

УДК 669.71.871

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

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РАСТВОРЕНИЯ В ВОДЕ АЛЮМИНИЯ, АКТИВИРОВАННОГО ГАЛЛИЕМ И ВИСМУТОМ

Методом высокотемпературной волюмометрии при высоких давлениях изучена кинетика и механизм взаимодействия активированного висмутом и галлием алюминия с водой в интервале температур 150—325 °С. Рассчитаны кинетические параметры реакции и предложен механизм коррозионного растворения с выделением водорода из воды алюминия, активированного галлием или висмутом. Определены кинетические параметры (константы скорости, энергии активации и степени превращения) при взаимодействии с водой активированного галлием или висмутом алюминия по реакции окисления с водой в бемит и выделением водорода со скоростью 987—2600 л/(м²·мин). С помощью электронного микроскопа ZEISS EVO 50XVP обнаружены наноструктурированные частицы сплавов Al—Bi.

Гидролиз алюминия и его сплавов в водных растворах при высоких температурах все чаще используется для получения водорода [1—5]. Следует отметить две особенности гидролизных технологий получения водорода. Первая заключается в том, что получаемый гидролизный газообразный водород является высокочистым, превышающим чистоту даже электролитического водорода. Вторая особенность состоит в том, что из двух продуктов реакции гидролиза — газообразный водород и оксиды алюминия (бемит AlOOH или триоксид алюминия Al₂O₃) — стоимость оксидов алюминия примерно в 10 раз выше исходного алюминия [6]. Поэтому гидролизный газообразный водород в этой технологии имеет отрицательную стоимость.

Единственным недостатком алюмоводородных технологий является необходимость применения высоких температур, достигающих 1000 °С [6]. Для снижения рабочих температур алюминий чистотой не ниже 99.9 или 99.99 % активируют погружением прутков алюминия в жидкие ртуть, галлий или индий-галлиевый сплав в присутствии хлористоводородной кислоты (HCl) или другой кислоты с рН 0.2—4.0 [7]. В этом случае происходит амальгамирование или галлирование поверхности алюминия, в результате которого алюминий приобретает “высокую реакционную активность к воде, кислороду и органическим растворителям” [7]. Нам представляется более перспективным активирование алюминия введением таких металлов-активаторов, как галлий, висмут или

сплавы галлий—индий, в расплавленный алюминий [8—12]. При остывании сплава Al—Ga (3.0—5.0 % мас.) границы образующихся кристаллитов алюминия обогащаются висмутом, галлием или галлий—индием. Поскольку при кристаллизации сплава при охлаждении объем алюминия сжимается, а галлия увеличивается, в объеме сплава Al—Ga возникают напряжения, которые приводят к образованию микроструктурных трещин [9], а при контакте с водой наблюдается коррозионное растворение алюминия с выделением водорода и с растрескиванием и “развалом” алюминий-галлиевого сплава.

Нами в работах [10—12] было показано, что висмут является более эффективным металлом-активатором алюминия, по сравнению с галлием [8] и сплавом галлий—индий [13]. Поэтому целью данной работы является изучение физико-химических и кинетических свойств активированного галлием и висмутом алюминия в реакции выделения водорода из воды.

Активированные галлием или висмутом алюминиевые сплавы получали в специальном алунодовом реакторе с двойными стенками и теплоизоляцией между ними в атмосфере аргона сплавлением алюминия с определенным точно заданным количеством галлия (или висмута) и алюминия при 1000 °С в условиях энергичного гидродинамического перемешивания лопастной мешалкой со скоростью вращения 300 об/мин. Сплавляли компоненты алюминий + металл-активатор в течение 20 мин, затем реактор со сплавом извлекали из вер-

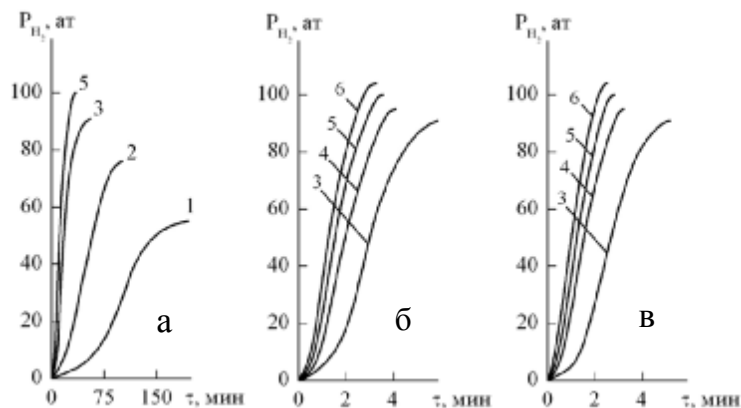


Рис. 1. Кинетические кривые выделения водорода из воды алюминием, активированным галлием 3.0 % мас. (а); висмутом 7.5 % мас. (б); висмутом 10.0 % мас. (в), при температурах: 1 — 150; 2 — 200; 3 — 250; 4 — 275; 5 — 300; 6 — 325 °С.

тикальной тигельной печи и в течение 1—2 с разливали в графитовые изложницы с цилиндрическими отверстиями диаметром 10 мм для получения образцов заданного диаметра и длины. Детально методика эксперимента описана в работе [10]. Для получения сплавов активированного алюминия использовали высокочистые металлы — алюминий марки А-99.5, висмут Ви-0000 (99.9999 % Вi) и галлий Гл-99.9999 %. Методика снятия кинетических кривых p — τ коррозионного растворения в воде активированного алюминия в реакторе высокого давления детально описана в работах [9, 14].

Кинетические кривые коррозионного растворения алюминия, активированного 3.0 % мас. галлия, в воде при температурах 150—300 °С приведены на рис. 1, а. На рис. 1, б, в представлены кинетические кривые выделения водорода при добавках активатора висмута 7.5 и 10.0 % мас. Как видно, кинетические кривые p — τ при температурах 150 (а) и 250 °С (б, в) имеют четко выраженный для топохимических реакций сигмовидный ход. Следует отметить, что алюминий-висмутые сплавы не являются гомогенными из-за высокого поверхностного натяжения алюминия ($\sigma = 930$ мН/м при 660—1550 °С) и низкого поверхностного

натяжения висмута ($\sigma = 375$ мН/м при 271—500 °С). Высокое поверхностное натяжение алюминия и значительно более низкое висмута (в 2.46 раза ниже) приводит к проявлению в системе Аl—Вi эффекта расслаивания. Из кинетических кривых рис. 1 рассчитывали скорость выделения водорода в процессе взаимодействия активированного галлием или висмутом алюминия из соотношения

$$V_{H_2} = \Delta V_i / S \Delta \tau, \quad (1)$$

где V_i — количество выделившегося водорода за отрезок времени $\Delta \tau$.

Кинетические кривые выделения водорода ($\Delta V_i / S \Delta \tau$, л_{H₂}/(м²·мин)) в зависимости от времени (τ , мин) при взаимодействии с водой алюминия, активированного добавками галлия (3.0 % мас.) и висмута (7.5 и 10.0 % мас.), приведены на рис. 2, а–в. Как видно, сплавы алюминия, активированные висмутом, обладают в 2.1—2.4 раза более высокой скоростью вы-

Т а б л и ц а 1

Зависимость максимальных скоростей выделения водорода $v_{\text{макс}}^{H_2}$, времени их достижения $\tau_{\text{макс}}$, эффективных констант скорости k_i , индукционного периода τ_i , от температуры и значения энергии активации E_a коррозионного растворения Аl* в воде

Кинетические параметры	Температура, °С						E_a , кДж/моль
	150	200	250	275	300	325	
Аl 97.0 %, Ga 3.0 %							
$v_{\text{макс}}^{H_2}$, л/(м ² ·мин)	148	258	631	843	984	1176	
$\tau_{\text{макс}}$, мин	123	65	22	14	11	6	
k_i , мин ⁻¹	0.016	0.029	0.047	0.059	0.071	0.085	19.9
τ_i , мин	86	33	14	9	6	2	
Аl 92.5 %, Вi 7.5 %							
$v_{\text{макс}}^{H_2}$, л/(м ² ·мин)	СНА ¹	СНА	1704	1881	2102	2300	
$\tau_{\text{макс}}$, мин	СНА	СНА	1.7	1.4	0.9	0.8	
k_i , мин ⁻¹	СНА	СНА	0.334	0.369	0.412	0.450	10.5
τ_i , мин	СНА	СНА	1.5	0.9	0.7	0.6	
Аl 90.0 %, Вi 10.0 %							
$v_{\text{макс}}^{H_2}$, л/(м ² ·мин)	СНА	СНА	1934	2093	2393	2594	
$\tau_{\text{макс}}$, мин	СНА	СНА	1.6	1.1	0.8	0.6	
k_i , мин ⁻¹	СНА	СНА	0.379	0.410	0.469	0.509	10.6
τ_i , мин	СНА	СНА	1.4	0.7	0.5	0.4	

¹ СНА — сплав не активен.

деления водорода в единицу времени, чем сплавы алюминия, активированные галлием. Из данных рис. 2, а и табл. 1 следует, что максимальная скорость выделения водорода алюминием, активированным галлием при 300 °С, составляет 980 л_{H₂}/(м²·мин) и достигает этого значения за отрезок времени τ_{макс}, равный 11 мин, а скорость выделения водорода алюминием, активированным висмутом, составляет 2100—2400 л_{H₂}/(м²·мин) и достигает этого значения за τ_{макс} 0.9 и 0.8 мин соответственно (см. рис. 2, а–в).

Данные рис. 2, б, в свидетельствуют о том, что скорость взаимодействия активированного висмутом алюминия с водой на начальном этапе реакции мала, потом увеличивается, проходит через максимум и затем снижается до нуля — при 325 °С полное растворение алюминия достигается за 6.0 (б) и 5.2 мин (в). С увеличением температуры максимум на кривых скорости выделения водорода — время становится более четко выраженным и смещается в сторону меньшего времени. Так, максимальная скорость выделения водорода (v_{макс}^{H₂}) при взаимодействии алюминиевого сплава с содержанием висмута 7.5 % мас. с водой при температуре 250 °С составляет 1704 л/(м²·мин) и достигает этого значения за 1.7 мин. При температурах 275, 300, 325 °С максимальная скорость выделения водорода равна 1881, 2102, 2300 л/м²·мин и достигает этого значения за 1.4, 0.9, 0.8 мин. При увеличении содержания висмута также наблюдается рост скорости выделения водорода. Так, максимальная скорость выделения водорода при 300 °С и содержании висмута 7.5 % мас. составляет 2102 л/(м²·мин) и достигает этого значения за 0.9 мин, а при содержании висмута 10.0 % мас. v_{макс}^{H₂} составляет 2393 л/м²·мин и достигает этого значения за 0.8 мин.

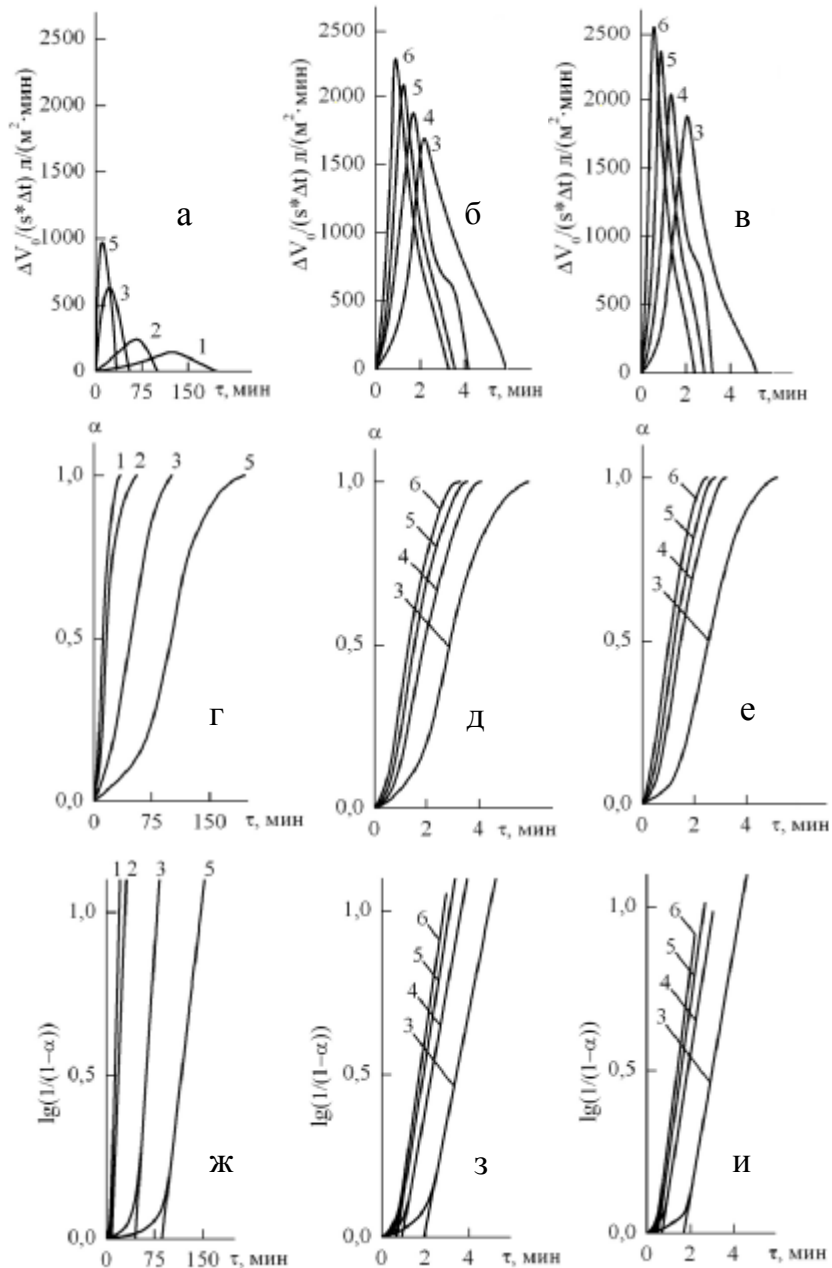


Рис. 2. Зависимости скорости выделения водорода $\Delta V_0/(s \cdot \Delta t)$ (а–в), степени превращения алюминия (α) (г–е) и $\lg(1/(1-\alpha))$ (ж–и) от времени при взаимодействии с водой алюминия, активированного добавками 3.0 % мас. галлия (а, г, ж), 7.5 % мас. висмута (б, д, з), 10.0 % мас. висмута (в, е, и) при температурах: 1 — 150; 2 — 200; 3 — 250; 4 — 275; 5 — 300; 6 — 325 °С.

Проведенные исследования показали, что сплавы алюминия с 7.5 и 10.0 % мас. висмута, закристаллизованные в неравновесных условиях, действительно проявляют большую реакцию спо-

способность к воде по сравнению с алюминий-галлиевым сплавом с содержанием галлия 3.0 % мас. Скорость выделения водорода возрастает с увеличением температуры. На рис. 2, *г-е* представлены кинетические кривые взаимодействия активированного алюминия с водой в интегральной форме — зависимость степени превращения (α) от времени при разных значениях температур. Из рис. 2, *г* видно, что для Al—Ga-сплавов кривые имеют характерный для топохимических реакций S-образный ход. В случае Al—Bi-сплавов (рис. 2, *д, е*) кинетические кривые взаимодействия активированного алюминия с водой имеют менее четко выраженный S-образный ход вследствие того, что сплавы алюминия с висмутом неомогенные из-за свойства алюминия вплоть до температуры 1050 °C образовывать с висмутом сплавы расслоения. Следует отметить, что α достигает единицы тем быстрее, чем выше температура. Из зависимости степени превращения α от времени τ определяли период индукции процесса растворения активированного алюминия в воде. Так, период индукции (τ_i) для сплава алюминия с 3.0 % мас. галлия при 150, 200, 250, 300 °C составляет 86, 33, 14 и 6 мин соответственно. Для сплавов алюминия с содержанием 7.5 и 10.0 % мас. висмута τ_i при 300 °C соответственно равен 0.7 и 0.5 мин.

Зависимости $\lg 1/(1-\alpha)$ от τ , мин для исследованных сплавов в области температур 250—325 °C приведены на рис. 2, *ж-и*. Как видно, при исследованных температурах в области $\lg 1/(1-\alpha) \geq 0.1$ (что отвечает $\alpha \cong 0.21$) кинетические кривые переходят в линейную область. Нелинейный участок кривой, который наблюдается при значениях $\alpha \leq 0.21$, обусловлен индукционным периодом реакции. Линейные участки кривых $\lg 1/(1-\alpha) - \tau$ были использованы для расчета эффективных констант скоростей реакции (k) взаимодействия сплава Al—Bi с водой с выделением водорода при разных температурах. Значения констант скорости взаимодействия алюминия, активированного галлием или висмутом, приведены в табл. 1.

Температурная зависимость констант скорости была использована для расчета эффективных энергий активаций взаимодействия активированного алюминия с водой по уравнению:

$$E = \text{tg} \alpha \cdot R \cdot 2.303 \cdot 4.184 \cdot 10^3, \quad (2)$$

где R — газовая постоянная, 1.987 кал/моль; $\text{tg} \alpha$

— угловой коэффициент экспериментальных кривых в координатах $\lg k_i - 1/T$.

Полученные значения E_a приведены в табл. 1. Значения энергии активации реакции выделения водорода из воды активированным галлием алюминия равно 19.9 кДж/моль, а при активации висмутом $E_a = 10.5 - 10.6$ кДж/моль, что свидетельствует о диффузионном контроле скорости. Из данных табл. 1 следует, что константы скорости реакции взаимодействия активированного висмутом алюминия с водой имеют большие значения, чем алюминия, активированного галлием. Нам представляется, что более высокая скорость реакции выделения водорода из воды алюминием, активированным висмутом, по сравнению со скоростью выделения водорода алюминием, активированным галлием, обусловлена физико-химическими свойствами висмута и галлия в бинарных системах Al—Bi, Al—Ga, например, от растворимости компонентов в бинарных системах Al—Bi, Al—Ga в твердом состоянии. По данным работы [16] на растворимость компонентов в твердом состоянии оказывает влияние размерный фактор и электроотрицательность, которые исследуются с помощью “метода эллипсов” [16, 17]. На рис. 3 приведены построенные нами два эллипса растворимости металлов в твердом алюминии с образованием непрерывных твердых растворов в определенном интервале составов (малый эллипс) и ограниченных твердых растворов (большой эллипс). В малом эллипсе большая ось равна ± 0.2 единиц электроотрицательности, а малая ось соответствует разности атомных радиусов растворимых металлов и отвечает $\pm 8\%$. Как видно, в малый эллипс входят такие металлы, как Ga, Zn, Nb, Ti, Ta и V. Эти металлы в бинарной системе Al—M_i должны образовывать твердые растворы в широком интервале составов. Действительно, как показал анализ строений диаграмм состояния [18—22], компоненты, входящие в малый эллипс — Ga, Zn, Nb, Ti, Ta V, образуют с алюминием широкие области твердых растворов. Компоненты алюминиевых двойных сплавов, входящие в большой эллипс (Cd, Ag, Ge, Si, Cu, Ni, Co, Fe, Cr, Mn), склонны к образованию ограниченных твердых растворов, % ат.: Cd 0.108, Co 0.009, Cr 0.40, Cu 2.480, Fe 0.003, Ge 2.800, Mn 0.621, Si 1.500 и др.

В этом случае большая ось эллипса равна ± 0.4 электроотрицательности, а малая ось соответствует разности атомных радиусов ($\Delta r_i = 15\%$). Дей-

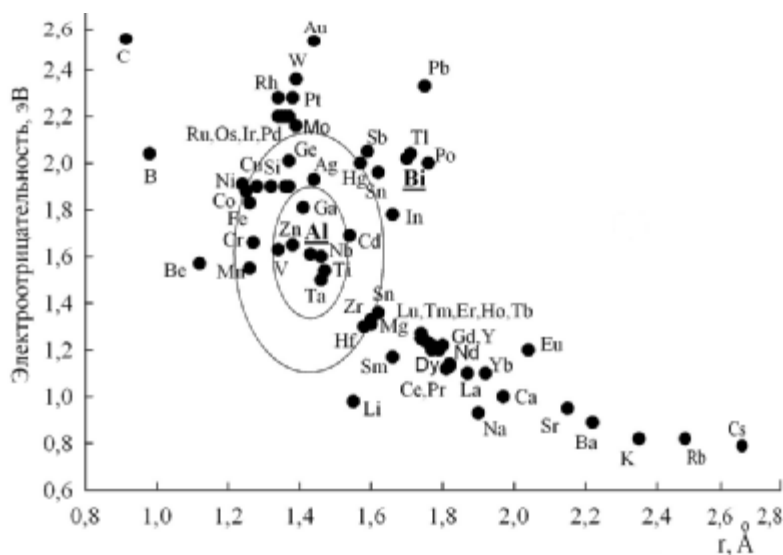


Рис. 3. Эллипсы растворимости металлов в алюминии с образованием твердых растворов (малый эллипс) и смешанных кристаллов (большой эллипс). Металлы, располагающиеся вне большого эллипса, образуют расслаивающиеся системы Al—M_i.

ствительно, Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Si, Ge, Li, Ag, Cd формируют ограниченные области твердых растворов. Многие из приведенных металлов проявляют высокое сродство к алюминию и образуют интерметаллиды следующего состава: MnAl₅, MnAl₄, MnAl₃, CrAl₇, Cr₂Al₁₁, CrAl₄, CrAl₃, Cr₂Al₉, Cr₅Al₈, FeAl₂, Fe₂Al₅, FeAl₃, Co₂Al₉, Co₂Al₅, CoAl, NiAl₃, Ni₂Al₃, NiAl, Ni₃Al, а Si, Ge, Cd образуют с алюминием эвтектики и области с малой растворимостью в твердом алюминии (1.59, 2.8, 0.1 % ат. соответственно).

Многие из металлов, расположенных за пределами большого эллипса, имеют высокую реакционную способность к алюминию и образуют интерметаллиды, например, MoAl₅, MoAl₃, MoAl₂, VAl₃, V₅Al₈, PrAl₄, PrAl₂, PrAl, Pr₃Al₂, UAl₄, UAl₃, UAl₂, WAl₁₂, WAl₅, WAl₄, ThAl₃, Th₂Al₃, Th₃Al₂, Th₂Al, что свидетельствует о практически ничтожной растворимости в твердом алюминии. Ряд металлов, расположенный за пределом большого эллипса, образует расслаивающиеся системы с ничтожной растворимостью в твердом и жидком алюминии ($\geq 0.1 \pm 0.001$ % ат.). К таким алюминиевым сплавам можно отнести Bi—Al, In—Al, Tl—Al, Pb—Al и др. [18—20]. Таким образом, металлы с электроотрицательностью больше 2.12 эВ и $r_i > 1.65$ Å (рис. 3) проявляют высокое сродство к алюминию и образуют с ним интерметаллиды, часто ионного типа.

Металлы с электродным потенциалом, более электроположительным по отношению к алюминию и более прочной кристаллической решеткой, чем у алюминия, образуют расслаивающиеся системы M_i—Al. Такие системы не образуют твердых растворов с алюминием, сплавы, полученные на их основе в виде наноструктурированных алюминийсодержащих частиц, обладают высокой реакционной способностью к воде, кислороду воздуха и весьма перспективны для использования их в качестве ЭАВ.

Экспериментально установлено, что при большом различии в величинах атомных радиусов, превышающих примерно 14—15 %, требуется большая энергия для внедрения более крупного атома металла в кристаллическую решетку основы и ее искажения, что приводит к ограниченной вза-

имной растворимости металлов в твердом состоянии [17]. Атомные радиусы алюминия, галлия и висмута при координационном числе, равном 12, составляют 1.43, 1.41 и 1.70 Å, а электроотрицательность по Полингу этих металлов соответственно равна 1.61, 1.81 и 2.02 эВ.

Особенностью висмута и галлия является то, что при затвердевании этих металлов их объем увеличивается. Так, при затвердевании расплавленного висмута его объем увеличивается более, чем на 3 %, что объясняется образованием ковалентных связей в кристаллическом висмуте и исчезновением их в расплавленном [21]. Плотность висмута при 20, 271 (т.плав.) и 365 °С соответственно равна 9.8, 10.04, 9.95 г/см³. Зависимость плотности жидкого висмута от температуры в интервале 400—800 °С описывается уравнением:

$$d = 10.3940 - 1.2361 \cdot 10^{-3} T. \quad (3)$$

Установлено, что металлический галлий в твердом состоянии имеет ковалентные связи, поэтому принято считать, что структура его является молекулярной [22]. Объем галлия при кристаллизации увеличивается чуть больше, чем висмута — на 3.2 %. Плотность твердого галлия при 29.65 °С равна 5.9037 г/см³, а жидкого при 29.8 и 32.88 °С составляет соответственно 6.0948 и 6.0930 г/см³. Поверхностное натяжение галлия при 30—520 °С равно 714 мН/м, алюминия при 700 °С — 871

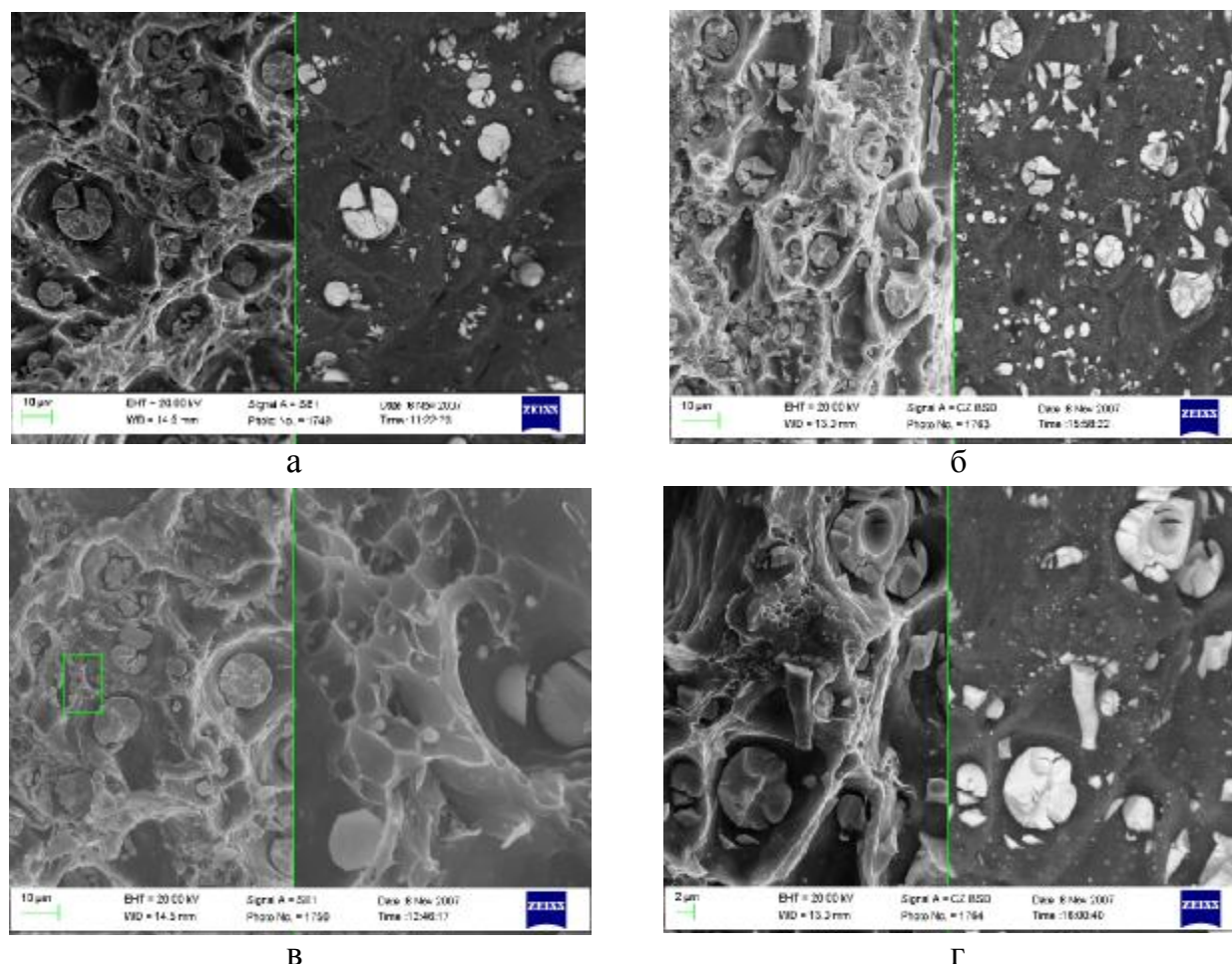


Рис. 4. Микроструктура свежего излома алюминия, активированного добавками 7.5 (а) и 10.0 % мас. (б) висмута, во вторичных (SEI) и отраженных (BEI) электронах при увеличении в 1000 крат с разрешением 10 мкм (а,б) и в 5000 крат с разрешением 2 мкм (в,г).

мН/м, а сплава Al—Ga при C_{Ga} , равной 0.01 и 0.03 % мас., снижается соответственно до 830 и 740 мН/м [23]. Увеличение концентрации галлия в сплаве Al—Ga не влияет на поверхностное натяжение жидкого алюминия в соответствии с уравнением [23]:

$$\sigma_{Al-Ga} = 862 + 2.34C_{Ga}, \quad (4)$$

где C_{Ga} — содержание Ga в % (по массе). Поэтому основной вклад в увеличение реакционной способности алюминия к воде вносит деформационная составляющая, приводящая из-за изменения объема атомов металла-активатора галлия или висмута при охлаждении к растрескиванию объемной макроструктуры сплавов Al—Ga или Al—Bi. При этом важную роль при кристаллизации термозависимых объемов атомов Bi и Ga играет и

поверхностное натяжение сплавов в бинарных системах Al—Ga и Al—Bi.

На рис. 4 приведена микроструктура свежего излома ЭАВ на основе алюминия, активированного висмутом, снятая на микроскопе ZEISS EVO 50XVP, с использованием низкоэнергетических (НЭ) SEI и высокоэнергетических (BES) электронов. Отчетливо видны белые фазы, являющиеся наночастицами висмута (100—300 нм) и нанокластерами (1—1.5 мкм), состоящими из 5—12 наночастиц висмута. Также четко просматриваются белые (8—11 мкм) фазы, которые представляют собой глобулы, обогащенные висмутом.

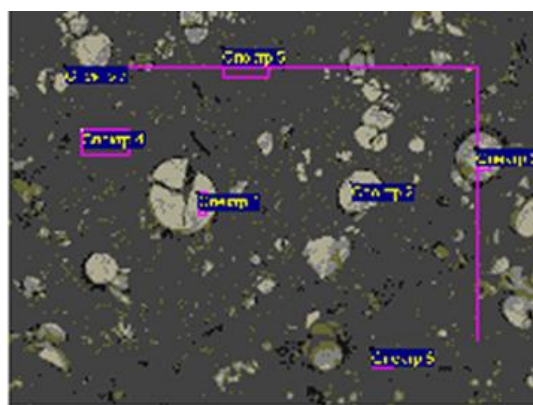
Количественный состав глобул и нанокластеров, выявленных на поверхности свежего излома Al—Bi-сплава, анализировали методом рентгено-спектрального (INCO 450) анализа при увеличе-

Т а б л и ц а 2

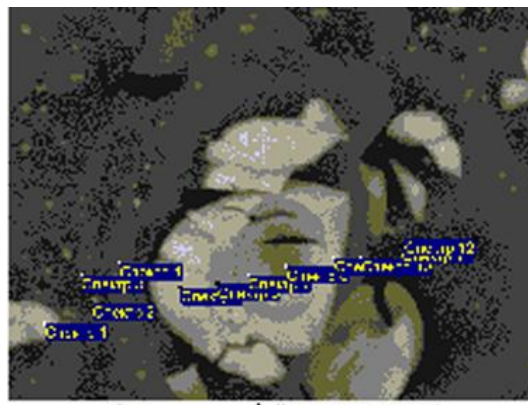
Элементный состав, полученный методом рентгеноспектрального (INCA 450) анализа для точек на поверхности свежего излома алюминия, активированного добавками 7.5 и 10.0 % мас. висмута

Спектр	Al	Bi	Сумма
Al 92.5 %, Bi 7.5 %, точки указаны на рис. 5, а			
Спектр 1	11.25	88.75	100.00
Спектр 2	7.71	92.29	100.00
Спектр 3	15.42	84.58	100.00
Спектр 7	78.63	21.37	100.00
Al 90.0 %, Bi 10.0 %, точки указаны на рис. 5, б			
Спектр 1	65.11	34.90	100.00
Спектр 2	10.15	89.86	100.00
Спектр 7	94.21	5.79	100.00
Спектр 8	98.11	1.89	100.00

нии в 1000—1300 крат (с разрешением 70—9 мкм.). Данные количественного анализа глобул и нанокластеров приведены в табл. 2. Из них видно, что глобулы, (точки анализа приведены на рис. 5, а), 1, 2 и 3 содержат 88.75; 92.29 и 84.58; % мас. висмута и только 11.25; 7.71 и 15.42 % мас. алюминия соответственно. Следовательно, система Al—Bi, закристаллизованная с достаточно высокой скоростью, является неравновесной и неоднородной. Об этом также свидетельствуют данные рис. 4, б, в и табл. 2 для сплавов, содержащих 7.5 и 10.0 % мас. висмута.



а



б

Рис. 5. Точки на поверхности свежего излома алюминия, активированного добавками 7.5 (а) и 10.0 % мас. (б) висмута, для которых выполнен элементный анализ методом рентгеноспектрального (INCA 450) анализа при увеличении 1300 (а) и 10000 крат (б) с разрешением 70 (а) и 9 мкм (б).

Сигмовидный ход кинетических кривых характерен для протекания топохимических реакций с образованием и ростом зародышей твердой фазы конечного продукта реакции, на границе раздела фаз сплав—раствор, например, бемита по реакции:



где Q — тепловой эффект реакции образования бемита (5) и газообразного водорода ($Q = -\Delta H_{\text{обр}}^0 = 2 \cdot (-\Delta H_{\text{обрH}_2\text{O}}^0) - 2 \cdot (-\Delta H_{\text{обрAlOOH}}^0) = 2 \cdot (-985) - 2 \cdot (-285.83) = 1398.34$ кДж).

Экзотермический эффект реакции (5) обусловлен тем, что энтальпия образования AlOOH ($\Delta H_{\text{обр}}^0 = -985$ кДж/моль) значительно меньше, чем у воды (-285.83 кДж/моль), и, следовательно, при протекании реакции (5) наблюдается выделение теплоты, отвечающее $Q = 1398.34$ кДж при растворении двух молей активированного алюминия ($2 \cdot 26.9815$ г = 53.9630 г Al*). Поэтому растворение в воде ЭАВ на основе алюминия является самоподдерживающейся реакцией.

Механизм коррозионного растворения алюминия, активированного висмутом (или галлием) при контакте с водой, можно представить в виде следующей совокупности реакций:



Протекание реакции окисления активированного алюминия Al* (6) и сопутствующей окислительно-восстановительной реакции (7) приводило

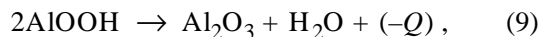
к суммарной реакции:



где Q — тепловой эффект реакции коррозионного растворения одного моля активированного алюминия (Al^*) в воде с образованием бемита и выделением водорода.

Следует отметить, что коррозионная стойкость алюминия обусловлена защитными свойствами наноразмерной по толщине оксидной пленки, которая возникает на свежей поверхности за малые доли секунды (примерно за 10^{-5} с) и достигает толщины примерно 10 \AA “за считанные секунды” [24].

Образующийся на поверхности алюминия бемит склонен к эндотермической реакции обезвоживания:



где $-Q$ — эндотермический эффект реакции (9), равный 8.17 кДж/моль и поглощаемый из окружающей среды.

Следует отметить, что гетерогенное распределение висмута в глобулах, кластерах и наноструктурированных частицах приводит к образованию огромного числа наноструктурированных гальванических элементов.

При этом, поскольку алюминий ($E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 = -1.662 \text{ В}$) и галлий ($E_{\text{Ga}^{3+}/\text{Ga}}^0 = 0.560 \text{ В}$) имеют электроотрицательные стандартные электродные потенциалы, а висмут ($E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}}^0 = 0.200 \text{ В}$) имеет электроположительный потенциал, э.д.с. гальванических элементов (ГЭ) Al—Ga и Al—Bi сильно различаются между собой. В системе Al—Ga э.д.с. ГЭ ($\Delta E = -0.560 - (-1.662) = 1.10 \text{ В}$) имеет меньшее значение, чем гальванические элементы в системе Al—Bi , э.д.с. которых равна $\Delta E = 0.200 - (-1.662) = 1.862 \text{ В}$. Этим, наряду с приведенными выше факторами, также объясняется большая эффективность висмута как активатора реакционной способности алюминия в реакции выделения водорода из воды по сравнению с галлием.

Таким образом, методом высокотемпературной волюмометрии изучена кинетика и механизм взаимодействия активированного висмутом или галлием алюминия с водой в интервале температур $150\text{—}325 \text{ }^\circ\text{C}$. Определены кинетические параметры реакции и предложен механизм выделения водорода из воды алюминием, активированным галлием или висмутом.

Рассчитаны константы скорости, энергии ак-

тивации и степени превращения алюминия, активированного галлием или висмутом, в указанном интервале температур в реакции взаимодействия с водой с выделением водорода и образованием бемита (AlOOH). При этом скорость выделения водорода составляла при $300 \text{ }^\circ\text{C}$ для алюминия, активированного 3.0% мас. галлия, $987 \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{мин})$ и $2300, 2600 \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{мин})$ — для алюминия, активированного 7.5 и 10.0% мас. висмута.

С помощью электронного микроскопа ZEISS EVO 50XVP обнаружено, что висмут в системе Al—Bi образует как глобулы BiAl_x и кластеры Bi_n ($n = 3\text{—}6$), так и наноструктурированные частицы сплавов Al—Bi , обогащенные тем или иным компонентом под воздействием поверхностного натяжения и межатомного взаимодействия. То же относится к сплаву Al—Ga .

РЕЗЮМЕ. Методом высокотемпературной волюмометрии при высоких тисках досліджено кінетику і механізм взаємодії активованого вісмутом і галієм алюмінію з водою в інтервалі температур $150\text{—}325 \text{ }^\circ\text{C}$. Розраховано кінетичні параметри реакції та запропоновано механізм корозійного розчинення з виділенням водню із води алюмінію, активованого галієм або вісмутом. Визначено кінетичні параметри (константи швидкості, енергії активації і ступінь перетворення) при взаємодії з водою активованого галієм або вісмутом алюмінію по реакції окиснення з водою у беміт і виділенням водню зі швидкістю $987\text{—}2600 \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{хв})$. З допомогою електронного мікроскопу ZEISS EVO 50XVP виявлено наноструктуровані частинки сплавів Al—Bi .

SUMMARY. The kinetics and mechanism of interaction between bismuth- and gallium-activated aluminium and water in a temperature range of $150\text{—}325 \text{ }^\circ\text{C}$ have been studied by high-temperature high-pressure volumetry. The kinetic parameters of the reaction have been calculated, and a mechanism of corrosive dissolution of gallium- or bismuth-activated aluminium with hydrogen evolution from water is proposed. Kinetic parameters (rate constants, activation energies and degrees of transformation) in the case of interaction between gallium- or bismuth-activated aluminium and water by the reaction of water oxidation of aluminium to boehmite with hydrogen evolution of a rate of $987\text{—}2600 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{min})$ have been determined. Nanostructured Al—Bi alloy particles have been detected with the aid of a ZEISS EVO 50 XVP electron microscope.

1. Козин Л.Ф., Волков С.В. Современная энергетика и экология. Проблемы и перспективы. -Киев: Наук. думка, 2006.
2. Toino Aiscehiko, Sugixata Kazuyuki, Jsobe Toshihito, Jtose Shoich // Taikabutsu Refractories. -1996. -48,

- № 12. -Р. 660, 661.
3. *Гопиенко В.Г., Черепанов В.П., Зотикова А.Н. и др.* // Цвет. металлургия. -2000. -№ 1. -С. 65—68.
 4. *Колбанев И.В., Бутягин П.Ю., Стрелецкий А.Н.* // Хим. физика. -2000. -19, № 8. -С. 96—98.
 5. *А.с. 1699896 СССР, МКИС 01 В 3/08/.* -Опубл. 23.12.91. -Бюл. изобрет. № 47.
 6. *Шейдлин А.Е., Жук А.З.* // Рос. хим. журн. -2006. -50, № 6. -С. 105—108.
 7. *Pat. 1436733, Англия.* -Опубл. 26.05.76.
 8. *А.с. 535364 СССР, МКл С22, С21/00.* -Опубл. 15.11.76. -Бюл. изобрет. № 42.
 9. *Козин Л.Ф., Сахаренко В.А.* // Журн. прикл. химии. -1990. -58, № 3. -С. 542—550.
 10. *Козин Л.Ф., Волков С.В., Гончаренко С.Г. и др.* // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 11. -С. 3—9.
 11. *Козин Л.Ф., Волков С.В., Гончаренко С.Г., Данильцев Б.И.* // Наук. звітна сесія “Фундаментальні проблеми водневої енергетики”, 12—13 листопада 2008 року. -Київ, 2008.
 12. *Pat. № 35192, Україна. (19) UA МПК С01В 3/012.* -Опубл. 10.09.2008.
 13. *Козин Л.Ф., Сахаренко В.А.* // Укр. хим. журн. -1984. -50, № 1.-С. 9—15.
 14. *Козин Л.Ф., Сахаренко В.А., Бударина А.Н.* // Там же . -1984. -50, № 2. -С. 161—169.
 15. *Milazzo G., Caroli S.* Tables of standard Electrode Potentials. -New York: J. Wiley and Sone, 1978.
 16. *Даркен Л.С., Гурри Р.В.* Физическая химия металлов. -М.: Металлургиздат, 1980.
 17. *Козин Л.Ф.* Амальгамная пирометаллургия. Физико-химические основы. -Алма-Ата: Наука, 1973.
 18. *Хансен М., Андерко К.* Структуры двойных сплавов. -М.: Металлургиздат, 1962. -Т. 1.
 19. *Элиот Р.П.* Структуры двойных сплавов. -М.: Металлургия, 1970. -Т. 1.
 20. *Шанк Ф.* Структуры двойных сплавов. -М.: Металлургия, 1973.
 21. *Польвянный И.Р., Абланов А.Д., Батырбекова С.А., Сысоев Л.И.* Металлургия висмута. -Алма-Ата: Наука,
 22. *Иванова Р.В.* Химия и технология галлия. -М.: Металлургия, 1973.
 23. *Ниженко В.И., Флока Л.И.* Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов. Справочник. -М.: Металлургия, 1981.
 24. *Коррозия.* Справочник / Под ред. Л.Л. Шрайера, пер. с англ. -М.: Металлургия, 1981.

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

Поступила 02.07.2009

УДК 546.18+546.824+541.48

О.А. Брусиловец, О.В. Виніченко, А.І. Брусиловец, Р.Д. Лампека

РЕАКЦІЇ ТЕТРААЛКОКСИДІВ ГЕРМАНІЮ ЗІ СПОЛУКАМИ ДВОКООРДИНОВАНОГО ФОСФОРУ, ЯКІ МІСТЯТЬ КРАТНІ P=N-ЗВ'ЯЗКИ

Встановлено, що при взаємодії алкоксидів германію складу $\text{Ge}(\text{OR})_4$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) зі сполуками $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPNSiMe}_3$ та $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPNCMe}_3$ у середовищі бензолу протікають реакції 1,2-приєднання по кратному зв'язку $\text{P}=\text{N}$, які приводять до утворення чотиричленних германовмісних гетероциклів, замкнутих містковим атомом кисню алкоксидної групи. Висновки про перебіг хімічних реакцій та будову одержаних сполук зроблені на основі ЯМР-спектроскопії (^{31}P , ^{13}C , ^1H). Вивчено деякі хімічні властивості одержаних сполук.

Останні три десятиліття ознаменувалися стрімким розвитком хімії сполук двокоординованого тривалентного та трикоординованого п'ятивалентного фосфору, що містять кратні зв'язки фосфор—нітроген. Вони мають високу реакційну здатність і легко вступають у реакції з органічними, неорганічними та металоорганічними сполуками [1]. Вивчення таких реакцій є перспективним для одержання нових типів координаційних та металоорганічних сполук.

Раніше [2] нами було показано, що при взаємодії сполук типу $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPNSiMe}_3$ (1) і $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPNCMe}_3$ (2) з алкоксидами та алкоксихлоридами титану легко протікають реакції 1,2-приєднання по кратному $\text{P}=\text{N}$ -зв'язку, які приводять до утворення чотиричленних титановмісних гетероциклів, замкнутих містковим атомом кисню алкоксидної групи. Отримані таким шляхом сполуки, як правило, містять у своєму складі атоми металу з незвичайними координаційними числами,

© О.А. Брусиловец, О.В. Виніченко, А.І. Брусиловец, Р.Д. Лампека, 2010