

Ф.Д. Манілевич\*, Ю.К. Пірський, А.В. Куций, Б.І. Данильцев

## ЗАКОНОМІРНОСТІ ГІДРОЛІЗУ АЛЮМІНІЮ, АКТИВОВАНОГО ЕВТЕКТИЧНИМ СПЛАВОМ Ga-In-Sn ТА ЦИНКОМ

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,  
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна*

*\*e-mail: fedor@ionc.kar.net*

Для підвищення активності алюмінію, легованого евтектичним сплавом Ga-In-Sn, в реакції гідролізу в якості додаткової добавки використали цинк. Порівняльні волюмометричні визначення водню, який виділявся при гідролізі сплавів 95 мас.% Al + 5 мас.% евтектики Ga-In-Sn та 92 мас.% Al + 5 мас.% евтектики Ga-In-Sn + 3 мас.% Zn, показали, що введення цинку в активований алюміній привело до значного пришвидшення виділення водню з води при невисоких температурах (25 та 40 °С). Ефективні константи швидкості гідролізу сплаву з добавкою цинку, розраховані із застосуванням модифікованого рівняння Прауга-Томпкінса, становили 1.33, 1.75, 2.19 та 2.58 хв<sup>-1</sup> при температурах 25, 40, 55 та 70 °С, відповідно. Ефективна енергія активації процесу, розрахована за температурною залежністю ефективної константи швидкості, склала 12.6 кДж·моль<sup>-1</sup>, що свідчить про дифузійний контроль швидкості гідролізу. Аналіз рентгенівської дифрактограми продуктів гідролізу сплаву 92 мас.% Al + 5 мас.% евтектики Ga-In-Sn + 3 мас.% Zn при температурі 55 °С показав, що до їх складу входять беміт, баєрит і в невеликих кількостях легуючі метали.

**К л ю ч о в і с л о в а:** активовані алюмінієві сплави, закономірності гідролізу, одержання водню.

*ВСТУП.* Протягом останніх десятиліть активно розвивається воднева енергетика, яка базується на використанні водню в якості енергоємного і екологічно чистого енергоносія і пального [1-4]. Особливий інтерес представляє пряме одержання електроенергії в результаті анодного окиснення водню та відповідного катодного процесу в паливних комір-

ках та їх батареях [5, 6]. Попит на паливні комірки постійно зростає, оскільки їх застосування дає можливість забезпечити електроживленням широкий спектр портативних та мобільних електричних пристроїв та апаратів як в побуті, так і в промисловості, транспорті, в космічних дослідженнях та в оборонній сфері.

Широке використання водню стриму-

© Ф.Д. Манілевич, Ю.К. Пірський, А.В. Куций, Б.І. Данильцев, 2020

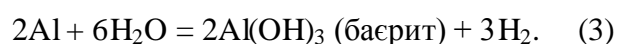
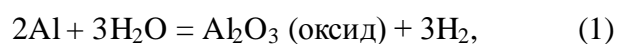
ється значними проблемами, пов'язаними з його виробництвом, зберіганням та транспортуванням. В природі запаси вільного водню практично відсутні, тому його потрібно добувати із сполук, наприклад, із води, запаси якої колосальні. Серед відомих методів одержання чистого водню на особливу вагу заслуговує виділення водню з води за допомогою енергоакуючих речовин (ЕАР), тобто, речовин, які можуть бути багаторазово відновлені з природних та штучних сполук і здатні за певних умов віддавати акумульовану в них енергію [7]. Такими умовами можуть бути хімічна взаємодія ЕАР з водою (реакція гідролізу) або суто фізична дія на них.

Одержання водню шляхом гідролізу ЕАР здійснюють в генераторах водню гідролізного типу. Такі генератори можуть бути автономними, портативними, компактними і зручними для генерації водню безпосередньо у місці його використання [8-11]. При їх застосуванні усуваються проблеми транспортування і зберігання водню. Поєднання алюмоводневого генератора та паливних комірок в одному пристрої дає можливість одержувати автономні джерела електроживлення для забезпечення електричним струмом портативних та мобільних електроприладів та апаратів.

Для виділення водню з води можуть використовуватись метали з малим атомним номером, гідриди металів та інші високоенергетичні сполуки [1, 7, 8]. При гідролізі гідридів металів утворюється більше водню, ніж при гідролізі металів, однак гідриди є дорогими речовинами, і більшість з них нестабільні і чутливі до

вологи повітря [9].

Серед металів, потенційно здатних реагувати з водою або водними розчинами з виділенням водню, на особливу увагу заслуговує алюміній, який має високу енергоємність (31.1 МДж/кг) [1] і значний від'ємний стандартний електродний потенціал ( $E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^{\circ} = -1.662 \text{ V}$ ) [12]. При цьому він доступний, має відносно низьку ціну і малу питому масу. За відсутності захисної оксидної плівки він реагує з водою легко і швидко з виділенням водню. В залежності від умов гідролізу алюмінію відбувається одна з наступних реакцій [8]:



Кількість водню, що виділяється з води за приведеними реакціями, однакова і складає 1244 л/кг Al (0.111 кг/кг Al) [13-15]. Продукти гідролізу алюмінію являють собою інертну і екологічно безпечну суміш оксидів та гідроксидів, яку можна використати для регенерації алюмінію або для виготовлення спеціальної кераміки і адсорбентів для обробки води, виготовлення паперу, гасіння вогню тощо. До переваг використання алюмінію в якості ЕАР відносяться також зручність і безпечність його транспортування і зберігання.

Для одержання водню шляхом гідролізу алюмінію необхідно його активувати, порушивши цілісність захисної оксидної плівки, що його покриває. Для активації алюмінію і надання йому високої реакційної здатності застосовуються хімічні, механохімічні та механічні методи

[10, 16]. На особливу увагу заслуговують методи активації алюмінію без використання екологічно небезпечних, агресивних та дорогих речовин і засобів, а також методи, в результаті застосування яких одержується активований алюміній, здатний реагувати з водою без додаткового підігріву.

В ряді робіт показано, що алюміній, легований легкоплавкими металами та сплавами, здатний реагувати з водою вже при кімнатній температурі [1, 7-11, 13, 15-30]. Введення в алюміній таких металів та сплавів приводить до утворення між кристалітами алюмінію включень рідкої фази активаторів, в якій в незначній кількості розчиняється алюміній. Завдяки цьому порушується цілісність захисної оксидної плівки на алюмінії і забезпечується доставка алюмінію до місця його взаємодії з водою.

Огляд літературних даних про активність ЕАР на основі алюмінію, активованого легкоплавкими металами та сплавами, в реакції гідролізу зроблений нами в роботі [31]. Показано, що температура, при якій ЕАР на основі алюмінію вступають в реакцію з водою, швидкість реакції та вихід водню залежать від природи металів-активаторів, їх вмісту у ЕАР, умов отримання сплавів, зокрема, від швидкості охолодження розплаву та кристалізації сплаву, яка визначає гетерогенність та розмірність кристалітів сплаву.

В ряді досліджень, в тому числі, наших [31, 32], показано, що перспективним сплавом для активації алюмінію і одержання ЕАР на його основі, здатних виділяти водень з води без додаткового підігріву, є евтектичний сплав галію, ін-

дію та олова. Згідно з результатами досліджень термофізичних властивостей сплаву Ga-In-Sn, узагальнених в роботах [33, 34], масові частки компонентів евтектики Ga-In-Sn становлять: 66.0-67.0 % Ga, 20.5-22.0 % In та 10.0-13.5 %, а температура плавлення такого сплаву складає  $10.7 \pm 0.3$  °C.

Літературні дані [31] свідчать, що після легування алюмінію сплавом Ga-In-Sn відбувається нерівномірний розподіл його компонентів в об'ємі одержуваного сплаву. Галій, який добре розчиняється в алюмінії, частково проникає в об'єм кристалітів алюмінію, тоді як індій та олово переважно концентруються на поверхні кристалітів та в тріщинках. Механізми їх активуючого впливу на алюміній також дещо різняться. Якщо In та Sn пришивидшують розчинення алюмінію, головним чином, за рахунок утворення з ним мікрогальванічних пар і зміщення потенціалу алюмінію в сторону негативних значень, то Ga також сприяє виникненню в ньому мікротріщин завдяки високій розчинності в алюмінії і забезпечує утворення рідкої фази на поверхні алюмінієвих кристалітів та захищає алюміній від окиснення.

Температура початку стійкої взаємодії алюмінію, активованого легкоплавкими металами та сплавами, з водою визначається температурою, при якій легуючі метали на поверхні кристалітів алюмінію стають рідкими. Отже зниження температури плавлення легуючого сплаву має привести до одержання ЕАР на основі алюмінію, здатних реагувати з водою при більш низьких температурах. Згідно даних [35], температура плавлення чотирьохкомпонентної евтектики складу

$Ga_{61}In_{25}Sn_{13}Zn_1$  становить близько  $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ , що приблизно на  $8\text{ }^{\circ}\text{C}$  нижче температури плавлення евтектики Ga-In-Sn. Тому в даній роботі алюміній активовано евтектичним сплавом галію, індію та олова, а також цинком, і досліджено закономірності гідролізу одержаних ЕАР.

**ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.** Для приготування ЕАР на основі алюмінію використали метали високої чистоти ( $\geq 99.99\%$ ). Сплав Ga-In-Sn евтектичного складу (67 мас.% Ga, 22 мас.% In, 11 мас.% Sn) приготували шляхом додавання необхідних наважок подрібнених індію та олова до розплавленої і нагрітої до  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  наважки галію. Суміш витримали при температурі  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  протягом 30 хв. при періодичному механічному перемішуванні. Після охолодження до кімнатної температури одержаний сплав залишився рідким.

Плавку алюмінієвих сплавів з потрібними добавками евтектичного сплаву Ga-In-Sn та цинку проводили в шахтній електропечі, в яку поміщали вставлені один в другий два алунові тиглі різного діаметру, між стінками яких знаходилась базальтова вата. Плавку компонентів сплаву проводили в атмосфері аргону при механічному перемішуванні розплаву алуновою мішалкою. Спочатку у внутрішній тигель поміщали розраховані наважки алюмінію та цинку. Накривали тигель кварцовою кришкою з отворами для підведення аргону та розміщення алунової мішалки. Створювали в тиглі атмосферу чистого аргону і розплавляли метали при температурі  $850\text{--}900\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Далі в розплавлений метал додавали розраховану кількість попередньо приготовленого евтек-

тичного сплаву Ga-In-Sn. Після цього протягом 30 хвилин проводили перемішування розплаву лопастною алуновою мішалкою за допомогою електродвигуна. По завершенню перемішування розплав швидко виливали у плоску прямокутну алюмінієву або графітову форму. Товщина шару сплаву у формі складала не більше 5 мм, що забезпечувало високу швидкість його охолодження. Для запобігання дії на одержаний сплав кисню та вологи повітря запаювали його у подвійні поліетиленові пакети, заповнені високочистим аргоном. Таким чином одержали сплави складу  $95\text{ мас.}\% \text{ Al} + 5\text{ мас.}\% \text{ евтектики Ga-In-Sn}$  та  $92\text{ мас.}\% \text{ Al} + 5\text{ мас.}\% \text{ евтектики Ga-In-Sn} + 3\text{ мас.}\% \text{ Zn}$ .

Дослідження закономірностей виділення водню під час взаємодії зразків одержаних сплавів на основі алюмінію з водою при кількох температурах проводили шляхом вимірювань об'єму водню, що утворювався, через певні проміжки часу, за допомогою волюмометричної установки. У скляну склянку, з'єднану силіконовою трубкою з евідіометром, заливали 100 мл дистильованої води і проводили попереднє насичення її воднем, після чого за допомогою притертої скляної пробки з лопаткою у воду опускали зразок досліджуваного сплаву масою 1 г у формі прямокутного паралелепіпеда. Шліфові з'єднання склянки були змазані вакуумною змазкою. Таким чином, перед початком реакції зразків ЕАР з водою склянка була повністю герметизована. Водень, що виділявся при гідролізі алюмінію, поступав в евідіометр, де його об'єм фіксували через певні проміжки часу. Температуру води в склянці підтри-

мували за допомогою термостата U-4.

Виміряні об'єми водню, що виділилися через певні проміжки часу, привели до нормальних умов (температура 273.15 К та тиск 760 мм рт. ст.) за формулою:

$$V_0 = \frac{273.15 \cdot V_\tau \cdot (P - p - \frac{h_{H_2O}}{13.6})}{760 \cdot (273.15 + t)} \quad (4)$$

де  $V_\tau$  – об'єм водню, виміряний при кімнатній температурі  $t$  (°C) та барометричному тиску  $P$  (мм рт. ст.),  $p$  – тиск водяної пари (мм рт. ст.) при тій же температурі,  $h_{H_2O}$  – висота водяного стовпа в евідіометрі (мм), 13.6 – густина ртуті (г/см<sup>3</sup>).

Одержані значення  $V_0$  використали для розрахунку значень середньої швидкості виділення водню за певні періоди взаємодії дослідженого алюмінієвого сплаву з водою за наступною формулою:

$$v = \frac{V_0}{\tau}, \quad (5)$$

де  $V_0$  – приведений до нормальних умов об'єм водню, що виділився за проміжок часу  $\tau$ .

Якісну і кількісну оцінку фазового складу твердих продуктів взаємодії дослідженого сплаву на основі алюмінію з водою виконали за допомогою порошкового рентгенофазового аналізу. Відфільтровані і висушені продукти гідролізу розтерли у фарфоровій ступці. Дифрактограми одержали на рентгенівському дифрактометрі Ultima IV (Rigaku, Японія) в монохроматичному  $Cu K_\alpha$  - випромінюванні. В якості монохроматора застосували зігнутий монокристал графіту, встановлений на дифрагованому пучку. Дифрактограми знімали методом покрокового сканування в інтервалі кутів  $2\Theta$  10 - 90°.

Крок сканування становив 0.04°, тривалість експозиції в точці складала 2 с.

Обробку даних дифрактометричного експерименту виконали за допомогою програми для повнопрофільного аналізу рентгенівських спектрів від суміші полікристалічних фазових складових PowderCell 2.4. Аналіз дифракційних профілів і виділення істинного фізичного розширення піків проводили методом апроксимацій. Поділ ефектів розширення дифракційних максимумів, пов'язаних з розмірами областей когерентного розсіювання і напругами II роду, здійснювали в наближенні Хола-Вільямсона (Hall-Williamson).

В результаті попередніх досліджень закономірностей виділення водню при гідролізі алюмінію, активованого евтектичним сплавом Ga-In-Sn, масові частки якого склали 3, 5, 7 та 10 %, встановили, що при температурі 25 °C усі сплави взаємодіяли з водою з виділенням водню [32]. Активність таких ЕАР в реакції гідролізу була тим вища, чим більшим був вміст активуючого сплаву, отже регулюючи вміст такого сплаву в одержаних ЕАР можна змінювати швидкість виділення водню з води. Характерно, що протягом перших хвилин реакції відбувалось активне розтріскування і подрібнення монолітних зразків сплавів масою 1 г, причому тим швидше, чим більшим був вміст потрійного евтектичного сплаву в ЕАР. Така поведінка досліджених алюмінієвих сплавів свідчила про їх об'ємну неоднорідність та про активне протікання гідролізу алюмінію по границях його кристалітів. Очевидно, що в результаті концентрування легуючих металів на по

верхні алюмінієвих кристалітів знижувалась поверхнева (міжфазна) енергія і зменшувалась механічна міцність сплавів, тобто, проявлявся ефект Ребіндера [36]. Накопичення навіть незначної кількості продуктів гідролізу між кристалітами приводило до виникнення розклинюючого механічного напруження достатнього для розтріскування і подрібнення досліджених алюмінієвих сплавів.

На рис. 1 порівняні одержані залежності об'єму водню, що виділився під час гідролізу досліджених в даній роботі сплавів при чотирьох температурах від тривалості процесу. Видно, що введення в алюміній, легований евтектикою Ga-In-Sn, добавки цинку (3 мас.%) привело до значного зростання кількості виділеного водню при невисоких температурах гідролізу (25, 40 °C) при одних і тих же тривалостях гідролізу. При температурах процесу 55 та 70 °C вплив добавки цинку на швидкість гідролізу алюмінію, активованого потрійною евтектикою, був незначним. Отже використання для легування алюмінію сплавів з низькою температурою плавлення дозволяє підвищити його активність в реакції з водою при невисоких температурах. З рис. 1 видно також, що підвищення температури привело до різкого зростання швидкості виділення водню при гідролізі досліджених ЕАР.

S-подібна форма залежностей  $V_0$  від  $\tau$  свідчить, що реакція гідролізу активованого алюмінію є топохімічною, тобто гетерогенною реакцією, що протікає на певних ділянках його поверхні [37-39].

Дані, одержані в результаті волюмометрії водню, що виділявся при гідролізі

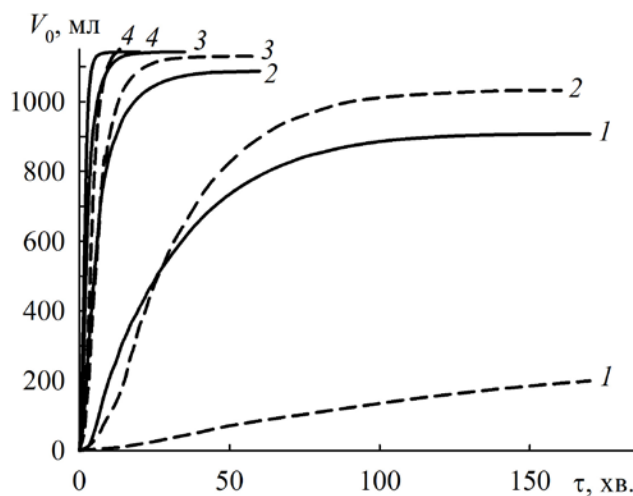


Рис. 1. Залежності об'єму водню, що виділився протягом гідролізу сплавів 92 мас.% Al + 5 мас.% евтектики Ga-In-Sn + 3 мас.% Zn (—) та 95 мас.% Al + 5 мас.% евтектики Ga-In-Sn (---), від тривалості гідролізу при температурах (°C): 1 - 25; 2 - 40; 3 - 55; 4 - 70.

досліджених сплавів, використали для розрахунку виходу водню за наступною формулою:

$$\eta(\%) = V_0/V_{\text{теор}} \cdot 100, \quad (6)$$

де  $V_{\text{теор}}$  – теоретичний об'єм водню, який має виділитись після протікання реакції гідролізу алюмінію до кінця. Згідно з рівняннями (1) – (3), при повному окисненні алюмінію, що містився в 1 г досліджених сплавів за нормальних умов мало виділитись 1181.8 мл (сплав без добавки цинку) або 1144.48 мл (сплав з добавкою цинку) водню. В табл. приведені значення виходу водню при чотирьох температурах гідролізу обох сплавів, та тривалість гідролізу, яка знадобилась для їх досягнення.

Із даних табл. слідує, що підвищення температури гідролізу від 25 до 70 °C привело до значного зростання виходу водню і зменшення часу до досягнення максимальних його значень при гідролізі

Т а б л и ц я

**Значення виходу водню та тривалості гідролізу сплавів 95 мас.% Al + 5 мас.% евтектики Ga-In-Sn та 92 мас.% Al + 5 мас.% евтектики Ga-In-Sn + 3 мас.% Zn**

ЕАР	Температура, °С			
	25	40	55	70
	Вихід водню, % / Тривалість гідролізу, хв.			
95 мас.% Al + 5 мас.% Ga-In-Sn	19.5 / 320	87.3 / 147	95.6 / 50	98.8 / 23
92 мас.% Al + 5 мас.% Ga-In-Sn + 3 мас.% Zn	79.3 / 170	95.0 / 60	99.8 / 35	99.8 / 20

обох ЕАР. Максимальні значення виходу водню близькі до 100 %, і їх досягнення свідчить про завершення гідролізу алюмінію. При гідролізі алюмінію, активованого евтектичним сплавом Ga-In-Sn та Zn, досягнуті більші значення виходу водню і за менший час, ніж при гідролізі алюмінію, активованого лише евтектикою Ga-In-Sn, особливо при невисоких температурах (25 та 40 °С).

На рис. 2 приведені залежності середньої швидкості виділення водню протягом гідролізу алюмінію, активованого евтектикою Ga-In-Sn та цинком при чотирьох температурах води. Видно, що всі залежності  $v$  від  $\tau$  мають максимуми, які досягаються тим швидше і є тим вищими, чим більша температура гідролізу. Такий вплив температури на швидкість гідролізу активованих сплавів алюмінію обумовлений, з однієї сторони, стимулюючою дією підвищення температури на кінетику реакції гідролізу і, з другої сторони, зростанням розчинності продуктів гідролізу при підвищенні температури. При гідролізі зразки дослідженого сплаву на основі алюмінію швидко розтріскувались і руйнувались, в результаті чого максима-

льні значення середньої швидкості виділення водню досягались в перші хвилини гідролізу.

Для визначення ефективних констант швидкості реакції гідролізу активованого алюмінію застосували модифіковане рівняння Праута-Томпкінса, яке описує топомічні реакції розкладання твердих речовин за рахунок розтріскування кристалітів на межі з продуктом розкладання при обернено

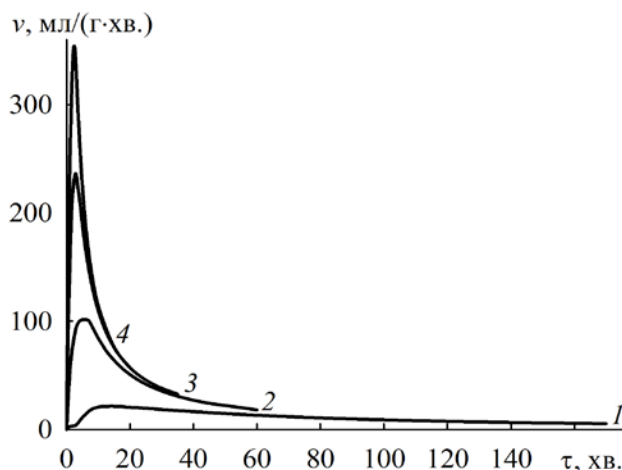


Рис. 2. Залежності середньої швидкості виділення водню протягом гідролізу алюмінію, активованого евтектичним сплавом Ga-In-Sn та цинком, від тривалості гідролізу при температурах (°С): 1 – 25, 2 – 40, 3 – 55, 4 – 70.

пропорційній залежності константи швидкості від часу, [40]:

$$\ln[\alpha/(1-\alpha)] = k^e \ln \tau + C, \quad (7)$$

де  $\alpha$  – це ступінь перетворення алюмінію, яку розраховували як відношення об'єму водню, що виділився на даний момент, до теоретичного об'єму, який має виділитись після протікання реакції гідролізу до кінця,  $k^e$  – ефективна константа швидкості,  $C$  – константа інтегрування. Залежності в координатах даного рівняння, одержані при гідролізі дослідженого сплаву на основі алюмінію в діапазоні температур 25-70 °С, приведені на рис. 3. Значення  $k^e$  визначили як кутовий коефіцієнт прямолінійних ділянок цих залежностей, виділених на одержаних кривих після завершення початкового (індукційного) періоду і до початку сповільнення процесу. Розраховані значення ефективних констант швидкості гідролізу дослідженого

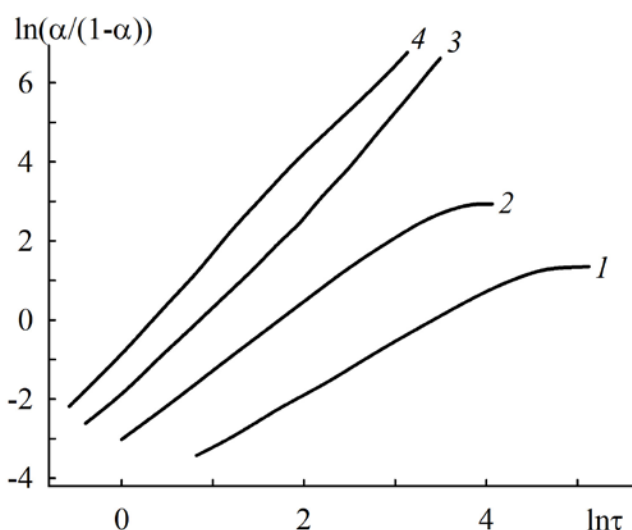


Рис. 3. Залежності  $\ln(\alpha/(1-\alpha))$  від  $\ln \tau$ , одержані під час гідролізу алюмінію, активованого евтектичним сплавом Ga-In-Sn та цинком, від тривалості гідролізу при температурах (°С): 1 – 25, 2 – 40, 3 – 55, 4 – 70.

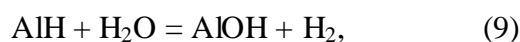
активованого алюмінію становили 1.33, 1.75, 2.19 та 2.58  $\text{хв}^{-1}$  при температурах 25, 40, 55 та 70 °С, відповідно. Отже, підвищення температури привело до суттєвого зростання ефективної константи швидкості гідролізу.

Температурну залежність ефективної константи швидкості гідролізу дослідженої ЕАР використали для розрахунку енергій активації цього процесу за формулою:

$$E_a = -R \cdot \text{tg} \gamma, \quad (8)$$

де  $R$  – універсальна газова константа,  $\text{tg} \gamma$  – тангенс кута нахилу прямолінійної залежності  $\ln k^e$  від  $1/T$  ( $T$  – абсолютна температура). Одержане значення енергії активації становило 12.6 кДж/моль і свідчило, що гідроліз дослідженого сплаву на основі алюмінію після завершення початкового індукційного періоду і до початку сповільнення процесу, тобто протягом основного періоду генерації водню, протікає з дифузійними обмеженнями швидкості. Кінетичні характеристики гідролізу сплаву 95 мас.% Al + 5 мас.% евтектики Ga-In-Sn визначені аналогічним чином в роботі [31], в якій одержане таке ж значення енергії активації, що свідчить про дифузійний контроль швидкості гідролізу такого сплаву.

В роботі [41] запропонований стадійний механізм гідролізу активованого алюмінію, згідно якого взаємодія алюмінію з водою спочатку приводить до утворення двох інтермедіатів AlOH та AlH. Моногідрид алюмінію далі стадійно реагує з водою з утворенням беміту за реакціями:







Моногідроксид алюмінію, який утворився на першій стадії гідролізу, також взаємодіє з водою за реакцією (10). Взаємодія інтермедіатів  $\text{AlOH}$  та  $\text{AlH}$  з водою приводить до швидкого зростання рН розчину продуктів гідролізу, однак, як показано в [42], з часом на кривих рН –  $\tau$  утворюється плато, обумовлене виникненням динамічної рівноваги між іонами  $\text{OH}^-$  та різноманітними гідроксосолюками алюмінію. Накопичення малорозчинних продуктів гідролізу алюмінію на поверхні активованого алюмінію може привести до виникнення транспортних ускладнень і обумовленого ними значного сповільнення і навіть припинення гідролізу. Одним з шляхів уникнення утворення щільного осаду продуктів гідролізу на поверхні алюмінію є підтримання високої швидкості гідролізу, який супроводжується активним виділенням водню.

На рис. 4 приведена дифрактограма продуктів гідролізу сплаву 92 мас.% Al + 5 мас.% Ga-In-Sn + 3 мас.% Zn при температурі 55 °С. Обробка цієї дифрактограми показала, що основними продуктами гідролізу такого сплаву є беміт  $\text{AlOOH}$  та баєрит  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Крім них, в продуктах гідролізу в незначних кількостях виявлені індій та цинк. В результаті кількісної оцінки вмісту цих компонентів встановлено наступний склад одержаних продуктів гідролізу: беміт – 84.9 мас.%, баєрит – 14.7 мас.%, індій – 0.2 мас.%, цинк – 0.2 мас.%.

Важливо, що індій та цинк в реакцію з водою не вступили і залишилися у вигляді металів, очевидно, як і інші компо-

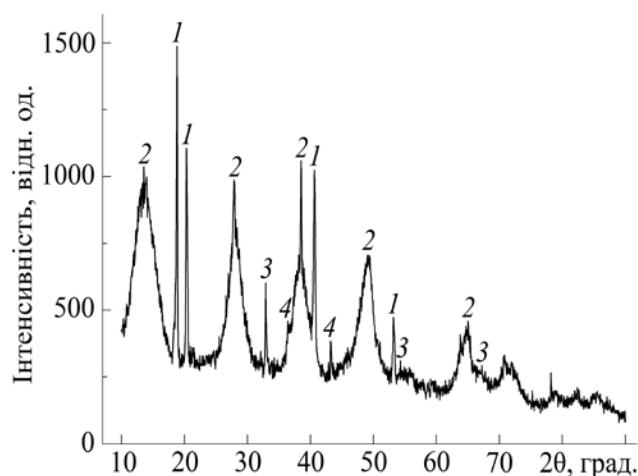


Рис. 4. Дифрактограма продуктів гідролізу алюмінію, активованого евтектикою Ga-In-Sn (5 мас.%) та цинком (3 мас.%), при температурі 55 °С: 1 – баєрит, 2 – беміт, 3 – індій, 4 – цинк.

ненти евтектичного сплаву Ga-In-Sn, які не виявлені на дифрактограмі. Отже метали-активатори, введені в досліджений сплав на основі алюмінію, фактично виконують функцію каталізатора в реакції алюмінію з водою, оскільки вони прискорюють гідроліз алюмінію, однак самі з водою не взаємодіють.

Слід також зазначити, що на одержаній дифрактограмі наявні широкі піки, які є доказом нанорозмірності (10-20 нм) кристалів продуктів гідролізу. Очевидно, при температурі 55 °С гідроліз протікає з високою швидкістю, в результаті чого утворюється багато кристалів продуктів малого розміру.

**ВИСНОВКИ.** Енергоакумуючі речовини на основі алюмінію, активованого евтектичним сплавом GaInSn та цинком, є перспективними для використання в генераторах водню гідролізного типу, які можуть застосовуватись для живлення воднем паливних комірок при кімнатній

температурі. Введення в сплав Al + 5 мас.% евтектики Ga-In-Sn добавки цинку (3 мас.%) приводить до значного зростання швидкості його гідролізу при невисоких температурах.

Ефективна константа швидкості гідролізу досліджених ЕАР значно зростає при підвищенні температури від 25 до 70 °С. Розраховане невисоке значення ефективної енергії активації процесу свідчить про дифузійний контроль швидкості гідролізу.

Основним компонентом продуктів гідролізу дослідженої ЕАР при температурі 55 °С є беміт. Крім нього до складу продуктів входять баєрит і в невеликих кількостях легуючі метали, які в реакцію гідролізу не вступають.

#### ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГИДРОЛИЗА АЛЮМИНИЯ, АКТИВИРОВАННОГО ЭВТЕКТИЧЕСКИМ СПЛАВОМ Ga-In-Sn И ЦИНКОМ

Ф.Д. Манилевич\*, Ю.К. Пирский, А.В. Кутсий, Б.И. Данильцев

*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина*

\*e-mail: [fedor@ionc.kar.net](mailto:fedor@ionc.kar.net)

Для повышения активности алюминия, легированного евтектическим сплавом Ga-In-Sn, в реакции гидролиза в качестве дополнительной добавки использовали цинк. Сравнительные волюмометрические определения водорода, который выделялся при гидролизе сплавов 95 мас.% Al + 5 мас.% евтектики Ga-In-Sn и 92 мас.% Al + 5 мас.% евтектики Ga-In-Sn + 3 мас.% Zn, показали, что введение

цинка в активированный алюминий привело к значительному ускорению выделения водорода из воды при невысоких температурах (25 и 40 °С). Эффективные константы скорости гидролиза сплава с добавкой цинка, рассчитанные с применением модифицированного уравнения Праута-Томпкинса, составляли 1.33, 1.75, 2.19 и 2.58 мин<sup>-1</sup> при температурах 25, 40, 55 и 70 °С соответственно. Эффективная энергия активации процесса, рассчитанная по температурной зависимости эффективной константы скорости, составила 12.6 кДж·моль<sup>-1</sup>, что свидетельствует о диффузионном контроле скорости гидролиза. Анализ рентгеновской дифрактограммы продуктов гидролиза сплава 92 мас.% Al + 5 мас.% евтектики Ga-In-Sn + 3 мас.% Zn при температуре 55 °С показал, что в их состав входят бемит, баєрит и в небольших количествах легирующие металлы.

К л ю ч е в ы е с л о в а: активированные алюминиевые сплавы, закономерности гидролиза, получения водорода.

#### REGULARITIES OF HYDROLYSIS OF ALUMINUM ACTIVATED BY Ga-In-Sn EUTECTIC ALLOY AND ZINC

F.D. Manilevich\*, Yu.K. Pirskey, A.V. Kutsyi, B.I. Danil'tsev

*V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine*

\*e-mail: [fedor@ionc.kar.net](mailto:fedor@ionc.kar.net)

Aluminum is a promising metal for creating energy-storing substances (ESS) on its basis for hydrogen evolution from water as a result of its activating aluminum and providing it with the ability to react with water, special attention is

paid to methods of alloying it with additions of low-melting metals and alloys, in particular, the eutectic alloy of gallium, indium and tin is perspective alloy for alloying aluminum and obtaining ESS, capable of releasing hydrogen from water without additional heating. The temperature at which stable interaction of aluminum activated by low-melting metals and alloys with water begins to be determined by the temperature at which alloying metals on the surface of aluminum crystallites become liquid. The melting point of the four-component  $\text{Ga}_{61}\text{In}_{25}\text{Sn}_{13}\text{Zn}_1$  eutectic is about 3 °C, what is about 8 °C lower than the melting point of the Ga-In-Sn eutectic. Therefore, in this work, aluminum was activated by the eutectic alloy of gallium, indium and tin, as well as zinc, and the regularities of the hydrolysis of the obtained EAPs were investigated. Comparative volumetric determinations of hydrogen, which was released during the hydrolysis of 95 wt.% Al + 5 wt.% Ga-In-Sn eutectic and 92 wt.% Al + 5 wt.% Ga-In-Sn eutectic + 3 wt.% Zn alloys, showed that the introduction of zinc into activated aluminum led to a significant acceleration of hydrogen evolution from water at low temperatures (25 and 40 °C). The effective rate constants of hydrolysis of the zinc-doped alloy, calculated using the modified Prout-Tompkins equation, were 1.33, 1.75, 2.19, and 2.58  $\text{min}^{-1}$  at temperatures of 25, 40, 55, and 70 °C, respectively. The effective activation energy of the process, calculated from the temperature dependence of the effective rate constant, was 12.6  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , which indicates diffuse control of the hydrolysis rate. An analysis of the X-ray diffraction pattern of the products of the hydrolysis of 92 wt.% Al + 5 wt.% Ga-In-Sn eutectic + 3 wt.% Zn alloy at the temperature of 55 °C showed that they contain boehmite, baerite and small amounts of alloying metals.

**Key words:** activated aluminum alloys, regularities of hydrolysis, hydrogen production.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Козин Л.Ф., Волков С.В. Современная энергетика и экология: проблемы и перспективы. -Киев: Наук. думка, 2006.
2. Goltsov V.A., Veziroglu T.N., Goltsova L.F. Hydrogen civilization of the future – A new conception of the IAHN // Int. J. Hydrogen Energy. -2006. -**31**, No 2. -P. 153–159.
3. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В. Водородная энергетика: прошлое, настоящее, виды на будущее // Рос. хим. журн. -2006. -**50**, № 6. -С. 5–18.
4. Winter C.-J. Hydrogen energy – Abundant, efficient, clean: A debate over the energy-system-of-change // Int. J. Hydrogen Energy. -1998. -**34**, No 14. -P. S1–S52.
5. Коровин Н. В. Топливные элементы и электрохимические энергоустановки. – М.: Изд-во МЭИ, 2005
6. O'Hayre R., Cha Suk-Won, Colella W., Prinz F.B. Fuel Cell Fundamentals, 3rd Edition. -Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2016.
7. Варшавский И.Л. Энергоаккумулирующие вещества и их использование. -Киев: Наук. думка, 1980.
8. Назаров Р.С., Куц С.Д., Кравченко О.В. и др. Водород-генерирующие материалы для источников водорода гидролизного типа // Альтернат. энергетика и экология -2010. -№ 6(86). -С. 26–32.
9. Soler L., Macanás J., Muñoz M., Casado J. Aluminum and aluminum alloys as sources of hydrogen for fuel cell applications // J. Power Sources. -2007. -**169**, No 1. -P. 144–149.
10. Shkolnikov E.I., Zhuk A.Z., Vlaskin M.S. Aluminum as energy carrier: Feasibility analysis and current technologies overview

- // *Renew. Sustain. Energy Reviews.* -2011. - **15**, No 9. -P. 4611–4623.
11. *Xiani Huang, Tong Gao, Xiaole Pan, et al.* A review: Feasibility of hydrogen generation from the reaction between aluminum and water for fuel cell applications // *J. Power Sources.* -2013. -**229**. -P. 133–140.
  12. *Справочник по электрохимии /* Под. ред. А.М. Сухотина. -Л.: Химия, 1981
  13. *Parmuzina A. V., Kravchenko O. V.* Activation of aluminum metal to evolve hydrogen from water // *Int. J. Hydrogen Energy.* -2008. -**33**, No 12. -P. 3073–3076.
  14. *Ambaryan G.N., Vlaskin M.S., Dudoladov A.O., et al.* Hydrogen generation by oxidation of coarse aluminum in low content alkali aqueous solution under intensive mixing // *Int. J. Hydrogen Energy.* -2016. -**41**, No 39. -P. 17216–17224.
  15. *Rosenband V., Gany A.* Application of activated aluminum powder for generation of hydrogen from water // *Int. J. Hydrogen Energy.* -2010. -**35**, No 20. -P. 10898–10904.
  16. *Ziebarth J.T., Woodall J.M., Kramer R.A., Choi G.* Liquid phase-enabled reaction of Al-Ga and Al-Ga-In-Sn alloys with water // *Int. J. Hydrogen Energy.* -2011. -**36**, No 9. -P. 5271–5279.
  17. *Hu S., Zhao X., Liu J.* Liquid metal activated aluminum-water reaction for direct hydrogen generation at room temperature // *Renew. Sustain. Energy Reviews.* -2018. -**92**. -P. 17–37.
  18. *Ilyukhina A.V., Ilyukhin A.S., Shkolnikov E.I.* Hydrogen generation from water by means of activated aluminum // *Int. J. Hydrogen Energy.* -2012. -**37**, No 21. -P. 16382–16387.
  19. *Babak A., Korosh M.* A novel method for generating hydrogen by hydrolysis of highly activated aluminum nanoparticles in pure water // *Int. J. Hydrogen Energy.* -2009. -**34**, No 19. -P. 7934–7938.
  20. *Korosh M., Babak A.* Enhancement of hydrogen generation in reaction of aluminum with water // *Int. J. Hydrogen Energy.* -2010. -**35**, No 11. -P. 5227–5232.
  21. *Kravchenko O.V., Semenenko K.N., Bulychev B.M., Kalmykov K.B.* Activation of aluminum metal and its reaction with water // *J. Alloys & Compounds.* -2005. -**397**, No 1-2. -P. 5227–5232.
  22. *Wang W., Chen D.M., Yang K.* Investigation on microstructure and hydrogen generation performance of Al-rich alloys // *Int. J. Hydrogen Energy.* -2010. -**35**, No 21. -P. 12011–12019.
  23. *He T., Wang W., Chen W. et al.* Reactivity of Al-rich Alloys with Water Promoted by Liquid Al Grain Boundary Phases // *J. Mat. Sci. & Techn.* -2017. -**33**, No 4. -P. 397–403.
  24. *Ying C., Bei L., Huihu W., Shijie D.* Effects of Preparation Parameters and Alloy Elements on the Hydrogen Generation Performance of Aluminum Alloy – 0 °C Pure Water Reaction // *Rare Metal Materials and Engineering.* -2017. -**46**, No 9. -P. 2428–2432.
  25. *He T.T., Wang W., Chen W., et al.* Influence of In and Sn compositions on the reactivity of Al-Ga-In-Sn alloys with water // *Int. J. Hydrogen Energy.* -2017. -**42**, No 9. -P. 5627–5637.
  26. *Wang W., Zhao X.M., Chen D.M., Yang K.* Insight into the reactivity of Al-Ga-In-Sn alloy with water // *Int. J. Hydrogen Energy.* -2012. -**37**, No 3. -P. 2187–2194.
  27. *Wang W., Chen W., Zhao X.M., et al.* Effect

- of composition on the reactivity of Al-rich alloys with water // *Int. J. Hydrogen Energy*. -2012. -**37**, No 24. P. 18672–18678.
28. Wang C.C., Chou Y.C., Yen C.Y. Hydrogen Generation from Aluminum and Aluminum Alloys Powder // *Procedia Engineering*. -2012. -**36**. -P. 105–113.
29. Wang H.Z., Leung D.Y.C., Leung M.K.H., Ni M. A review on hydrogen production using aluminum and aluminum alloys // *Renew. Sustain. Energy Reviews*. -2009. -**13**, No 4. -P.845–853.
30. Fan M.Q., Xu F., Sun L.X. Studies on hydrogen generation characteristics of hydrolysis of the ball milling Al-based materials in pure water // *Int. J. Hydrogen Energy*. -2007. -**32**, No 14. -P. 2809–2815.
31. Manilevich F.D., Pirskyu Yu.K., Danil'tsev B.I., et al. Studies of hydrolysis of aluminum activated by additions of Ga-In-Sn eutectic alloy, bismuth or antimony // *Physicochem. Mechanics of Materials*. 2019. -**55**, No 4. -P. 69–80.
32. Манілевич Ф.Д., Козін Л.Х., Данильцев Б.І. та ін. Закономірності гідролізу алюмінію, активованого евтектичним сплавом галію, індію та олова // *Укр. хим. журн.* -2017. -**83**, № 7. -С. 51–59.
33. Evans D.S., Prince A. Thermal analysis of Ga-In-Sn system // *Metal Science*. -1978. -**12**, No 9. -P. 411–414.
34. Plevachuk Yu., Sklyarchuk V., Eckert Sv., et al. Thermophysical Properties of the Liquid Ga-In-Sn Eutectic Alloy // *J. Chem. Eng. Data*. -2014. -**59**, No 3. -P. 757–763.
35. Гринь Ю.Н., Гладышевский Р.Е. Галлиды. -М.: Металлургия, 1989.
36. Горюнов Ю.В., Перцов Н.В., Сумм Б.Д. Эффект Ребиндера. -М.: Наука, 1966.
37. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. -М.: Мир, 1972.
38. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. -М.: Химия, 1974.
39. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. -М.: Мир, 1976.
40. Brown M.E. The Prout-Tompkins rate equation in solid-state kinetics // *Thermochim. Acta*. -1997. -**300**, No 1-2. -P. 93–106.
41. Козин Л.Ф., Сахаренко В.А., Бударина А.Н. Кинетика и механизм взаимодействия активированного алюминия с водой // *Укр. хим. журн.* -1984. -**50**, № 2. -С. 161–169.
42. Козин Л.Ф., Бударина А.К., Сахаренко В.А. Изучение кинетики взаимодействия алюминия с водой рН-метрическим методом // *Журн. прикл. химии*. -1991. -**64**, № 7. -С. 1429–1435.

#### REFERENCES

1. Kozin L.F., Volkov S.V. Modern Energy and Ecology: Problems and Prospects. (Kyiv: Naukova Dumka, 2006). [in Russian].
2. Goltsov V.A., Veziroglu T.N., Goltsova L.F. Hydrogen civilization of the future – A new conception of the IAHF. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2006. **31** (2): 153.
3. Tarasov B.P., Lototsky M.V. Hydrogen energy: past, present, future views. *Rus. Chem. J.* 2006. **50** (6): 5. [in Russian].
4. Winter C.-J. Hydrogen energy – Abundant, efficient, clean: A debate over the energy-system-of-change. *Int. J. Hydrogen Energy*. 1998. **34** (14): S1.
5. Korovin N.V. Fuel cells and electrochemical power plants. (Moscow: Publishing House MEI, 2005). [in Russian].
6. O'Hayre R., Cha Suk-Won, Colella

- W., Prinz F.B. Fuel Cell Fundamentals, 3rd Ed. (Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2016).
7. Varshavskiy I.L, Energy-storing substances. (Kiev: Naukova dumka, 1980). [in Russian].
  8. Nazarov R.S., Kusch S.D., Kravchenko O.V, et al Hydrogen-generating materials for hydrogen sources of hydrolysis type. *Alternat. energetics and ecology*. 2010. 6(86): 26. [in Russian].
  9. Soler L., Macanás J., Muñoz M., Casado J. Aluminum and aluminum alloys as sources of hydrogen for fuel cell applications. *J. Power Sources*. 2007. **169** (1): 144.
  10. Shkolnikov E.I., Zhuk A.Z., Vlaskin M.S. Aluminum as energy carrier: Feasibility analysis and current technologies overview. *Renew. Sustain. Energy Reviews*. 2011. **15** (9): 4611.
  11. Xiani Huang, Tong Gao, Xiaole Pan, et al. A review: Feasibility of hydrogen generation from the reaction between aluminum and water for fuel cell applications. *J. Power Sources*. 2013. **229**: 133.
  12. Electrochemistry Handbook. Ed. A.M. Suchotin. (Leningrad: Khimiya, 1981). [in Russian].
  13. Parmuzina A. V., Kravchenko O. V. Activation of aluminum metal to evolve hydrogen from water. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2008. **33** (12): 3073.
  14. Ambaryan G.N., Vlaskin M.S., Dudoladov A.O., et al. Hydrogen generation by oxidation of coarse aluminum in low content alkali aqueous solution under intensive mixing. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. **41** (39): 17216.
  15. Rosenband V., Gany A. Application of activated aluminum powder for generation of hydrogen from water. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2010. **35** (20): 10898.
  16. Ziebarth J.T., Woodall J.M., Kramer R.A., Choi G. Liquid phase-enabled reaction of Al-Ga and Al-Ga-In-Sn alloys with water. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2011. **36** (9): 5271.
  17. Hu S., Zhao X., Liu J. Liquid metal activated aluminum-water reaction for direct hydrogen generation at room temperature. *Renew. Sustain. Energy Reviews*. 2018. **92**: 17.
  18. Ilyukhina A.V., Ilyukhin A.S., Shkolnikov E.I. Hydrogen generation from water by means of activated aluminum. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. **37** (21): 16382.
  19. Babak A., Korosh M. A novel method for generating hydrogen by hydrolysis of highly activated aluminum nanoparticles in pure water. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2009. **34** (19): 7934.
  20. Korosh M., Babak A. Enhancement of hydrogen generation in reaction of aluminum with water. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2010. **35** (11): 5227.
  21. Kravchenko O.V., Semenenko K.N., Bulychev B.M., Kalmykov K.B. Activation of aluminum metal and its reaction with water. *J. Alloys & Compounds*. 2005. **397** (1-2): 5227.
  22. Wang W., Chen D.M., Yang K. Investigation on microstructure and hydrogen generation performance of Al-rich alloys. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2010. **35** (21): 12011.
  23. He T., Wang W., Chen W., et al. Reactivity of Al-rich Alloys with Water Promoted by Liquid Al Grain Boundary Phases. *J. Mat. Sci. & Techn.* 2017. **33** (4): 397.
  24. Ying C., Bei L., Huihu W., Shijie D. Effects of Preparation Parameters and Alloy Ele-

- ments on the Hydrogen Generation Performance of Aluminum Alloy – 0 °C Pure Water Reaction. *Rare Metal Materials and Engineering*. 2017. **46** (9): 2428.
25. He T.T., Wang W., Chen W., et al. Influence of In and Sn compositions on the reactivity of Al-Ga-In-Sn alloys with water. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017. **42** (9): 5627.
26. Wang W., Zhao X.M., Chen D.M., Yang K. Insight into the reactivity of Al-Ga-In-Sn alloy with water. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. **37** (3): 2187.
27. Wang W., Chen W., Zhao X.M., et al. Effect of composition on the reactivity of Al-rich alloys with water. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. **37** (24): 18672.
28. Wang C.C., Chou Y.C., Yen C.Y. Hydrogen Generation from Aluminum and Aluminum Alloys Powder. *Procedia Engineering*. 2012. **36**: 105.
29. Wang H.Z., Leung D.Y.C., Leung M.K.H., Ni M. A review on hydrogen production using aluminum and aluminum alloys. *Renew. Sustain. Energy Reviews*. 2009. **13** (4): 845.
30. Fan M.Q., Xu F., Sun L.X. Studies on hydrogen generation characteristics of hydrolysis of the ball milling Al-based materials in pure water. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2007. **32** (14): 2809.
31. Manilevich F.D., Pirskey Yu.K., Danil'tsev B.I., et al. Studies of hydrolysis of aluminum activated by additions of Ga-In-Sn eutectic alloy, bismuth or antimony. *Physicochem. Mechanics of Materials*. 2019. **55** (4): 69.
32. Manilevich F.D., Kozin L.F., Danil'tsev B.I., et al. Regularities of hydrolysis of aluminum activated by eutectic alloy of gallium, indium and tin. *Ukr. Chemistry J.* 2017. **83** (7): 51. [in Ukrainian].
33. Evans D.S., Prince A. Thermal analysis of Ga-In-Sn system. *Metal Science*. 1978. **12** (9): 411.
34. Plevachuk Yu., Sklyarchuk V., Eckert Sv., et al. Thermophysical Properties of the Liquid Ga-In-Sn Eutectic Alloy. *J. Chem. Eng. Data*. 2014. **59** (3): 757.
35. Grin Yu.N., Gladyshevskiy R.E. Gallides. (Moscow: Metallurgia, 1989). [in Russian].
36. Goryunov Yu.V., Pertsov N.V., Summ B.D. Rehbinder effect. (Moscow: Nauka, 1966). [in Russian].
37. Delmon B. Kinetics of heterogeneous reactions. (Moscow: Mir, 1972). [in Russian].
38. Rozovskiy A.Ya. Kinetics of topochemical reactions. (Moscow: Chimiya, 1974). [in Russian].
39. Barre P. Kinetics of heterogeneous processes. (Moscow: Mir, 1976). [in Russian].
40. Brown M.E. The Prout-Tompkins rate equation in solid-state kinetics. *Thermochim. Acta*. 1997. **300** (1-2): 93.
41. Kozin L.F., Sacharenko V.A., Budarina A.N. Kinetics and mechanism of interaction of activated aluminum with water. *Ukr. Chemistry J.* 1984. **50** (2): 161. [in Russian].
42. Kozin L.F., Budarina A.N., Sacharenko V.A. Study of interaction kinetics of aluminum with water by pH-metric method. *J. Appl. Chemistry*. 1991. **64** (7): 1429. [in Russian].

Надійшла 02.03.2020