

зависит от способа возбуждения. Например, ионы Ce^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} тушат люминесценцию европия при возбуждении рентгеновским излучением в большей степени, чем при фотовозбуждении, а ионы Pr^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} наоборот. При возбуждении рентгеновским излучением преобладают мультипольные взаимодействия, в случае возбуждения ультрафиолетовым светом усиливаются миграционные взаимодействия, о чем можно судить по увеличению константы тушения α . Усиление тушения при возбуждении рентгеновским излучением можно объяснить рекомбинационными процессами, которые особенно существенны для ионов Ce^{3+} и Sm^{3+} .

Результаты изучения влияния ионов некоторых p - и f -элементов на люминесценцию европия в оксиде иттрия позволили установить допустимые содержания посторонних элементов в люминофорах. Для элементов, не гасящих люминесценцию европия, таких как Al, La, Lu, допустимое содержание в образце Y_2O_3 может составлять 0,1—3 %. Для церия, празодима, неодима и тербия $5 \cdot 10^{-3}$ % и меньше, для остальных лантаноидов около $5 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-2}$ %.

1. *Неорганические люминофоры* / О. Н. Казанкин, Л. Я. Марковский, И. А. Миرون и др.— Л.: Химия, 1975.—119 с.
2. *Развитие производства и исследование люминофоров* / В. В. Сурова, О. Я. Манаширов, Л. Г. Кузнецова и др.— М.: НИИТЭХИМ, 1978.—38 с. (Сер. Люминофоры и особо чистые вещества).
3. *Люминофоры для светодиодных и газоразрядных индикаторов* / А. М. Бунин, О. Я. Манаширова, В. Г. Шретер и др.— М.: НИИТЭХИМ, 1981.—40 с. (Сер. Люминофоры и особо чистые вещества).
4. *Полуэктов Н. С., Ефрюшина Н. П., Гава С. А.* Определение микроколичеств лантаноидов по люминесценции кристаллофосфоров.— Киев: Наук. думка, 1976.—216 с.
5. *Передача энергии между ионами лантаноидов в люминофоре на основе оксисульфида иттрия* / Н. И. Смирлова, О. Я. Манаширов, Е. П. Семикова, Н. П. Ефрюшина.— Технология производства и исследование люминофоров. Ставрополь, 1981, вып. 20, с. 66—74.
6. *Popp R. C.* Energy transfer in Tb^{3+} and Eu^{3+} activated Y_2O_3 .— J. Opt. Soc. Amer., 1967, 57, N 2, p. 213—216.
7. *Ozawa L., Hersh H. N.* The use of an internal reference in cathodoluminescence.— J. Electrochem. Soc., 1977, 124, N 3, p. 420—426.
8. *Шапошник М. М.* Влияние условий синтеза на катодо- и фотолюминесценцию $YVO_4 \cdot Eu$ и $Y_2O_3 \cdot Eu$.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1969, 33, № 6, с. 1054—1058.
9. *Fuller M. T.* The quenching of $Y_2O_3 \cdot Eu$ luminescence by cerium.— J. Electrochem. Soc., 1981, 128, N 6, p. 1381—1478.
10. *Datta R. K.* Luminescent behavior of bismuth in rare-earth oxides.— J. Electrochem. Soc., 1973, 114, N 10, p. 1137—1143.

Физико-химический институт АН УССР, Одесса
ВНИИ люминофоров, Ставрополь

Поступила 02.03.83

УДК 669.71.871

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ, ГАЛЛИЯ И ТАЛЛИЯ С ВОДОЙ

Л. Ф. Козин, В. А. Сахаренко

Алюминий и его сплавы находят все большее применение для получения водорода из воды [1—5]. В основе разрабатываемых методов получения водорода лежит способность алюминия, активированного добавками металлов, например галлия, взаимодействовать с водой с высокими скоростями выделения водорода [3—6]. Растворение алюминия, содержащего добавки галлия и закристаллизованного в неравновесных условиях, обусловлено интенсивно развивающейся в воде межкристаллитной коррозией объемно неоднородного алюминий-галлиевого сплава, поверхностные границы элементарных ячеек которого обога-

щены галлием [6]. Последнее обусловлено малым коэффициентом распределения галлия в алюминии, равным 0,0567. Поэтому различие в концентрациях примеси галлия в ячейках кристаллической структуры алюминий—галлиевого сплава может достигать большой величины, и вследствие этого роль анода в образующихся микрогальванических элементах выполняет алюминий, а роль катода — поверхности раздела зерен кристаллитов, обогащенные галлием.

При контакте такого сплава с водой алюминий по границам раздела ячеек окисляется, что приводит к распаду сплава на его струк-

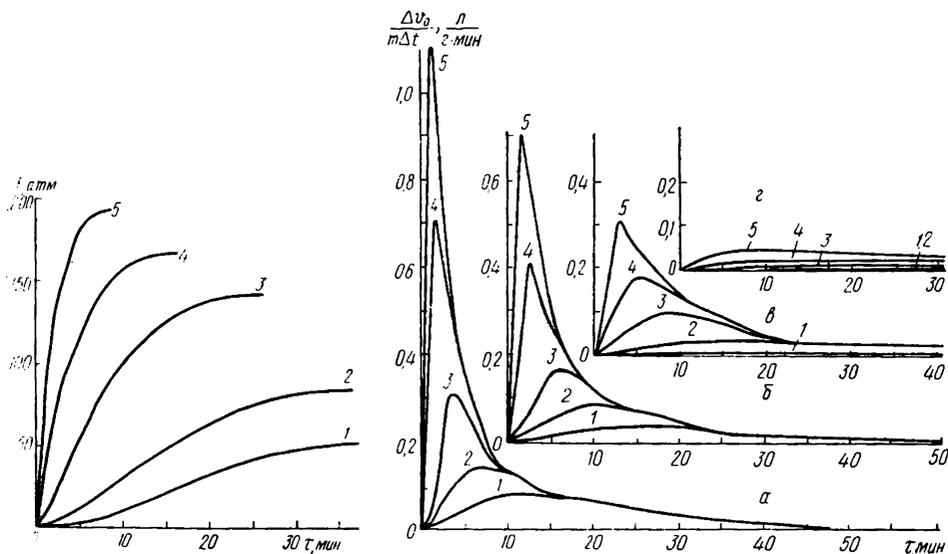


Рис. 1. Типичные кинетические кривые взаимодействия сплава алюминия с водой при температурах: 1—25; 2—50; 3—100; 4—150; 5—200°.

Рис. 2. Кинетические кривые взаимодействия сплавов алюминия, содержащего по 10% (а), 5% (б), 3% (в), 1% (г) Ga и Tl, при температурах: 1—25; 2—50; 3—100; 4—150; 5—200°.

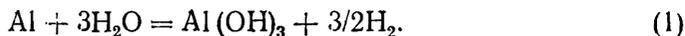
турные составляющие, резкому увеличению реагирующей поверхности и, следовательно, к увеличению скорости выделения водорода из воды.

Целью настоящей работы является изучение кинетики и механизма взаимодействия алюминия, активированного добавками галлия и таллия, с водой в широком интервале температур (25—200°).

Взаимодействие активированного алюминия с водой исследовали в реакторе высокого давления, снабженного датчиком ДТ-200г, устройством для регистрации давления и регулирования температуры реактора с точностью $\pm 0,5^\circ$. Рабочий объем реактора 120 см³. Исследуемый образец алюминия с точно измеренной поверхностью и весом запаивали в вакуумированной стеклянной ампуле и закрепляли в специальном устройстве реактора. В реактор заливали 75 мл дистиллированной воды и удаляли кислород воздуха продувкой аргоном. Реактор герметизировали. После достижения заданной температуры ампулу разрушали за доли секунды с помощью специального устройства, обеспечивая мгновенный контакт воды с образцом. О скорости выделения водорода и его количестве судили по записываемым кинетическим кривым на потенциометре КСП-4, отградуированном по реперным точкам с помощью датчика ДТ-200г.

Активированный алюминий готовили сплавлением с определенными количествами галлия и таллия при 800° в алундовых тиглях при энергичном перемешивании в течение 20 мин и затем разливали в графитовые изложницы, помещенные в жидкий азот. Для приготовления сплавов использовали алюминий А-99, галлий Гл-99,9997, таллий Тл-000.

Типичные кинетические кривые взаимодействия алюминия, активированного добавками галлия и таллия (по 5,0 мас. %), с водой приведены на рис. 1. Кривые имеют сигмовидный ход, характерный для топохимических реакций, протекающих с образованием и ростом зародышей фазы твердого продукта реакции. При контакте активированного алюминия с водой происходит экзотермическая реакция взаимодействия с выделением водорода:



На рис. 2 приведены кинетические кривые взаимодействия активированного алюминия с водой, которые проходят через максимум, характерный для топохимических реакций. Время взаимодействия активного алюминия зависит от температуры и содержания добавок активаторов в алюминии. Чем выше температура и больше концентрация

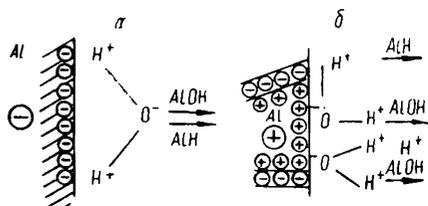
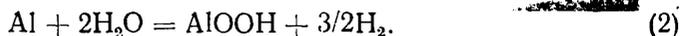


Рис. 3. Схема строения границы раздела алюминий—вода (а) и активированный алюминий—вода (б).

добавок металлов в сплаве, тем максимальная скорость растворения достигается за более короткий отрезок времени. Так, при 200° для сплавов, содержащих 10; 5; 3 и 1 % добавок металлов она равна 1,0; 1,5; 3,0 и 9,8 мин соответственно.

При малой концентрации добавок и низких температурах протекает реакция равномерного растворения торцов ячеек кристаллов на поверхности алюминия с образованием пленки бемита AlOOH, затрудняющей доступ воды и отвод продуктов реакции от реакционной поверхности:



Вследствие дегидратации бемита по реакции



на поверхности алюминия образуется пленка окиси алюминия, которая приводит к значительному снижению скорости взаимодействия, а при малой концентрации примесей и к полной пассивации поверхности алюминия (рис. 1, в, г и рис. 2, в, г, кривые 1, 2).

Более интенсивно взаимодействует алюминий по поверхности раздела зерен кристаллитов. Из-за высокой концентрации добавок, превышающей объемную, вследствие малых значений коэффициентов распределения ($K_{\text{Al-Ga}}=0,0527$, $K_{\text{Al-Tl}}=0,456$) сплошная защитная пленка не образуется. Поскольку объем образующихся продуктов окисления алюминия больше объема исходного алюминия в 2,1 раза и реакция растворения сильно экзотермична и протекает в узких зонах по поверхности раздела в условиях диффузионных затруднений в подводе воды, происходит образование и обезвоживание бемита до Al₂O₃, что приводит к возникновению расклинивающего эффекта. В результате образец активированного алюминия рассыпается, реакционная поверхность значительно увеличивается и, как следствие, резко возрастает скорость реакции растворения алюминия. На кинетической кривой возникает перегиб (см. рис. 1).

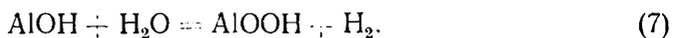
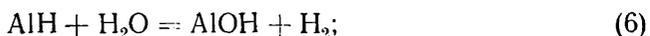
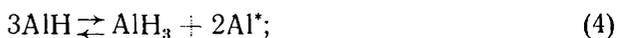
Следовательно, при взаимодействии алюминия, активированного галлием и таллием, с водой наблюдаются два типа растворения: равномерное поверхностное и межкристаллитное, интенсивно протекающее по границам раздела.

Потенциал нулевого заряда чистого алюминия равен —0,523 В (н. в. э.) [7] и, следовательно, поверхность алюминия заряжена отрицательно. Поэтому на границе раздела фаз молекулы воды ориентируются

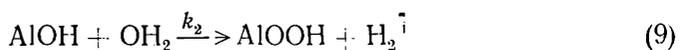
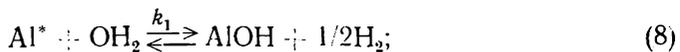
ваны атомами водорода к поверхности алюминия (рис. 3, а). Вследствие взаимной поляризации происходит разрыв связей с образованием AlOH и AlH [8, 9].

В случае алюминия, активированного галлием и таллием, и кристаллизации в неравновесных условиях, когда границы раздела кристаллитов обогащены этими металлами, имеющими иные, чем алюминий, энергии Ферми ($E_F^{\text{Al}} = 11,7$, $E_F^{\text{Ga}} = 10,4$, $E_F^{\text{Tl}} = 8,15$ эВ [10]), происходит переход электронов с поверхности Ферми алюминия в энергетические зоны поверхности раздела кристаллитов.

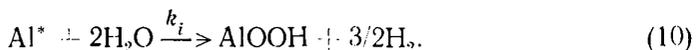
При этом уровень Ферми смещается в сторону более низких плотностей электронных состояний. Согласно расчету, уровень Ферми активированного алюминия понижается до 7,85 эВ, что приводит к возникновению энергетически напряженной структуры металла. Последнему способствует также кристаллизация сплава при охлаждении его расплава жидким азотом. Поэтому поверхность активированного алюминия заряжена дискретно: кристаллит алюминия — положительно, а граница раздела кристаллитов алюминия — отрицательно. В случае активированного алюминия молекулы воды на границе фаз металл — вода ориентированы к алюминию кристаллита отрицательным концом диполя молекулы воды — кислородом, а отрицательно заряженные границы раздела кристаллитов взаимодействуют с положительно заряженными атомами водорода молекулы воды (рис. 3, б). При этом вероятность образования гидроксида алюминия, время жизни которого $1,5 \cdot 10^{-7}$ с [11], значительно уменьшается. Образовавшиеся молекулы AlH высокорекреационны и способны взаимодействовать по реакциям:



Поэтому частицы AlH не покидают пределы границы раздела фаз металл — вода и основную роль в механизме растворения активированного алюминия Al^* играют частицы AlOH . Реакция взаимодействия Al^* с водой протекает стадийно с образованием частиц AlOH и конечного продукта AlOOH по схеме



с образованием AlOOH по суммарной реакции



Можно предположить, что самой медленной реакцией, определяющей скорость растворения алюминия в воде, является гетерогенная (8). Скорость накопления частиц AlOH , если воспользоваться представлением об установлении стационарного приближения [12, 13], может быть выражена уравнением

$$\frac{d[\text{AlOH}]}{dt} = k_1[\text{OH}_2]\{[\text{Al}^*]_s - [\text{AlOH}]\} - k_2[\text{AlOH}][\text{OH}_2], \quad (11)$$

а скорость их расходования

$$= \frac{d[\text{AlOH}]}{dt} = k_2[\text{OH}_2][\text{AlOH}] = \frac{d[\text{AlOOH}]}{dt} \quad (12)$$

равна скорости образования бемита AlOOH (ω_{AlOOH}). Квазиравновесную концентрацию промежуточных частиц можно определить из

уравнения (11)

$$[AlOH] = \frac{k_1 [Al^*]_s}{k_1 + k_2} \quad (13)$$

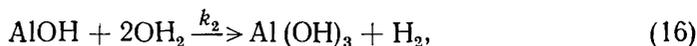
Учитывая уравнения (12) и (13), скорость растворения активированного алюминия с образованием бемита будет отвечать выражению

$$w_{AlOH} = \frac{k_1 k_2 [Al^*]_s [OH_2]}{(k_1 + k_2)} \quad (14)$$

Поскольку скорость определяющей стадией является реакция (8), то для $K_2 \gg K_1$ получим

$$w_{AlOH} = k_1 [OH_2] [Al^*]_s \quad (15)$$

Если предположить, что частицы $AlOH$, взаимодействуя с водой, образуют тригидроксид алюминия со структурой байерита



которая образуется в интервале температур 40–80° [14], то, следуя вышеизложенному, получим уравнение скорости растворения активированного алюминия с образованием $Al(OH)_3$

$$w_{Al(OH)_3} = \frac{k_1 k_2 [OH_2]^2 [Al^*]_s}{k_1 + k_2 [OH_2]} \quad (17)$$

Для случая, когда $K_2 \gg K_1$,

$$w_{Al(OH)_3} = k_1 [OH_2] \cdot [Al^*]_s \quad (18)$$

Следовательно, реакция растворения активированного алюминия (Al^*) является реакцией первого порядка по алюминию и воде, что

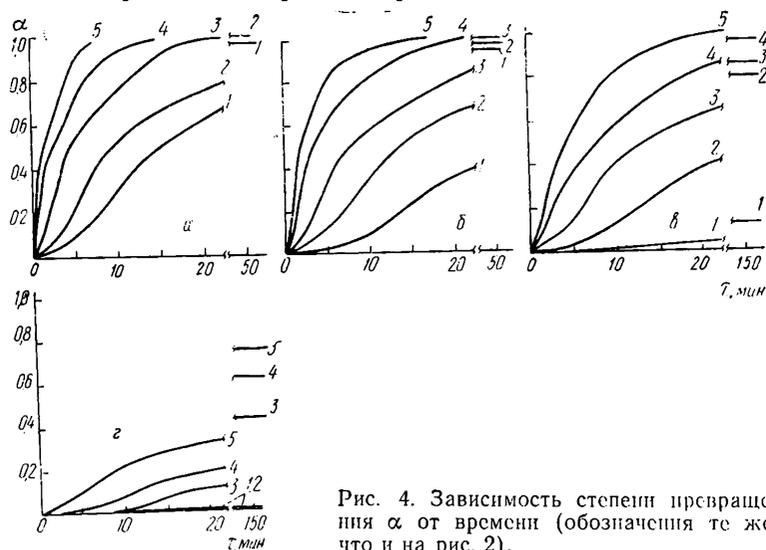


Рис. 4. Зависимость степени превращения α от времени (обозначения те же, что и на рис. 2).

согласуется с экспериментом. Суммарные константы скорости реакции взаимодействия Al^* с водой определяли следующим образом.

Зависимость степени превращения α от времени при различном содержании металлов-активаторов и температурах (25–200°) показана на рис. 4. α является функцией температуры, концентрации добавок и времени. Причем $\alpha \rightarrow 1$ тем быстрее, чем выше концентрация добавок металлов активаторов и температура. Для расчета констант реакции взаимодействия активированного алюминия с водой было использовано уравнение гетерогенной реакции первого порядка [12, 15]

$$\ln \frac{1}{1 - \alpha} = k_1^* \tau, \quad (19)$$

где k_i^3 — суммарная эффективная константа скорости гетерогенной реакции; τ — время, мин.

На рис. 5 приведены экспериментальные данные взаимодействия активированного алюминия с водой в координатах $\lg \frac{1}{1-\alpha} - \tau$. При температуре 150—200° и содержании добавок-активаторов 5 и 10 вес. %

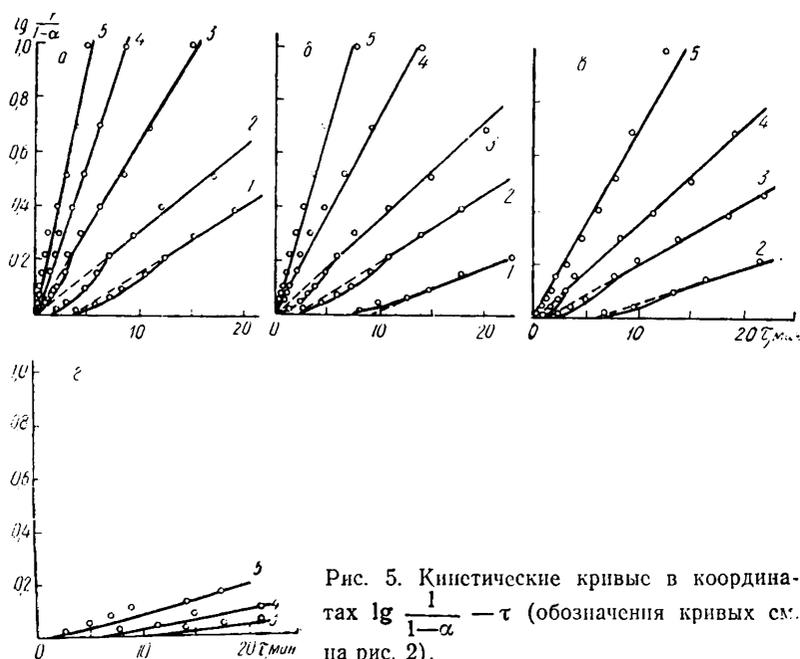


Рис. 5. Кинетические кривые в координатах $\lg \frac{1}{1-\alpha} - \tau$ (обозначения кривых см. на рис. 2).

ход кривых $\lg \frac{1}{1-\alpha} - \tau$ линейный, а при 25—100° — не отвечает линейному, что обусловлено торможением скорости взаимодействия алюминия с водой продуктами реакции. При малом содержании металлов-добавок и температуре 25—100° торможение приводит к тому, что скорость взаимодействия при $\lg \frac{1}{1-\alpha} \geq 0,2$ описывается уравнением

$$\lg \frac{1}{1-\alpha} = \frac{k_i^3 \tau}{2,303} - c. \quad (20)$$

Me _i , мас. %	k_i^3	Температура, °C					E_a , кДж/моль
		25	50	100	150	200	
10	k_1^3	0,028	0,051	0,123	—	—	17,7
	k_2^3	0,060	0,074	0,147	0,263	0,433	14,8
	c	0,112	0,031	0,013	—	—	—
5	k_1^3	0,013	0,030	0,059	—	—	15,1
	k_2^3	0,032	0,060	0,083	0,173	0,320	13,1
	c	0,143	0,043	0,020	—	—	—
3	k_1^3	—	0,021	0,037	0,080	—	13,7
	k_2^3	—	0,032	0,048	0,083	0,164	11,02
	c	—	0,062	0,028	0,005	—	—
1	k_1^3	—	—	0,011	0,015	0,022	12,1

Поэтому константы скорости рассчитывали из начального хода кривых k_1^0 и линейных участков k_2^0 , где c — постоянная интегрирования, характеризующая ход кривой с учетом индукционного периода. Зависимость эффективных констант скорости взаимодействия активированного алюминия с водой от температуры при различном содержании металлов-активаторов (Me_i), постоянной c и величины энергии активации (E_a) приведены в таблице.

Температурная зависимость констант скоростей была использована для расчета энергии активации взаимодействия активированного алюминия с водой (см. таблицу). Ее величины, рассчитанные из k_1^0 и k_2^0 , различны и свидетельствуют, что скорость реакции лимитируется диффузионными ограничениями. С увеличением эффективных констант скорости, энергия активации возрастает. Последнее обусловлено тем, что при высокой скорости выделения газообразного водорода устраняются диффузионные ограничения в подводе реагента (воды) и реакция может перейти в область, когда ее скорость будет лимитироваться кинетическими ограничениями.

1. Подгорный А. Н., Варшавский И. Л. Водород — топливо будущего. — Киев: Наук. думка, 1978. — 134 с.
2. Варшавский И. Л. Энергоаккумулирующие вещества и их использование. — Там же, 1980. — 240 с.
3. А. с. 535364 (СССР). Сплав на основе алюминия для получения водорода. Д. В. Сокольский, Л. Ф. Козин, Р. Г. Сармурзина и др. — Оpubл. в Б. И. 1976, № 42.
4. Пат. 3985866 (США). Способ получения водорода под высоким давлением, используемого в качестве источника энергии. — Оpubл. 12.10.76.
5. Пат. 4098606 (США). Активный сплав на основе алюминия, способ его изготовления и использования. — Оpubл. 4.07.78.
6. Козин Л. Ф., Сармурзина Р. Г. Изучение скорости взаимодействия с водой и микроструктуры алюминий-галлиевых сплавов. — Журн. прикл. химии, 1981, 54, № 10, с. 2176—2180.
7. Перкинс Р., Андерсен Т. Потенциалы нулевого заряда. — В кн.: Современная проблема электрохимии. М.: Мир, 1971, с. 194—272.
8. Лепинь Л. К. Термодинамическая характеристика реакции металлы—вода. — Докл. АН СССР, 1975, 225, № 2, с. 329—332.
9. Perrault G. G. The role of hydrides in the equilibrium of aluminium in aqueous solutions. — J. Electrochem. Soc., 1979, 126, N 2, p. 199—204.
10. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. — М.: Мир, 1979. — Т. 1. 400 с.
11. Журавлев В. А., Захаров А. П. Окисление алюминия в воде при различных температурах. — Докл. АН СССР, 1967. — 304 с.
12. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. — М.: Мир, 1972. — 556 с.
13. Розовский А. Я. Кинетический анализ реакций с участием твердых веществ. — Кинетика и катализ, 1970, 9, вып. 2, с. 357—366.
14. Журавлев В. А., Захаров А. П. Окисление алюминия в воде при различных температурах. — Докл. АН СССР, 1980, 252, № 5, с. 1162—1166.
15. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. — М.: Мир, 1976. — 400 с.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР, Киев

Поступила 23.02.83

УДК 542.973:649.57

СОСТОЯНИЕ МЕТАЛЛА В НИКЕЛЬЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, ПОЛУЧЕННЫХ ЧЕРЕЗ КАРБОНИЛ НИКЕЛЯ

А. А. Галинский, П. Н. Галич

Восстановление водородом пассивированного водой никеля, введенного в цеолит через его карбонил, рассмотрено нами в работах [1, 2]. Согласно высказанному предположению, в процессе восстановления при 300—350° в полостях цеолита образуются частицы из атомов никеля, размер которых несоизмерим с размером входных окон, что стабили-