k_i^3$ , мин <sup>-1</sup>	СНА	0.189	0.228	0.262	0.295	''	15.4
$\tau_i$ , мин	СНА	3.9	1.4	ОТС	ОТС	''	''
Al 92.0%—Bi 3.0%—Mg 5.0%							
$v_{\text{макс}}^{\text{H}_2}$ , л/м <sup>2</sup> ·мин	СНА	834	1089	2346	3196	778.26	
$\tau_{\text{макс}}$ , мин	СНА	6.7	3.2	ПНР	ПНР	''	
$k_i^3$ , мин <sup>-1</sup>	СНА	0.179	0.202	0.242	0.271	''	14.8
$\tau_i$ , мин	СНА	4.7	1.9	ОТС	ОТС	''	

П р и м е ч а н и е. ПНР — проявляется в начале реакции, ОТС — отсутствует, СНА — сплав не активен при указанной температуре.

тывали на молярные объемы ( $p_{H_2} \rightarrow V_{H_2}$ ) в соответствии с уравнением Менделеева–Клапейрона и далее для расчетов использовали соотношение:

$$V_{H_2} = \Delta V_0 / (S \cdot \Delta T),$$

где  $\Delta V_0$  — приведенный к нормальным условиям объем выделившегося водорода за определенное время реакции  $\Delta t$ , мин;  $S$  — поверхность исследуемого образца,  $m^2$ .

Полученные кинетические кривые  $\Delta V_0 / (S \cdot \Delta T) - \tau$  приведены на рис. 3, а–в. Как видно, кинетические кривые  $\Delta V_0 / (S \cdot \Delta T)$  проходят через максимум. Определяющим фактором, влияющим на характер кинетических кривых взаимодействия активированного алюминия и магния с водой, является температура. Так, при низких температурах протекает реакция равномерного растворения торцов ячеек микрокристаллов и нанокристаллов поверхности алюминия с образованием пленки бемита  $AlOOH$ , по реакциям (1)–(4), а при взаимодействии наночастиц и микрочастиц, обогащенных магнием, с водой по уравнениям (5)–(8) образуется гидроксид магния  $Mg(OH)_2$ , который, будучи мало растворимым в воде ( $PR = 4 \cdot 10^{-14}$ ), затрудняет доступ воды к реакционной поверхности и, как следствие, исключается интенсивный отвод газообразного продукта реакции — водорода от реакционной поверхности. Последнее также приводит к уменьшению скорости удаления  $Mg(OH)_2$  и  $AlOOH$  с поверхности в объем реакционной среды. Как следствие, возникает торможение реакции коррозионного растворения в воде магния и алюминия, что вызывает снижение скорости выделения водорода и проявление периода индукции (кривые 1–3 на рис. 1 и 3). При этом максимальная скорость выделения водорода при взаимодействии алюминия и маг-

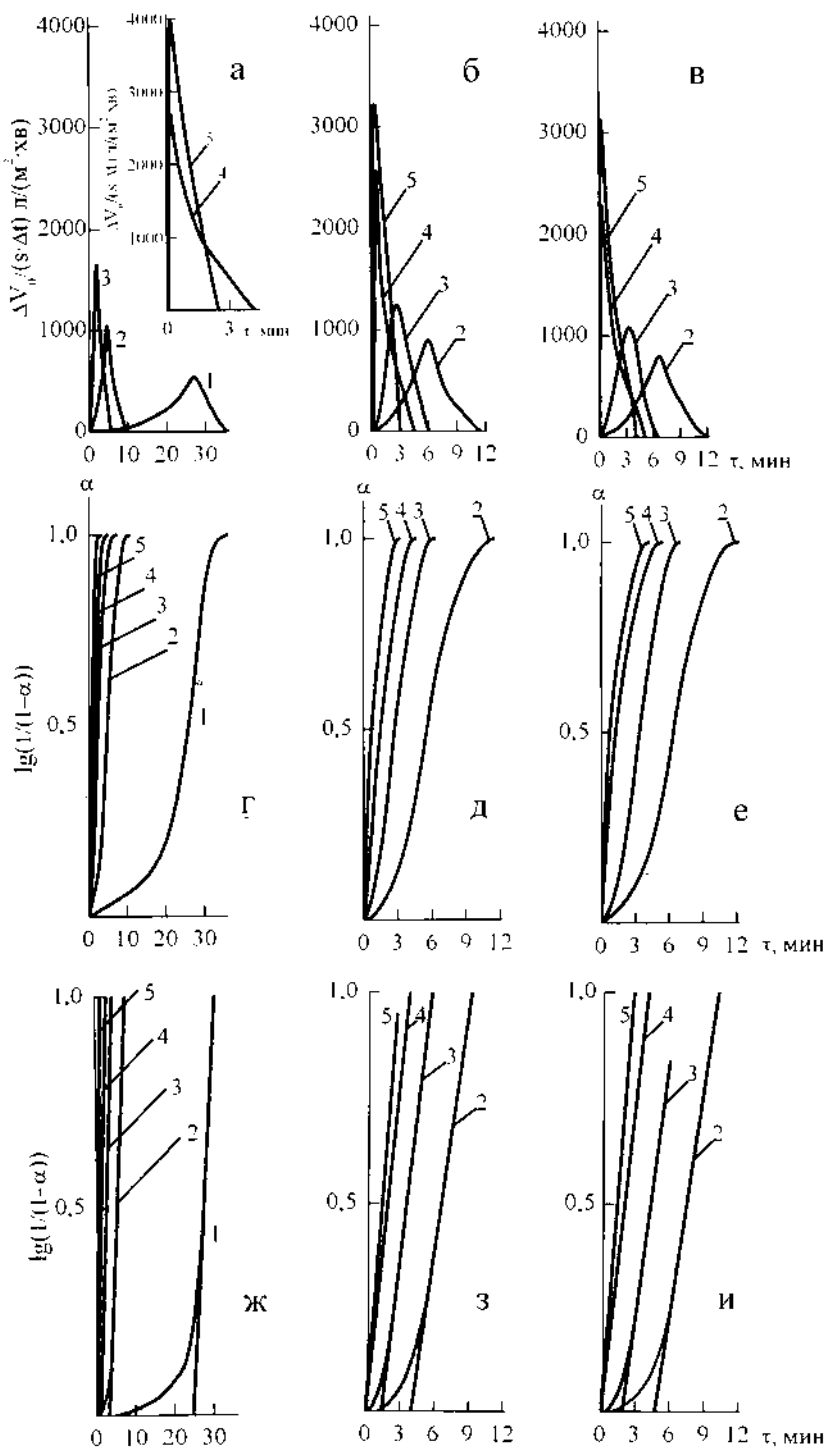


Рис. 3. Зависимости скорости выделения водорода  $\Delta V_0 / (s \cdot \Delta t)$  (а–в), степени превращения алюминия ( $\alpha$ ) (г–е),  $lg(1/(1-\alpha))$  от времени (ж–и) при взаимодействии алюминия с содержанием магния: 1.5 % мас. (а, г, ж), 3.0 % мас. (б, д, з), 5.0 % мас. (в, е, и), активированных 3.0 % мас. висмута с водой при температурах: 1 — 225; 2 — 250; 3 — 275; 4 — 300; 5 — 325 °С.

ния (1.5 % мас.) с водой при 225, 250 и 275 °С, активированных 3.0 % мас. висмута и 1.5 % мас. магния, с водой при 225, 250 и 275 °С составляет только 561, 1170 и 1674 л/(м<sup>2</sup>·мин) и достигает этих значений за 27, 4.0 и 1.8 мин соответственно. Данные значения и величины скоростей выделения водорода для других составов ЭАВ приведены в табл. 1. Для определения периода индукции ( $\tau_i$ ) рассчитывали степень превращения активированного алюминия ( $\alpha_{Al^*}$ ) в реакции выделения водорода из воды. Степень превращения определяли из отношения фактически выделившегося водорода в текущий момент времени к конечному значению. Период индукции реакции устанавливали путем построения кривых в координатах  $\alpha_{Al^*}$ — $\tau$  и проведения касательной в точке перегиба сигмовидной кривой. Полученные зависимости  $\alpha_i$  от  $\tau$  приведены на рис. 3, *з-е*. Видно, что степень превращения  $\alpha_i$  является функцией температуры. Причем степень превращения достигает единицы тем быстрее, чем выше температура. Так, период индукции при взаимодействии алюминия и 1.5 % мас. магния, активированных висмутом (3.0 % мас.), с водой при 225, 250 и 275 °С составляет 24.7, 3.3 и 1.0 мин (см. табл. 1).

При температурах 300 и 325 °С реакция растворения активированных алюминия и магния протекает со значительно большей скоростью на поверхности раздела зерен нано- и микрокристаллитов, обогащенных добавками металла-активатора висмута, концентрация которого превышает объемную, вследствие малых коэффициентов распределения висмута ( $K_{Al-Vi} = 0.37$ ) и магния ( $K_{Al-Mg} = 0.97$ ) в алюминии и магнии. Поэтому при температурах 300 и 325 °С наблюдается более резкое увеличение скорости выделения водорода. В этом случае за счет бурного выделения водорода на поверхности сплава алюминия с магнием не успевает образоваться сплошная пленка бемита  $AlO(OH)$  (срывается потоком водорода) и гидроксида магния  $Mg(OH)_2$ , которые затрудняют доступ реагента — воды (кривые 4 и 5 на рис. 1 и 3) к реакционной поверхности сплава  $Al-Mg-Vi$ . Максимальная скорость выделения водорода при взаимодействии с водой при 300 и 325 °С алюминия с 1.5 % мас. магния, активированных 3.0 % мас. висмута, составляет 2735 и 4033 л/(м<sup>2</sup>·мин). Причем в этом случае максимальная скорость выделения водорода проявляется уже в начале реакции взаимодействия сплава с водой (см. табл. 1), а при температурах 300—325 °С исчезает период индук-

ции (см. рис. 3, *з-е* и табл. 1).

Константы скорости реакции растворения  $Al^*$  в воде рассчитывали по известному уравнению первого порядка для гетерогенной реакции:

$$\ln[1/(1-\alpha)] = k_i^3 \cdot \tau - C, \quad (10)$$

где  $k_i^3$  — эффективная константа скорости гетерогенной реакции растворения активированных  $Al^*$  и  $Mg$  в воде;  $\tau$  — время, мин;  $C$  — постоянная интегрирования.

На рис. 3, *ж-и* приведены экспериментальные данные в координатах  $\ln 1/(1-\alpha) - \tau$  взаимодействия с водой алюминия и магния (1.5—5.0 % мас.), активированных 3.0 % мас. висмута. При температурах 300—325 °С ход кривых  $\ln 1/(1-\alpha) - \tau$  линейный (кривые 4, 5 на рис. 3, *ж-и*), а при 225—275 °С в области  $\ln 1/(1-\alpha) \leq 0.10$  (что соответствует  $\alpha \leq 0.20$ ) кинетические кривые не отвечают линейности (кривые 1—3 на рис. 3, *ж-и*). Нелинейный участок кривой, который наблюдается при значениях  $\alpha \leq 0.20$ , обусловлен индукционным периодом реакции. Линейные участки кривых  $\ln 1/(1-\alpha) - \tau$  были использованы для расчета эффективных констант скорости реакции  $k_i^3$  взаимодействия сплавов  $Al-Mg-Vi$  с водой с выделением водорода. Значения констант скорости взаимодействия алюминия и магния, активированных висмутом с образованием тройной системы  $Al-Mg-Vi$ , также приведены в табл. 1.

Температурная зависимость констант скорости была использована для расчета эффективных энергий активации реакции взаимодействия активированных алюминия и магния с водой по уравнению:

$$E = \operatorname{tg} \alpha \cdot R \cdot 2.303 \cdot 4.184 \cdot 10^3, \quad (11)$$

где  $R$  — газовая постоянная, равная 1.987 кал/моль;  $\operatorname{tg} \alpha$  — угловой коэффициент экспериментальных кривых в координатах  $\ln k_i^3 - 1/T$ ; 4.184 — коэффициент пересчета калорий в Джоули.

Полученные значения  $E_a$  приведены в табл. 1. Значение энергии активации  $E_a$  реакции выделения водорода из воды алюминием и магнием (3 % мас.), активированных висмутом (3 % мас.), составляет 14.8—19.5 кДж/моль, что свидетельствует о диффузионном контроле скорости выделения водорода из воды.

Исследования показали, что максимальную активность к воде и протеканию, например реакций (4) и (8), проявляют алюминиевые сплавы с наноструктурированной поверхностью и нано-

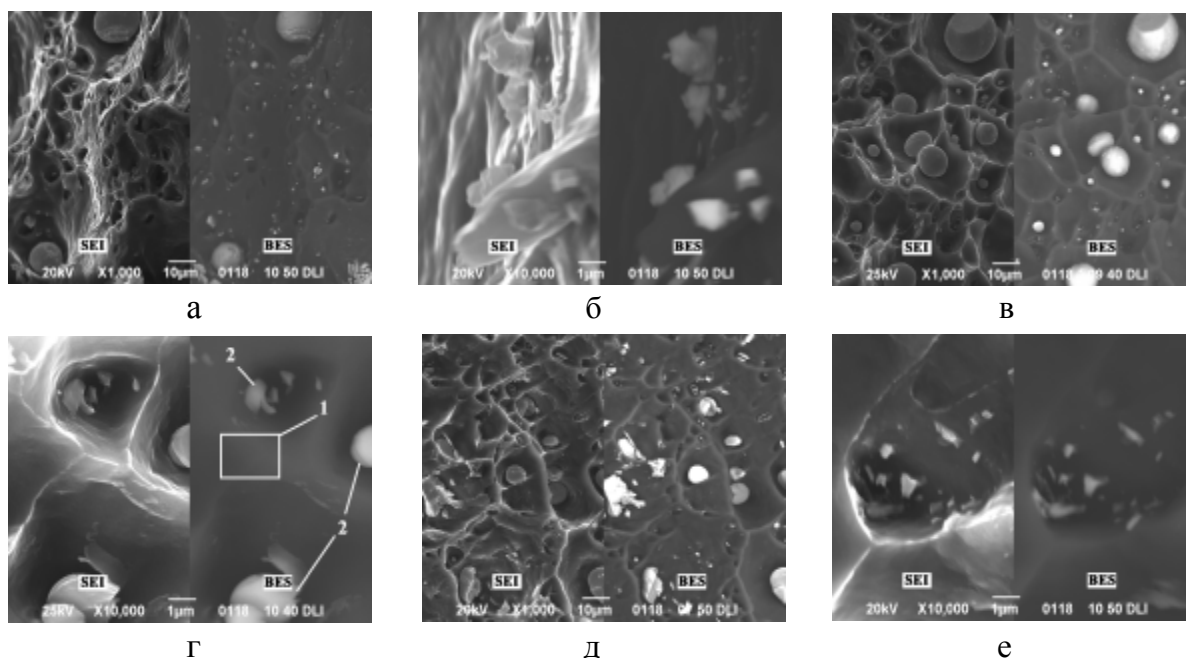


Рис. 4. Микроструктура свежего излома алюминия с содержанием магния: 1.5 % мас. (а, б), 3.0 % мас. (в, г), 5.0 % мас. (д, е), активированных 3.0 % мас. висмута. Во вторичных (SEI) и отраженных (BES) электронах при увеличении в 1000 (а, в, г) и 10000 крат (б, г, е): 1 — наноструктурированная область сплава; 2 — глобулы в объеме сплава.

объемной структурой образующихся сплавов ЭАВ. На рис. 4 приведены микроструктуры свежего излома сплавов ЭАВ на основе алюминия и магния, активированных висмутом, снятые на растровом электронном микроскопе JSM6490 LV (Япония), в режиме получения изображения от датчика вторичных (SEI) и отраженных (BES) электронов. Как видно, на изломах сплавов отчетливо проявляются шарообразные глобулы, имеющие размер от 2 до 12 мкм, а также ребристая поверхность сплава Al—Mg—Bi.

В табл. 2 приведены результаты элементного анализа исходных тройных сплавов, а также свежих изломов образцов сплавов Al—Mg—Bi заданного состава, полученных методом рентгеноспектрального микроанализа при помощи энергодисперсионного анализатора (INCA 450), установленного на микроскопе JSM6490 LV. Сопоставление данных табл. 2 с точками анализа, указанными на рис. 5, показывает, что практически сферические глобулы обогащены висмутом, а поверхность сплавов обеднена как магнием, так и висмутом.

На рис. 4 видна наноструктурированная область сплава (1), состоящего из наночастиц интерметаллидов  $Mg_3Bi_2$  и  $Al_3Mg_2$ , равномерно распределенных в матрице алюминиевого сплава.

Также на рис. 4 видны и микрокластеры в виде глобул (2), состоящие из 5—12 наночастиц интерметаллидов  $Mg_3Bi_2$ ,  $Al_3Mg_2$  и агрегатов алюминия, активированного висмутом [36]. Об образовании интерметаллидов свидетельствуют данные рентгенофазового анализа, приведенные на рис. 2, а, а также строение диаграмм состояния.

Следует отметить, что гетерогенное распределение алюминия, магния и висмута в глобулах, нанокластерах и наноструктурированных частицах приводит к образованию огромного числа наноразмерных гальванических элементов (ГЭ). Эти наноразмерные ГЭ обладают высоким значением ЭДС. Последнее обусловлено тем, что по данным [49] алюминий имеет электроотрицательный потенциал ( $E_{Al^{3+}/Al}^0 = -1.662$  В), магний — еще более электроотрицательный ( $E_{Mg^{2+}/Mg}^0 = -2.363$  В), а висмут — электроположительный потенциал ( $E_{Bi^{3+}/Bi}^0 = 0.200$  В) и, как следствие, ЭДС ГЭ, образующихся в исследуемых тройных сплавах Al—Mg—Bi, бинарных ГЭ в сплавах Al—Bi и Mg—Bi имеют высокие значения. Так, ЭДС наноразмерного элемента Al—Bi равна:  $\Delta E = 0.200 - (-1.662) = 1.862$  В, а ЭДС ГЭ на основе Mg—Bi составляет:  $\Delta E = 0.200 - (-2.363) = 2.563$  В. Этим, наряду с другими приведенными выше факторами (на-



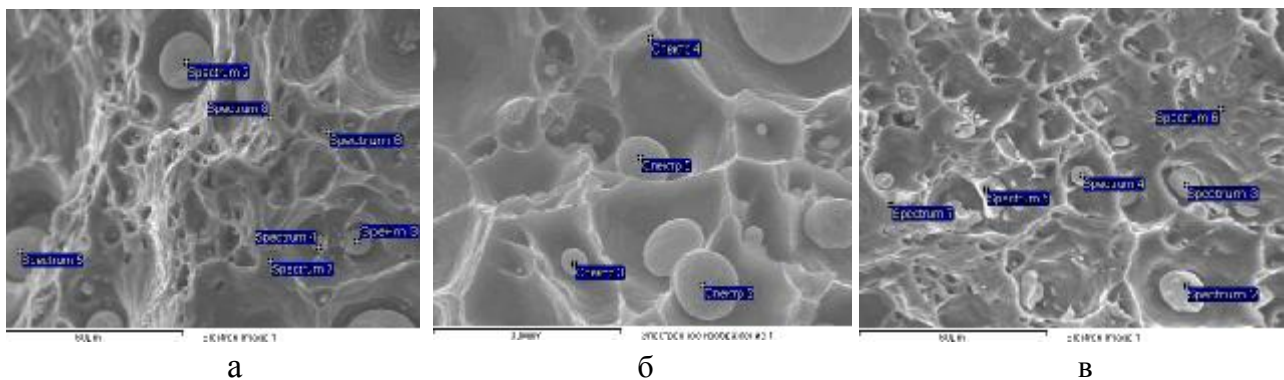


Рис. 5. Точки на поверхности свежего излома алюминия и магния 1.5 % мас. (а), 33.0 % мас. алюминия и 3.0 % мас. магния (б), алюминия и магния 5.0 % мас. (в), активированных 3.0 % мас. висмута. Элементный анализ выполнен методом рентгеноспектрального микроанализа при помощи энергодисперсионного анализатора (INCA 450), установленного на микроскопе JSM6490 LV при увеличении: 2000 (а, в), 3000 крат (б).

Т а б л и ц а 2

Элементный состав, полученный методом рентгеноспектрального микроанализа для точек на поверхности свежего излома сплава бинарных систем Al—Mg, активированных добавками 3 % мас. висмута и содержащих 1.5, 3.0 и 5.0 % мас. магния

Спектр	Al	Mg	Bi
Al 95.5, Bi 3.0, Mg 1.5 % мас. (точки указаны на рис. 5, а)			
2	95.19	1.25	3.56
3	96.93	0.82	2.25
5	91.30	1.68	7.02
6	98.99	0.57	0.44
7	98.64	0.65	0.71
Суммарный	86.21	3.36	10.43
Al 94.0, Bi 3.0, Mg 3.0 % мас. (точки указаны на рис. 5, б)			
2	26.61	7.47	65.92
3	86.73	1.89	11.38
4	96.33	0.81	2.86
5	46.88	3.93	49.19
Суммарный	83.09	4.80	12.11
Al 92.0, Bi 3.0, Mg 5.0 % мас. (точки указаны на рис. 5, в)			
2	79.38	5.62	15.00
3	82.59	6.03	11.38
4	89.86	4.23	5.91
6	95.48	4.29	0.23
7	96.77	1.64	1.59
Суммарный	84.29	6.24	9.47

ноструктурированный объем ЭАВ), также объясняется большая эффективность висмута как активатора реакционной способности алюминия и магния в реакции выделения водорода из воды (3293—4033 лН<sub>2</sub>/см·мин) по сравнению с другими металлами-активаторами (галлием, индием и др). [20, 23]. Как следствие образования наноразмерных ГЭ с высоким значением ЭДС коррозионное растворение сплава Al—Mg—Bi в воде с выделением водорода протекает с высокой скоростью. Скорость выделения водорода из воды составляет 3293—4033 лН<sub>2</sub>/(м<sup>2</sup>·мин).

**ВЫВОДЫ.** Методом высокотемпературной волюмометрии при высоких давлениях и температурах 225—325 °С изучена кинетика и механизм взаимодействия с водой тройного сплава Al—Mg—Bi, в котором висмут выполняет роль активатора, придающего высокую реакционную способность алюминию и магнию к воде. Рассчитаны кинетические параметры реакции выделения водорода из воды — константы скорости, энергии активации и степени превращения алюминия и магния, при взаимодействии с водой по коррозионному механизму растворения тройного сплава Al—Mg—Bi в воде с выделением водорода. В основе коррозионного растворения тройного сплава Al—Mg—Bi лежит образование микрогальванических и наногальванических Bi—Al и Bi—Mg, в которых висмут выполняет функцию катода, обладающего малым перенапряжением выделения водорода. ЭДС микро- и наногальванических элементов Bi—Al и Bi—Mg соответственно равны 1.862 и 2.563 В, что обеспечивает высокие скорости коррозионного растворения алю-

миния и магния с выделением водорода (3293—4033 лН<sub>2</sub>/(м<sup>2</sup>·мин).

Рентгенофазовым анализом определен фазовый состав Al—Mg—Bi-сплава и показано, что при его кристаллизации наблюдается образование интерметаллидов Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> и Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub> в форме глобул и микро- и нанокластеров матрицы сплава. Также было установлено, что продуктами анодного окисления при коррозионном растворении тройного сплава Al—Mg—Bi в воде являются бемит AlOOH и гидроксид магния Mg(OH)<sub>2</sub>.

С помощью электронного микроскопа JSM-6490 LV (Япония) обнаружены микрокластеры в виде глобул, состоящих из 5—12 наночастиц интерметаллидов Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>, Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub> и гетеронаноструктур Al<sub>x</sub>Bi<sub>y</sub>, где x > y, склонных к расслоению в жидком состоянии при малой скорости кристаллизации (T ≤ 660 °C) и образующих агрегаты алюминия Al<sub>x</sub>Bi<sub>y</sub>, активированные висмутом при T ≥ 1100 °C. Скорость охлаждения сплава Al—Mg—Bi составила 1200—1400 °C/с.

**РЕЗЮМЕ.** Методом високотемпературної волюмометрії при високому тиску і температурах 225—325 °C вивчено кінетику і механізм взаємодії з водою алюмінію і магнію потрійної системи Al—Mg—Bi. Розраховано кінетичні параметри реакції (константи швидкості, енергії активації і ступеня перетворення) і запропоновано механізм корозійного розчинення активованих висмутом алюмінію і магнію у воді з виділенням водню з високими швидкостями. За допомогою рентгенофазового аналізу визначено фазовий склад сплаву Al—Mg—Bi, показано, що при його кристалізації спостерігається утворення інтерметалідів Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> і Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub>. Встановлено склад продуктів взаємодії з водою потрійного сплаву Al—Mg—Bi — беміт AlOOH і гідроксид магнію Mg(OH)<sub>2</sub>. Реакція проходить з виділенням водню зі швидкістю 3196—4033 л/(м<sup>2</sup>·хв) у досліджуваному інтервалі температур. За допомогою електронного мікроскопа JSM6490 LV (Японія) виявлено мікроглобули, що складаються з 5—12 наночастинок інтерметалідів Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> і Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub>, гетеронаноструктур Al<sub>x</sub>Bi<sub>y</sub>, де x > y, і агрегатів алюмінію, активованого висмутом.

**SUMMARY.** The kinetics and mechanism of the interaction of aluminium and magnesium of the ternary system Al—Mg—Bi with water have been studied by high-temperature volumetry at high pressures and temperatures (225—325 °C). The kinetic parameters of the reaction (rate constants, activation energies and degrees of transformation) have been calculated, and a mechanism of the corrosive dissolution of bismuth-activated aluminium and magnesium in water with hydrogen evolution at high rates is proposed. The phase composition of Al—Mg—Bi alloys

has been determined by X-ray phase analysis; it has been shown that formation of the intermetallics Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> and Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub> is observed on its crystallization. The composition of the products of interaction between the ternary alloy Al—Mg—Bi and water (boehmite AlOOH and magnesium hydroxide Mg(OH)<sub>2</sub>) has been determined. The reaction proceeds with hydrogen evolution at a rate of 3196—4033 L/(m<sup>2</sup>·min) in the temperature range in question. Micro- and nanoclusters in the form of globules, which consist of 5—12 Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> and Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub> nanoparticles, Al<sub>x</sub>Bi<sub>y</sub> heteronanostructures (where x > y) and bismuth-activated aluminium aggregates, have been detected with the aid of a JSM6490 LV electron microscope (Japan).

1. Гамбуг Д.Ю., Семенов В.П., Дубовкин Н.Ф., Смирнова Л.Н. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортировка, применения: Справ. изд. -М.: Химия, 1989.
2. Пат. 6572836, США, МПК7 С 01 В 3/02, С 01 В 3/4. -Опубл. 03.06.2003.
3. Пат. 7235226, США, МПК С 01 В 3/08 (20006.01), С 01 В 3/10 (20006.01). -Опубл. 26.06.2007.
4. Пат. 10258072, Германия, МПК7 С01В 3/06. -Опубл. 01.07.2004.
5. Заявка 102005039001, Германия, МПК8 С01В 3/06. -Опубл. 04.01.2007.
6. Пат. 2260880, Россия. -Опубл. 20.09.2005.
7. Пат. 2266157, Россия, МПК7 В 01 J 702, С 01В /3 08. -Опубл. 20.12.2005.
8. Пат. 2253606, Россия, МПК7 С 01 В 3/08, С 01В /3 08. -Опубл. 10.06.2004.
9. Шейдлин А.Е., Жук А.З. / Рос. хим. журн. -2006. -50, № 6. -С. 105—108.
10. Коррозия: Справочник / Под ред. Л.Л. Шрайера. -М.: Металлургия, 1981.
11. Martiner Susana Silua, Loper Benites Wendy, Aluarer Gallegos Alberto A., Sebastian P.J. // Sol. Energy Mater. and Sol. Cells. -2005. -88, № 2.-P. 237—243.
12. Пат. 7341703, США, МПК С 01В 21/092, С 01 В 3/04. -Опубл. 11.03.2008.
13. Азатян В.В., Козляков В.В. // Тяж. машиностроение. -2003. -№ 9. -С. 14.
14. Parmuzina A.V., Kravchenko O.V. // Int. J. hydrogen energy. -2008. -33. -P. 3073.
15. Kravchenko O.V., Semenenko K.N., Bulyhev V.M., Kalmykov K.B. // J. alloys and compounds. -2005. -397. -P. 58.
16. А.с. 535364 СССР, МКИ С 22 С 21/00 // Открытия. Изобрет. -1976. -№ 42.
17. А.с. 618920 СССР, МКИ С 01В 1/07 // Там же. -1978. -№ 29. -С. 195.
18. А.с. 1108773 СССР, МКИ С 22 С 21/00 // Открытия. Изобрет. -1983. -№ 30. -С. 184.
19. Alinejad B., Mahmoodi K. // Int. J. hydrogen energy. -2009. -30. -P. 1—5.
20. Козин Л.Ф., Волков С.В. Водородная энергетика и экология. -Киев: Наук. думка, 2002.
21. Варшавский И.Л. Энергоаккумулирующие веществ-

- тва и их использование. -Киев: Наук. думка, 1980.
22. Козин Л.Ф., Волков С.В. // Тез. XI Международ. конф. "Водородное материаловедение и химия углеродных материалов. ICMS". -Ялта-Крым-Украина, август 25-31, 2009. -Киев: АНЕУ, 2009. -С. 926-929.
  23. Козин Л.Ф., Волков С.В. Современная энергетика и экология. Проблемы и перспективы. -Киев: Наук. думка, 2006.
  24. Пат. України № 35192, МПК C01B 3/012. -Опубл. 10.09.2008.
  25. Козин Л.Ф., Волков С.В., Гончаренко С.Г. и др. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 11. -С. 3.
  26. Козин Л.Ф., Волков С.В., Гончаренко С.Г., Данильцев Б.И. // Тез. цільової комплексної програми (ЦКП) наукових досліджень НАН України "Фундаментальні проблеми водневої енергетики". -Наукова звітна сесія, 2008. -Київ, 2008. -С. 28.
  27. А.с. 785371 СССР, С 22 С 21/00 // Открытия. Изобрет. -1980. -№ 45. -С. 112.
  28. А.с. 1104896 СССР, С 22 С 21/00. // Там же. -1984. -№ 27.
  29. Pat. 4240829 USA, Int. Cl. C22C 21/06. -Publ. 23.12.1980.
  30. Pat. 1142778 Canadian, Int. Cl. C22C 21/00. -Publ. 15.03.1983.
  31. Обзор рынка алюминиевых раскислителей в России. -М.: ИнфоЛайн, 2009.
  32. А.с. 1358329, МКИ С 01 F 7/04 // Открытия. Изобрет. -1985. -№ 45. -С. 245.
  33. А.с. 1192280, МКИ С 01 F 7/04 // Там же. -1985. -№ 42. -С. 258.
  34. Козин Л.Ф., Сахаренко В.А. // Журн. прикл. химии. -1990. -63, № 3. -С. 542.
  35. Haughton J.L. Constitution of alloys bibliography. -London: J. Inst. Metals, 1956.
  36. Hultgren R., Orr R.L., Anderson Ph.D., Kelley K.K. Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys. -New York: John Wiley & Sons, Inc., 1963.
  37. Козин Л.Ф. Физикохимия и металлургия высоко-чистой ртути и ее сплавов. -Киев: Наук. думка, 1992.
  38. Козин Л.Ф. Физико-химические основы амальгамной металлургии. -Алма-Ата: Наука, 1964.
  39. Zintl E., Husemann E.Z. // Z. Phys. Chem. -1933. -21. -P. 138.
  40. Swanson H.E., Tatge E. // Natl. Bur. Stand (U.S.). -1953. -11, № 1. -P. 539.
  41. Smith D., Penn Yu. // State Univ., University Park, 1975 PA, USA. ICDD Grant-in-Acd.
  42. Thornton D.G., Kinniburgh G., Pullen A.S., Christopher G.G. // Clays Clay Miner, Proc. Conf. -1979. -27. -P. 81.
  43. Schaufelberger Ph., Merx H., Contre M. // High Temp. Pressures. -1973. -5. -P. 221.
  44. Лудин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ: Справочник. -М.: Дрофа, 2006.
  45. Лякышев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. -М.: Машиностроение, 1996. -Т. 2.
  46. Manas Paliwal, In-Ho Jung. // Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. -2010. -34. -P. 51.
  47. Desgranges L., Calvarin G., Chevirie G. // Acta Crystallogr., Sec. B. Structural Science. -1996. -52. -P. 82.
  48. Лукашев Р.В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -М., 2008.
  49. Справочник по электрохимии / Под. ред. А.М. Сухотина. -Л.: Химия, 1981.

Институт общей и неорганической химии  
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев  
Институт геологических наук НАН Украины, Киев

Поступила 14.05.2010

УДК 546.18+546.289+54-142

**О.А. Брусиловець, Р.Д. Лампека, А.І. Брусиловець**

### **РЕАКЦІЇ СІРКИ З ПРОДУКТАМИ 1,2-ПРИЄДНАННЯ АЛКОКСИДІВ ГЕРМАНІЮ ТА N,N,N'-ТРИС(ТРИМЕТИЛСИЛІЛ)АМІДУ ІМІДОФОСФЕНІСТОЇ КИСЛОТИ**

Показано, що при взаємодії сполук складу  $R_2NP(OR)NRGe(OR')_3$  ( $R = SiMe_3$ ;  $R' = Me, Et$ ) з сіркою в бензені на першому етапі відбувається приєднання сірки з утворенням чотиричленного гетероцикла, замкнутого містковим атомом сірки. Ці сполуки в розчині перегруповуються у гетероцикли, що замкнуті нітрогеном амідної групи, з відщепленням  $R'OSiMe_3$ . Подібні сполуки можна одержати альтернативним методом при взаємодії алкоксидів германію зі сполукою  $R_2NP(S)NCMe_3$ .

© О.А. Брусиловець, Р.Д. Лампека, А.І. Брусиловець, 2010