

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ, СОДЕРЖАЩИХ ВИСМУТ, ДЛЯ ГЕНЕРИРОВАНИЯ ВОДОРОДА

¹Белорусский государственный университет.

²Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники.
Минск, Республика Беларусь. shepelevich@bsu.by

Высокоскоростным затвердеванием получены фольги сплавов Al – 0,25 и 0,5 ат. % Вi. Алюминиевая матрица содержит дисперсные частицы висмута средним диаметром менее 200 нм, удельная поверхность межфазных границ составляет $0,4 \text{ мкм}^{-1}$. Фольги при нахождении в атмосфере, содержащей водяные пары, и в воде испытывают превращение с образованием водорода и оксида алюминия, имеющего кристаллическую и аморфную структуру соответственно.

Ограниченность запасов органического топлива и экологические проблемы, связанные с его использованием, вызывают поиск и освоение альтернативных источников энергии. Одним из них является водород, как высокоэффективный и экологически чистый энергоноситель. При этом наиболее привлекательной является возможность получения водорода из воды, запасы которой на Земле огромны. Известно несколько способов извлечения водорода из воды. Например, получение водорода расщеплением воды с помощью фотокатализаторов [1,2]. Известен другой экономически выгодный способ получения водорода из воды [3,4], состоящий в использовании взаимодействия алюминия с водой. Очистить алюминий от тонкой защитной пленки оксида удается введением добавок из галлия, индия и олова. Введенные дисперсные добавки способствуют образованию оксида алюминия, но не принимают участия в реакции и могут быть использованы многократно без потерь. Получение дисперсных добавок легкоплавких металлов в алюминии возможно использованием высокоскоростной кристаллизации, при которой скорость охлаждения жидкой фазы превышает 10^5 К/с . В связи с этим целью данной работы является изучение возможности использования быстрозатвердевших сплавов Al – 0,25 и 0,5 ат. % Вi, содержащих дисперсные выделения висмута, для генерирования водорода из воды.

Сплавы системы алюминий-висмут были изготовлены сплавлением компонентов в кварцевой ампуле. Небольшой кусок поликристалла $\approx 0,2 \text{ г}$ расплавлялся и инжестировался на внутреннюю полированную поверхность быстровращающегося медного цилиндра. Капля расплава растекалась по поверхности фольги и затвердевала в виде фольги толщиной несколько десятков микрон [5]. Рентгеноструктурные исследования проведены на дифрактометре ДРОН-3. Исследование структуры внешней поверхности фольг и их поперечного сечения осуществлялось с помощью растрового электронного микроскопа LEO 1455 VP. Рентгеноспектральный микроанализ проводился с использованием энергодисперсного SiLi-полупроводникового детектора. Расчет параметров микроструктуры осуществлялся методом случайных секущих.

Изображение микроструктуры поперечного сечения быстрозатвердевшей фольги сплава Al – 0,5 ат. % Вi представлено на рис. 1. Наблюдаются белые шарообразные выделения на темном фоне. С помощью рентгеноспектрального микроанализа установлено, что темные области соответствуют алюминию, а светлые – висмуту.

Распределение частиц висмута в фольге неоднородно. Наблюдается зависимость параметров микроструктуры сплава Al – 0,25 ат. % Вi от расстояния от поверхности *A* фольги, прилегающей к кристаллизатору, до ее противоположной поверхности *B*. Графики зависимости среднего диаметра \bar{d} частиц висмута и удельной межфазной границы *S* алюминий-висмут представлены на рис. 2. По мере перемещения фронта кристаллизации от поверхности *A* к поверхности *B* \bar{d} монотонно увеличивается, а *S* сначала увеличивается, а затем уменьшается. Слой жидкости, прилегающий к поверхности *A*, охлаждается со скоростью $\approx 10^6 \text{ К/с}$, что

приводит к переохлаждению на 200 – 250 К [5], приводящему к захвату висмута алюминием при затвердевании этого слоя сплава. Затвердевание сопровождается выделением теплоты, что приводит к уменьшению переохлаждения оставшегося расплава и уменьшению скорости образованию зародышей висмута, обуславливая увеличение их диаметра по мере перемещения фронта кристаллизации. Поэтому при перемещении фронта кристаллизации число выделений висмута и удельная поверхность межфазных границ сначала увеличиваются, а затем уменьшаются.

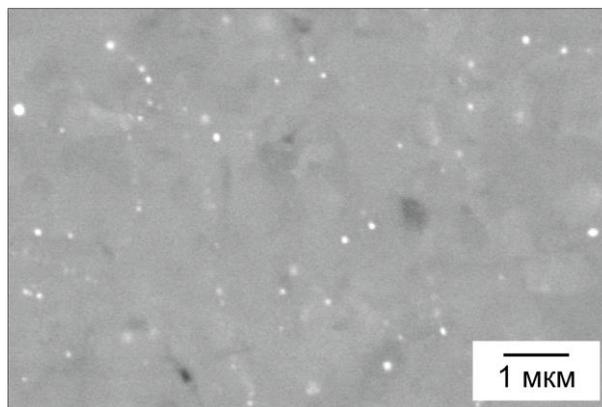


Рисунок 1 – Микроструктура поперечного сечения фольги быстрозатвердевшего сплава Al – 0,5 ат. % Вi

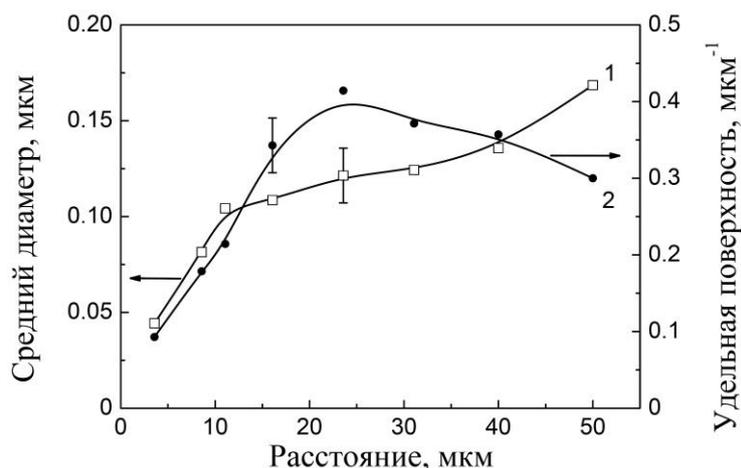


Рисунок 2 – Зависимость среднего диаметра частиц висмута (1) и удельной поверхности межфазной границы (2) быстрозатвердевшего сплава Al – 0,25 ат. % Вi от расстояния до поверхности фольги

Выдержка фольги толщиной ≈ 50 мкм сплава Al – 0,5 ат. % Вi на воздухе (температура 20°C, влажность 40 %) в течение 5 ч приводит к превращению ее в порошок черного цвета. Рентгеноструктурный анализ показал, что порошок имеет кристаллическую структуру. На дифрактограмме наблюдаются дифракционные отражения (рис. 3), которые соответствуют соединениям $Al_2O_3 \cdot 5(H_2O)$ и $AlO(OH)$. Образование оксида алюминия происходит в результате реакции $2Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2$, при которой выделяется водород. Дисперсные частицы висмута быстрозатвердевшей фольги выполняют роль катализатора в протекающей реакции. Следует отметить, что это происходит при наличии дисперсных частиц висмута. Массивные образцы, содержащих крупные выделения висмута, не превращаются в порошок в течение 10 лет.

Рассмотрено также поведение быстрозатвердевшей фольги сплава Al – 0,5 ат. % Вi в воде, налитой в ампулу. Фольга, помещенная в воду при температуре 20°C, в течение времени 2 ч исчезает, вызывая выделение всплывающих пузырьков. При испарении воды из ампулы образуется сначала желеподобное вещество, а при дальнейшем испарении – белый порошок. Установлено с помощью рентгеноструктурного анализа (рис. 3), что полученный по-

рошок оксида алюминия имеет аморфную структуру. Просеивание порошка позволило выделить висмут в виде хрупких проволочек длиной до 15 мм с неоднородным поперечным сечением и толщиной до 2 мм.

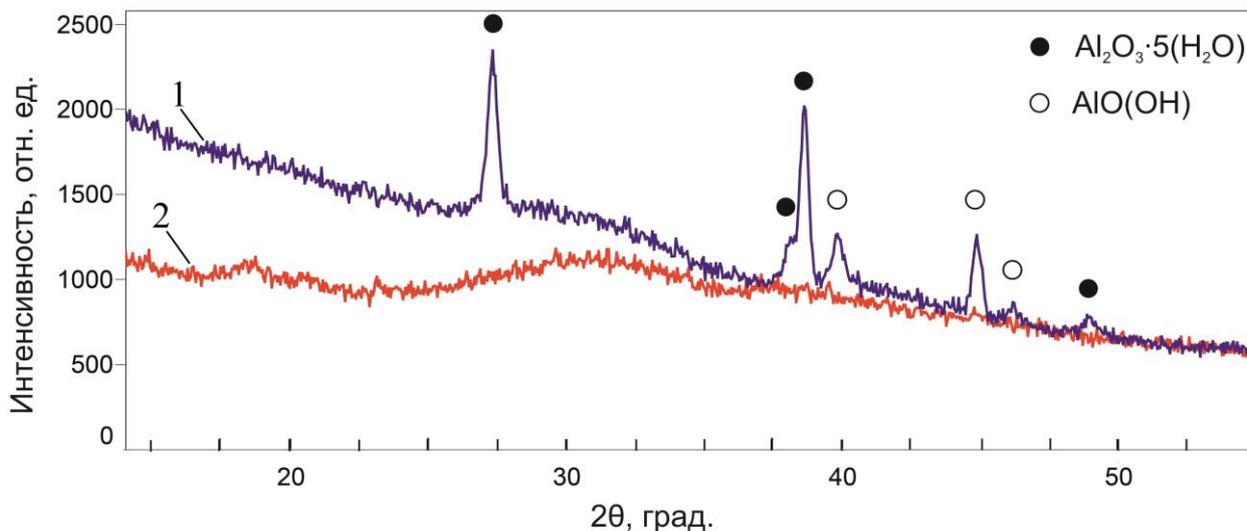


Рисунок 3 – Дифрактограммы черного (1) и белого (2) порошков после превращения фольги быстрозатвердевшего сплава Al – 0,5 ат. % Bi

Таким образом, методом высокоскоростного затвердевания получены фольги сплавов Al – 0,25 и 0,5 ат. % Bi, имеющие дисперсные частицы висмута со средним диаметром менее 0,2 мкм. Фольги при нахождении в атмосфере, содержащей водяные пары, и в воде испытывают превращение с образованием водорода и оксида алюминия, имеющего кристаллическую и аморфную структуру соответственно.

Список литературы

1. Zou, Z. Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst / Z. Zou, J.H. Sayama, K.H. Arakawa // Nature. – 2001. – V. 414. – P. 625-627.
2. Sakai, J. New-compounds based on pyrodore structure: $R_2Nb_2O_7$ (R=DY, Yb) / J. Sakai, Y. Jance, R. Higashinaka, H. Fukawa, S. Nakatsuji, Y. Maeno // J. Physical Society of Japan. – 2004. – V. 73, № 10. – P. 2829-2833.
3. Jerry W. M., Ziebarth J. T., Allen C. R. Power generation from solid aluminium. Patent US 200080063597.
4. Мунтян, С. П. Алюминиевый сплав для генерирования водорода из воды / С.П. Мунтян, Г.Ф. Володина, Д.З. Грабко, В.Ф. Житарь // Электронная обработка материалов. – 2009. – № 4. – С. 108-112.
5. Сивцова П. А. Быстрозатвердевшие сплавы алюминия с переходными металлами / П.А. Сивцова, В.Г. Шепелевич. – Минск: РИВШ, 2013. – 176 с.