

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ
НАУК УКРАЇНИ

NATIONAL ACADEMY
OF SCIENCES OF UKRAINE

NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF UKRAINE

FUNDAMENTAL PROBLEMS OF
HYDROGEN ENERGETICS

Edited by

V.D. Pokhodenko, V.V. Skorokhod, Yu.M. Solonin

Kyiv 2010

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

ФУНДАМЕНТАЛЬНІ ПРОБЛЕМИ
ВОДНЕВОЇ ЕНЕРГЕТИКИ

Під редакцією

В.Д. Походенка, В.В. Скорохода, Ю.М. Солоніна

Київ 2010

УДК 620.93+620.22

В монографії наведені основні результати наукових досліджень, виконаних в провідних інститутах Національної академії наук України, в рамках академічної програми «Фундаментальні проблеми водневої енергетики». Згідно із структурою програми результати розподілені на три основних групи, а саме: отримання водню, зберігання водню, використання водню. Наведені дані свідчать про значні результати, одержані українськими ученими в галузі створення нетрадиційних методів отримання енергії. Викладені дані про нові технологічні процеси та перспективні матеріали у згаданій області.

Для наукових працівників, аспірантів і студентів, які спеціалізуються в дослідженнях та реалізації процесів водневої енергетики.

The main results of investigations to be carried out in the leading Institutes of the national Academy of Sciences of Ukraine in the frameworks of academician program “Fundamental Problems of Hydrogen Energetics”. In accordance with program structure the results had been divided into the following three main groups: hydrogen production, hydrogen storage and hydrogen utilization. The materials to be presented in this book are the evidence of considerable results of Ukrainian scientists in the field of creation of nontraditional methods of energy production. The results concerning new technological processes and perspective materials in this scientific area are presented in this monograph.

For scientists, postgraduates and students interested in investigation and realization of hydrogen energetics processes.

Вступ

Вичерпання викопних палив, енергетичні та екологічні проблеми, які суттєво загострились в останнє десятиріччя, є причиною інтенсивних пошуків нових технологій використання відновлюваних джерел енергії, таких як сонячна, геотермальна, вітрова та інші, а також екологічно толерантних енергоносіїв. У вирішенні зазначених проблем водень займає особливе місце, як з точки зору високої питомої енергоємності так і з точки зору відсутності забруднення навколишнього середовища при його використанні. Водень може бути отриманий із води і при його спалюванні утворюється лише вода. Саме ці унікальні властивості водню лежать в основі так званої водневої енергетики, яка розглядається як найбільш реальна альтернатива сучасній енергетиці, що значною мірою базується на спалюванні вуглеводнів.

Для покращення ситуації в енергетичній галузі розвинені країни все більше уваги приділяють розвитку технологій використання відновлюваних та нетрадиційних джерел енергії, таких як вітроенергетика, сонячна енергія, енергія різноманітних біологічних відходів, геотермальна енергія, вторинні відходи теплової енергії та інші. В Європі частка цих видів енергоресурсів в загальному споживанні первинних енергоносіїв складає вже досить вагому цифру, а саме 10%. В Україні це лише 1-2%, хоча в нашій країні достатньо усіх зазначених вище нетрадиційних енергоресурсів.

Вважається, що воднева енергетика не тільки сприятиме залученню цих нових нетрадиційних енергоресурсів, а й допоможе покращити якісну структуру споживання традиційних викопних палив, збільшивши частку електричної енергії як кінцевого продукту всього енергетичного ланцюга. Водень можна отримувати із природного газу, із використанням вугілля, практично всіх поновлюваних та нетрадиційних видів енергоресурсів. Водень є зручним у споживанні, легко зберігається та транспортується. Розвиток сучасної технології паливних комірок (ПК) дозволяє з недосяжною для теплових машин ефективністю з коефіцієнтом корисної дії до 60% перетворювати водень на електрику, практично не забруднюючи довкілля.

Аналіз тенденцій розвитку паливно-енергетичної галузі індустріально розвинутих країн показує, що радикальним засобом вирішення енергетичних і екологічних проблем є розширення областей застосування водню в якості універсального енергоносія і технологічної сировини. Такий підхід лежить в основі стратегічної концепції водневої енергетики і технології, що реалізується в межах ряду міжнародних і національних програм Японії, США, Канади, Німеччини, Ісландії та ін.

Більшість фахівців вважає, що для вирішення проблем розвитку водневої економіки, що базується на повномасштабному використанні водневих технологій,

потрібні принципово нові, навіть революційні, рішення в усіх трьох напрямках водневої енергетики: отриманні, зберіганні і використанні водню.

Рівень наукових, технологічних і економічних задач, що стоять перед фахівцями стосовно трьох зазначених напрямків, можна проілюструвати цифрами, задекларованими щодо водневої економіки: знизити ціну одного кілограма водню, виробленого із природного газу, до \$1,5, із біомаси - до \$2,6, прямим фотоелектричним розщепленням води - до \$5; розробити системи зберігання водню на транспортних засобах з ємністю 9% вагових H₂; знизити вартість ПК з полімерною мембраною для автомобіля до 30доларів /кВт.

Зрозуміло, що досягнення зазначених цілей можливе лише при інтенсивному подальшому розвитку фундаментальних досліджень в усіх суміжних галузях знань, таких як каталіз, взаємодія водню з твердими тілами, зокрема з нано- та новими вуглецевими матеріалами, фізико-хімія поверхні, нові металогідридні матеріали, електродні матеріали та мембрани, безпека та проблеми оточуючого середовища. Без отримання принципово нових результатів у цих напрямках стає неможливим досягнення зазначених цілей, а, таким чином, і широке впровадження та комерціалізація водневої енергетики.

Саме з метою вирішення цих питань та залучення до досліджень широкого наукового загалу в останнє десятиріччя було створено низку міжнародних та національних програм з водневої енергетики. В першу чергу це водневі ініціативи Міжнародного агентства енергії (МАЕ) (IEA), яке підтримує понад 40 відповідних міжнародних програм. Сприяють розвитку водневої енергетики такі міжнародні організації, як Міжнародна організація співробітництва і розвитку (OECD), Міжнародне партнерство заради водневої енергетики (IPHE), Світова енергетична мережа (WE-NET) та ін.

Європейський Союз також опікується проблемами водневої енергетики. В 2003 році Європейська Комісія створила так звану „Технологічну платформу для водню та паливних комірок”, яка почала працювати в січні 2004 року. Низка проектів, присвячених водню, фінансувалася ЄС під егідою 6-тої та 7-мої Рамочних угод.

Більшість індустріально розвинутих країн, а також Росія, мають свої національні програми з водневої енергетики.

Поряд з розвитком фундаментальних досліджень в галузі водневої енергетики в розвинутих країнах реалізується низка так званих демонстраційних проектів, які мають на меті продемонструвати спільноті можливості та переваги водневої енергетики та підготувати її широке впровадження у майбутньому.

В Україні дослідження, присвячені розвитку водневих технологій та водневої енергетики, проводяться починаючи з середини 70-х років минулого століття. Активно працювали в цьому напрямку такі інститути НАН України: Інститут проблем машинобудування ім. А.М. Підгорного, Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича, Фізико-механічний інститут ім. Г.В.Карпенка, Інститут газу, Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського, Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського, Інститут хімії високомолекулярних сполук.

В Україні в 2006 році започатковано Цільову комплексну програму наукових досліджень НАН України «Фундаментальні проблеми водневої енергетики», в якій приймає участь більшість зазначених вище установ, представлених відомими вченими в галузі водневої енергетики та водневого матеріалознавства. В даній монографії зібрані результати, отримані, головним чином, при виконанні цієї програми.

Походенко В.Д.,
Скороход В.В.,
Солонін Ю.М.

РОЗДІЛ I
ОТРИМАННЯ ВОДНЮ

**1.1. ОТРИМАННЯ ВОДНЮ З ВИКОРИСТАННЯМ
ЕНЕРГОАКУМУЛЮЮЧИХ РЕЧОВИН**

Запаси вуглеводнів, використовуваних у якості палив і хімічних реагентів на нашій планеті кінцеві. Встановлено, що запаси нафти, природного газу й кам'яного вугілля розподілені в країнах світу нерівномірно. Розрахунковий інтегральний час вичерпання вуглеводнів залежить як від природних їхніх запасів, так і річних об'ємів їх споживання [1]. Для прикладів розрахунковий інтегральний час (τ) витрати нафти з урахуванням встановлених запасів нафти (ψ) і річного видобутку (q) у країнах світу складе: США $\psi = 3460.6$ млн·м³, $q = 337.9$ млн·м³, $\tau = 10.2$ років; Китай: $\psi = 3816.0$ млн·м³, $q = 188.9$ млн·м³, $\tau = 20.2$; Україна: $\psi = 62.8$ млн·м³, $q = 2.8$ млн·м³, $\tau = 22.4$ року; Росія: $\psi = 7723.1$ млн·м³, $q = 459-470$ млн·м³, $\tau = 16-17$ років; Казахстан: $\psi = 861.3$ млн·м³, $q = 23.7$ млн·м³, $\tau = 36.3$; Саудівська Аравія: $\psi = 41212.8$ млн·м³, $q = 468.0$ млн·м³, $\tau = 88.1$; Об'єднані Арабські Емірати: $\psi = 1550.2$ млн·м³, $q = 468.0$ млн·м³, $\tau = 120.3$ років.

Встановлено також, що світових запасів другого вуглеводневого енергоносія – природного газу вистачить при сучасних об'ємах його видобутку на 70-100 років [1]. Світові запаси третього вуглеводневого енергоносія – кам'яного вугілля: до глибини залягання 1800 м становлять 11723.06 млрд. т [1]. У Росії відкриті запаси вугілля становлять 6017.0 млрд. т, у США 3600 млрд. т, у Китаї – 1033.4 млрд. т, в Україні 146 млрд. т запасів кам'яного вугілля, у Росії, США, Китаї й в Україні при існуючих об'ємах видобутку й споживанні вугілля вистачить відповідно на 2000; 1000, 779 і 208 років.

У роботі було [1] показано, що замінити вуглеводневі енергоносії може водень. Основною сполукою на Землі, у яку входить водень, є вода (1.4·10¹⁸ т). Вода екологічно чистий продукт окиснення водню й найбільш доступне джерело водню. Відомо 10 методів одержання водню. Найпоширенішими методами одержання водню є: метод парофазної конверсії метану (природного газу) і термічний метод розкладання

Отримання водню

вуглеводнів [2]. Досить перспективні замкнені термохімічні цикли виробництва водню, парофазної методи конверсії водню з кам'яного й бурого вугілля і торфу, а також метод підземної газифікації вугілля з одержанням водню [2].

Більш перспективні для майбутнього методи одержання водню з води з використанням неорганічних відновників – електронегативних металів (Al, Mg, Ca, Sr, B, Ga, In, Zn, Cd, Li, Na, K і ін.) і їхніх сплавів з добавкою металів-активаторів (МА) (Al-Ga, Al-Ga-In, Al-Mg+Mei* (МА), Al-Mg-Zn+Mei* і ін, де Me* –метал-активатор) для збільшення їх реакційної здатності, використовуючи спеціальні приймання [1-6].

Такі реакційно-активні до води сплави названі енергоаккумуляуючими речовинами (ЕАР) [1, 2, 7]. Вони зручні в обігу, тому що дозволяють за допомогою спеціальних обладнань – реакторів мобільно за допомогою ЕАР з води можна одержувати будь-які задані кількості водню. Тому ЕАР є ефективними акумуляторами водню й у майбутньому зможуть замінити природний газ. Найбільше поширення одержують у якості ЕАР-активовані алюміній і магній, які можна використовувати в якості робочих тіл у водневих технологіях. Особливо перспективний метод ЕАР для країн бідних на вуглеводні (нафта, природний газ): країни ЕАС (Німеччина, Франція, Болгарія, Польща, Бельгія, Швейцарія, Італія й ін), Бразилія, Китай, Індія, Японія, Південна й Північна Корея й багато інші, включаючи Білорусію та Україну.

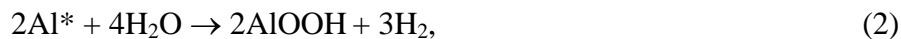
Бінарні енергоаккумуляуючі речовини

Алюміній і його сплави знаходять усе більше застосування для одержання водню з води [1-5]. Для надання реакційної здатності алюмінію до води його активують шляхом введення добавок металів, які утворюють із алюмінієм системи розшарування, обмежені тверді розчини або евтектики [1,2,6,7]. Метали-добавки по своєму фізико-хімічному впливу на реакційну здатність алюмінію до води розділяють на два типи [1,2,6-8]: хімічного типу (галій, літій, магній, рідкісноземельні метали) і структурного типу (індій, талій, олово, свинець, кадмій, цинк, ртуть феросиліцій і ін.) [1,2].

Структура активованих алюмінієвих сплавів залежить від температурного режиму одержання сплавів, будови діаграми стану Al-Mi і швидкості охолодження сплавів [2,5,6]. Встановлено, що при високих швидкостях охолодження алюмінієвих сплавів утворюється дрібнокристалічна структура алюмінію й інших металів, у тому числі й металів-активаторів аж до одержання наноструктур [9,10]. Причому, реакційна здатність активованого добавками металів алюмінію до води тим вище, чим більш

Отримання водню

дрібнокристалічна структура сплаву, що утворювався, [6-9]. Можна починати, що максимальну реакційну здатність до води й протіканню реакцій



що супроводжуються виділенням водню, повинні проявляти алюмінієві сплави з наноструктурованою поверхнею й нанооб'ємною структурою, ЕАР що утворюється. Тому досить важливим завданням хімії й технології одержання водню у великих об'ємах з використанням ЕАР з води (прісної й морської) є встановлення закономірностей впливу кристалічної структури ЕАР на кінетику виділення водню при контакті з водою.

У зв'язку зі світовою енергетичною кризою, і ростом цін на органічні теплоносії, а також усвідомленістю, що запаси їх кінцеві, у США [11], Німеччини [12], Франції [1,2], Росії [13] і інших країнах розвиваються технології одержання водню з використанням у якості енергоносіїв металів, які виконують функції ЕАР. Так, встановлено [1-10], що розчинення активованого алюмінію, що містить добавки металів-активаторів і закристалізованого в нерівноважних умовах, обумовлене тим, що інтенсивно розвивається у воді міжкристалітна корозія об'ємно неоднорідних алюміній-галієвих, алюміній-галій-індієвих і інших сплавів [1-5], поверхневі границі елементарних гнізд якого збагачені металами-активаторами. Такий розподіл металів впливає з розрахунку коефіцієнта розподілу K для вісмуту, галію й інших металів в алюмінії [1, 2, 10–14].

Тому відмінність у концентрації добавок металів-активаторів у гніздах кристалічної структури активованого алюмінію, як впливає из даних [1, 2, 10–14], досягає більших величин. У зв'язку із цим, роль анода в мікрогальванічних елементах, що утворюються, виконує алюміній, а роль катода – поверхні розділу зерен кристалітів, збагачених електронегативними металами-активаторами [1, 2, 8–14], що особливо володіють малою перенапругою, що приводить до виділення водню з води з високими швидкостями.

Взаємодія активованого галієм або вісмутом алюмінію й магнію з водою досліджували в реакторі високого тиску, обладнаного датчиком ДТ-200Г, а також обладнанням для реєстрації тиску у вигляді кінетичних кривих P_{H_2} - τ з високою точністю ($\pm 0.8\%$) і регулювання температури реактора з точністю до ± 0.5 °С. Робочий об'єм реактора становив 100 мл. Досліджуваний зразок алюмінію з точно обміркованою поверхнею й вагою поміщали в скляну ампулу наповнену аргоном при $P=1$ ат, ампулу запаювали, і закріплювали в спеціальному тримачі ампули в реакторі. У реактор

Отримання водню

залити 70 мл бідистильованої води. Після досягнення заданої температури ампулу руйнували за частки секунди за допомогою спеціального обладнання, забезпечуючи миттєвий контакт води зі зразком активованого алюмінію. Швидкість виділення водню і його кількість визначали з даних термографічних кривих, реєструвалося за допомогою потенціометра КСП-4, який був відградуваний по реперних крапках тиску водяної пари при заданих температурах за допомогою датчика ДТ-200Г, об'єм водню що виділився приводили до нормальних умов.

Активованій алюміній одержували в спеціальному реакторі в атмосфері аргону плавкою при 1000 °С з певною точно заданою кількістю вісмуту або галію й алюмінію в бінарних системах і вісмуту, алюмінію й магнію – у трикомпонентних ЕАР. Для одержання сплавів використовували алюміній марки А-99.5, магній МГ-99.5 і вісмут Ви-0000 (99.9999% мас. Ві), і галій Гл -99.9999 %. Методика експерименту детально описана в роботах [1, 2, 8–14].

Кінетичні криві корозійного розчинення алюмінію, активованого 3.0 мас.% галію, у воді при температурах 150-300 °С наведені на рис. 1, а.

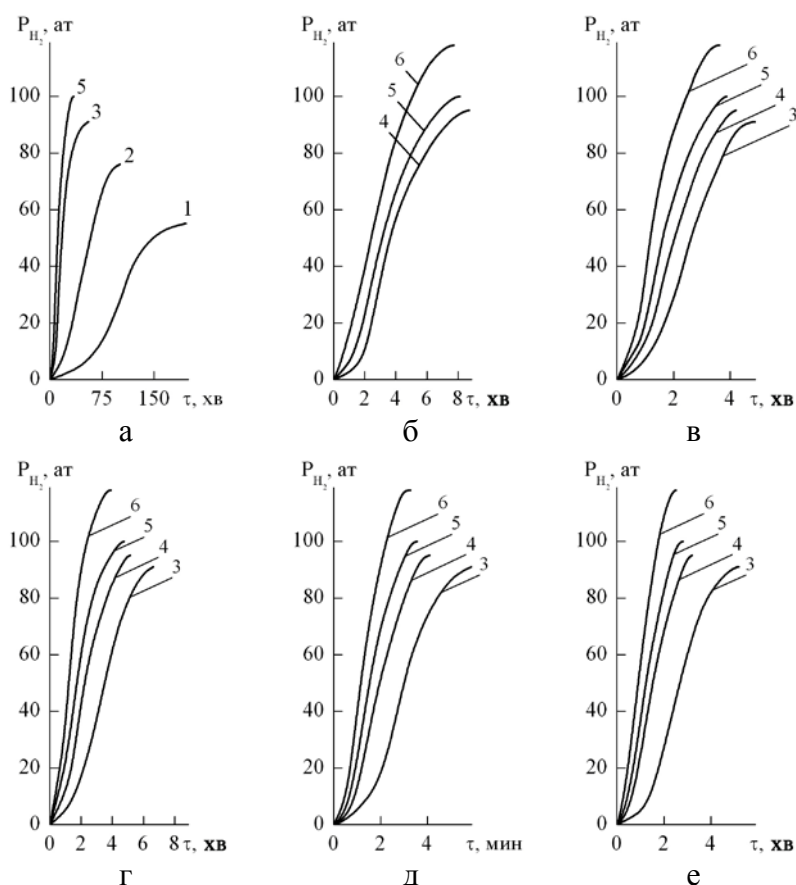


Рис. 1. Кінетичні криві виділення водню з води (атм) алюмінієм, активованим галієм 3.0% мас.(а) і вісмутом 1.0% мас. (б), 3.0% (в), 5.0% (г), 7.5% (д), 10.0% (е), при температурах: 1 - 150; 2 - 200; 3 - 250; 4 - 275; 5 - 300; 6 - 325 °С

Отримання водню

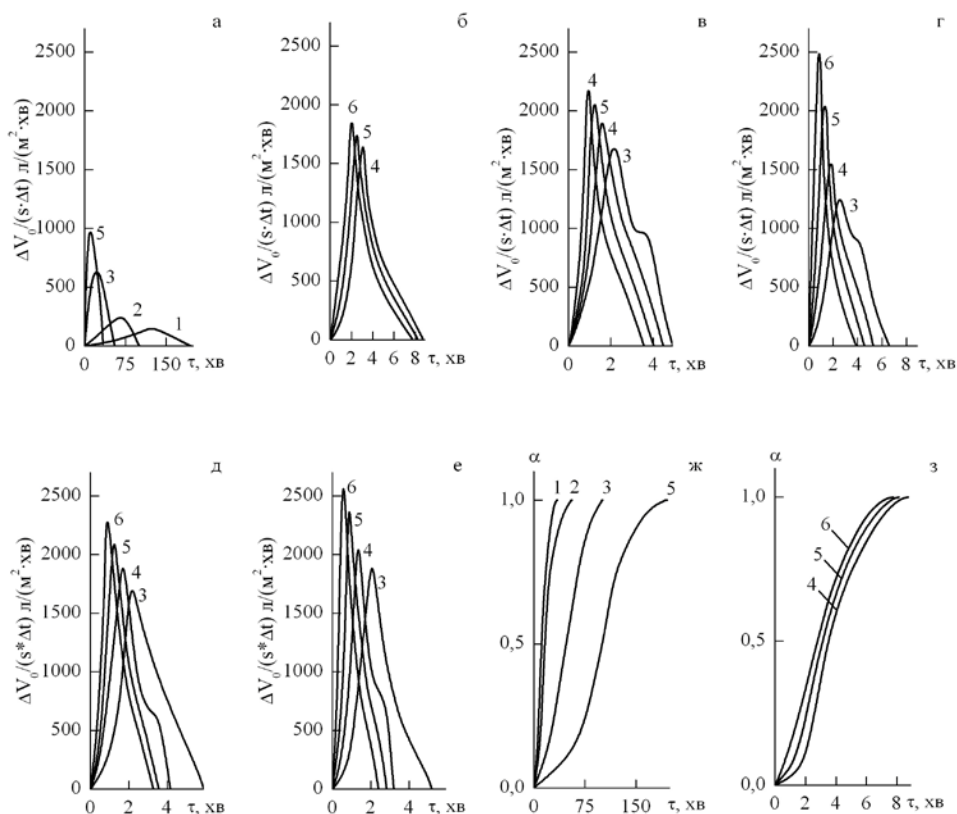
На рис. 1,б–е представлені кінетичні криві при різних добавках вісмуту (1.0, 3.0, 5.0, 7.5 і 10.0% мас.). Криві мають чітко виражений сигмовидний хід, що вказує на те, що алюміній–вісмутіві сплави через високий поверхневий натяг алюмінію ($\delta = 930$ мН/м при 660-1550 °С) і низького поверхневого натягу рідкого вісмуту ($\delta = 375$ мН/м при 271-500 °С) тобто в $\Delta = 2.46$ рази нижче (ефект розшарування аж до температури 1100 °С [16-20]). Будова бінарної діаграми стану Al-Vi свідчить про обмежену розчинність компонентів у рідкому стані, що характеризуються з монотектичним і евтектичним перетворенням в області сполук багатих вісмутом [18-20]. Тому для одержання наногетерогених і наноструктурованих зразків ЕАР на основі бінарної системи Al-Vi сплави перегрівали на 100 °С до температури 1100°С.

З кінетичних кривих рис. 1 розраховували швидкість виділення водню в процесі взаємодії активованого галієм або вісмутом алюмінію з водою зі співвідношення

$$VH_2 = \Delta V_0 / S \cdot \Delta \tau, \quad (3)$$

де ΔV_0 – приведений до нормальних умов об'єм водню, що виділився (у л) за час $\Delta \tau$ (хв); S – поверхня досліджуваного зразка (м²).

Кінетичні криві виділення водню ($\Delta V_i / S \Delta \tau$, л_{H₂} / (м² · мин)) від часу (τ , хв) при взаємодії з водою алюмінію, активованого добавками галію (3.0 % мас.) і (1.0, 3.0, 5.0, 7.5 і 10.0% мас.) вісмуту, наведені на рис. 2, а-е.



Отримання водню

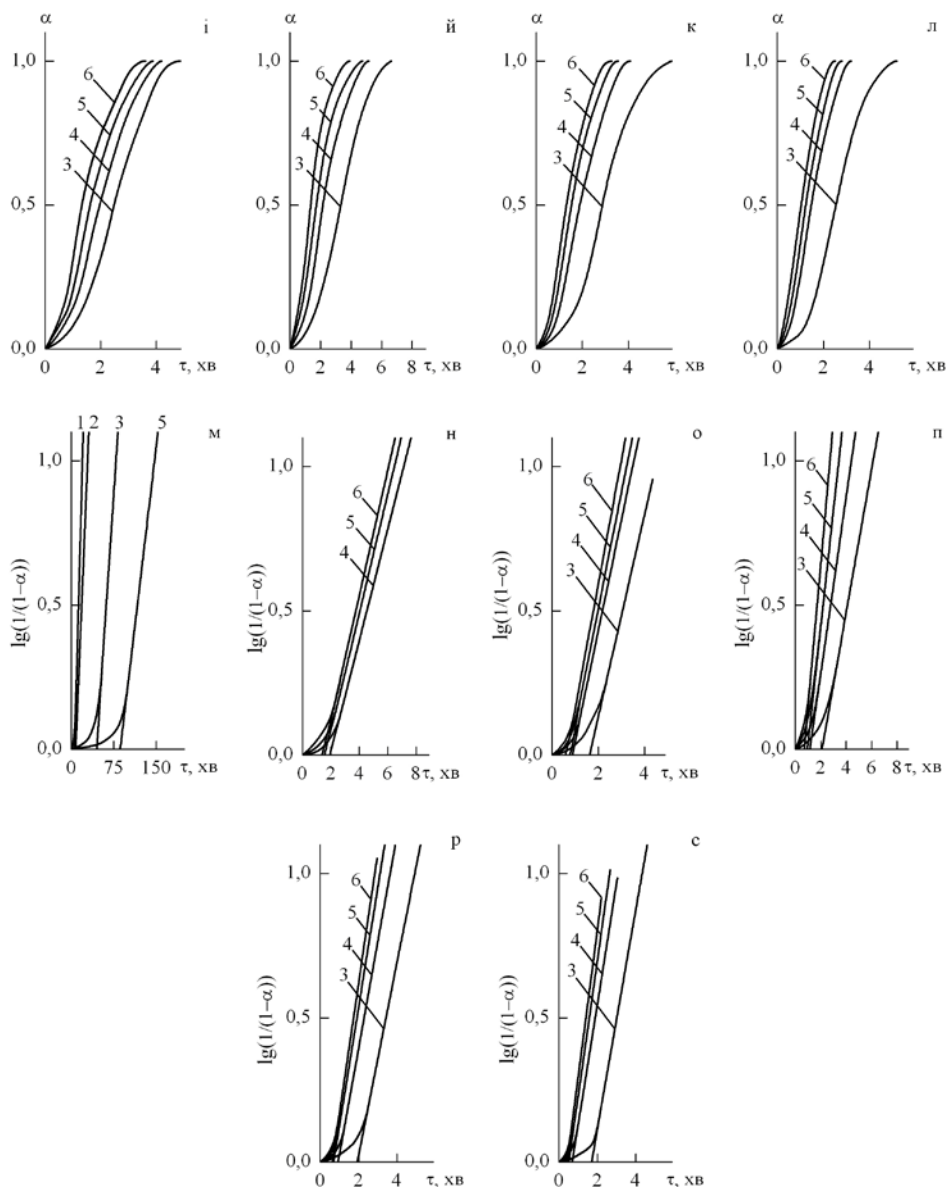


Рис. 2. Залежності швидкості виділення водню з води $\Delta V_0/(s \cdot \Delta t)$, (а-е), ступені перетворення алюмінію (α) (ж-л), $\lg 1/(1-\alpha)$ (м-с) від часу при взаємодії з водою алюмінію з виділенням водню, активованого добавками галію 3.0% мас.(а, ж, м) і вісмутом 1.0% мас. (б, з, н), 3.0% (в, і, о), 5.0% (г, й, п), 7.5% (д, до, р), 10.0% (е, л, с), при температурах: 1 - 150; 2 - 200; 3 - 250; 4 - 275; 5 - 300; 6 - 325 °С

Як видно з його даних, сплави алюмінію, активовані вісмутом (б-е), мають в 2.1-2. 4 рази більш високу швидкість виділення водню в одиницю часу, ніж сплави алюмінію, активовані галієм (а). З даних рис. 3, а й табл. 1 видно, що максимальна швидкість виділення водню алюмінієм, активованим галієм, при 300 °С, становить $984 \text{ лН}_2/\text{м}^2 \cdot \text{хв}$ і досягає цього значення за відрізок часу $\tau_{\text{макс}}$ рівний 11 хв, а швидкість виділення водню алюмінієм, активованим вісмутом, становить $2100\text{-}2400 \text{ лН}_2/\text{м}^2 \cdot \text{хв}$ і досягає цього значення за $\tau_{\text{макс}}=0.9$ і 0.8 хв відповідно (див. рис. 2, б-е).

Отримання водню

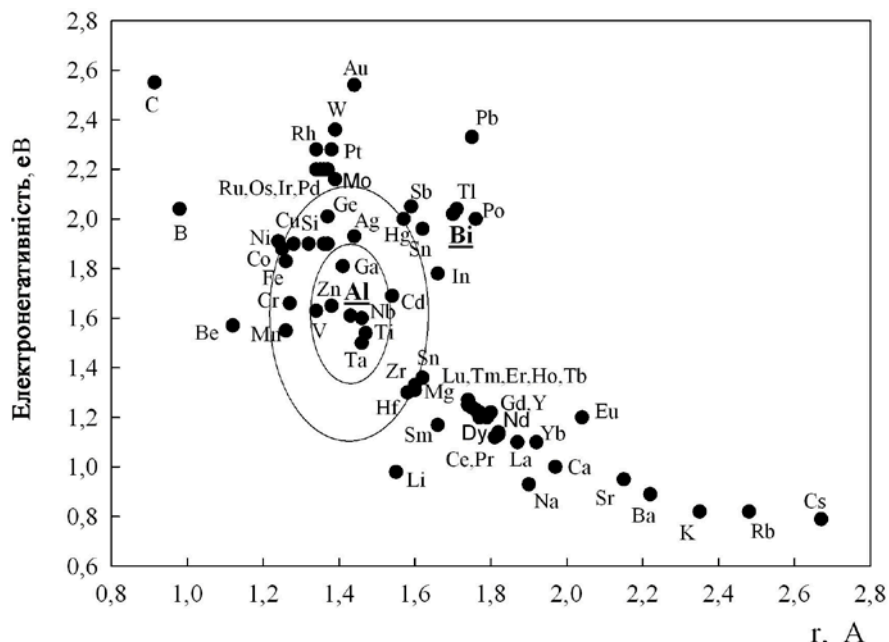


Рис. 3. Еліпси розчинності металів в алюмінії з утвором твердих розчинів (малий еліпс) і змішаних кристалів (великий еліпс). Метали, що розташовуються поза великим еліпсом утворюють розширюючі системи Al-Mi

Таблиця 1. Залежність максимальних швидкостей виділення водню $v_{\text{макс}}^{H_2}$, часу їх досягнення $\tau_{\text{макс}}$; ефективних констант швидкості k_i , хв^{-1} ; індукційного періоду τ_i , від температури й значення енергії активації E_a , кДж/моль корозійного розчинення Al* у воді

Кінетичні параметри	Температура $^{\circ}\text{C}$						E_a , кДж/моль
	150	200	250	275	300	325	
Al 97.0% Ga 3.0%							
$v_{\text{макс}}^{H_2}$, л/м ² хв	148	258	631	843	984	1176	
$\tau_{\text{макс}}$, хв	123	65	22	14	11	6	
k_i , хв^{-1}	0.016	0.029	0.047	0.059	0.071	0.085	19.9
τ_i , хв	86	33	14	9	6	2	
Al 99.0% Bi 1.0%							
$v_{\text{макс}}^{H_2}$, л/м ² хв	CHУ ¹	CHУ	CHУ	348	1474	1870	
$\tau_{\text{макс}}$, хв	CHУ	CHУ	CHУ	3.0	2.5	2.0	
k_i , хв^{-1}	CHУ	CHУ	CHУ	0.1929	0.206	0.2163	6.3
τ_i , хв	CHУ	CHУ	CHУ	1.9	1.6	1.4	
Al 97.0% Bi 3.0%							
$v_{\text{макс}}^{H_2}$, л/м ² хв	CHУ	CHУ	CHУ	1898	2061	2188	
$\tau_{\text{макс}}$, хв	CHУ	CHУ	CHУ	1.4	1.0	0.9	
k_i , хв^{-1}	CHУ	CHУ	CHУ	1898	2061	2188	6.9
τ_i , хв	CHУ	CHУ	CHУ	1.4	1.0	0.9	
Al 95.0% Bi 5.0%							

Отримання водню

$\nu_{\text{макс}}^{\text{H}_2}$, л/м ² ·хв	CHУ	CHУ	CHУ	1579	2083	2504	
$\tau_{\text{макс}}$, хв	CHУ	CHУ	CHУ	1.7	0.9	1.0	
k_i , хв ⁻¹	CHУ	CHУ	CHУ	0.306	0.404	0.498	24.7
τ_i , хв	CHУ	CHУ	CHУ	1.1	0.8	0.6	
Al 92.5% Bi 7.5%							
$\nu_{\text{макс}}^{\text{H}_2}$, л/м ² ·хв	CHУ	CHУ	1704	1881	2102	2300	
$\tau_{\text{макс}}$, хв	CHУ	CHУ	1.7	1.4	0.9	0.8	
k_i , хв ⁻¹	CHУ	CHУ	0.334	0.369	0.412	0.450	10.5
τ_i , хв	CHУ	CHУ	1.5	0.9	0.7	0.6	
Al 90.0% Bi 10.0%							
$\nu_{\text{макс}}^{\text{H}_2}$, л/м ² ·хв	CHУ	CHУ	1934	2093	2393	2594	
$\tau_{\text{макс}}$, хв	CHУ	CHУ	1.6	1.1	0.8	0.6	
k_i , хв ⁻¹	CHУ	CHУ	0.379	0.410	0.469	0.509	10.6
τ_i , хв	CHУ	CHУ	1.4	0.7	0.5	0.4	

CHУ¹ - сплав не активний.

Дані на рис. 2 (б-е), свідчать про те, що швидкість взаємодії активованого вісмуту алюмінію з водою на початковому етапі реакції мала, потім збільшується, проходить через максимум і потім при повному розчиненні знижується до нуля – при 325 °С спостережуване повне розчинення алюмінію досягається за 8.0 (рис. 2, б) і 5.2 хв (рис. 2, е). Зі збільшенням температури максимум на кривих швидкостей виділення водню – час стає більш чітко вираженим і зміщується у бік меншого часу. Так, максимальна швидкість виділення водню ($\nu_{\text{макс}}^{\text{H}_2}$) при взаємодії алюмінієвого сплаву зі змістом вісмуту 7.5 % мас. з водою при температурі 250 °С становить $\nu_{\text{макс}}^{\text{H}_2} = 1704$ л/м²·хв і досягає цього значення за 1.7 хв. При температурах 275; 300; 325 °С максимальна швидкість виділення водню становить 1881; 2102; 2300 л/м²·хв і досягає цього значення за 1.4; 0.9; 0.8 хв. При збільшенні вмісту вісмуту також спостерігається збільшення швидкості виділення водню. Так, максимальна швидкість виділення водню при 300 °С и вмісті вісмуту 7.5 % мас. становить $\nu_{\text{макс}}^{\text{H}_2} = 2102$ л/м²·хв і досягає цього значення за 0.9 хв, а при вмісті вісмуту 10.0 % мас. максимальна швидкість виділення водню становить $\nu_{\text{макс}}^{\text{H}_2} = 2393$ л/м²·хв і досягає цього значення за 0.8 хв.

Проведені дослідження показали, що сплави алюмінію з 1.0–10.0 % мас. вісмуту рис. 2 (б–е) і закристалізовані в не рівноважних умовах дійсно проявляють більшу реакційну здатність до води в порівнянні з алюміній-галієвих сплавом зі вмістом галію 3.0 % мас. Швидкість виділення водню зростає зі збільшенням температури. На рис. 2, ж-л представлені кінетичні криві взаємодії активованого алюмінію з водою в інтегральній формі – залежність ступені перетворення (α) від часу при різних значеннях

Отримання водню

температур. З рис. 2, ж видно, що для Al-Ga –сплавів криві мають характерний для топохімічних реакцій S подібний хід. У випадку Al-Bi –сплавів, рис. 2, з-л, кінетичні криві взаємодії активованого алюмінію з водою мають менш чітко виражений S-образний хід внаслідок того, що сплави алюмінію з вісмутом негомогенні, через властивість алюмінію аж до температури 1050 °C утворювати з вісмутом сплави розшарування. Привертає увагу те, що α досягає одиниці тем швидше, чим вище температура. Із залежності ступеня перетворення α від часу τ визначався період індукції процесу розчинення активованого алюмінію у воді. Так, період індукції (τ_i) для сплаву алюмінію з 3.0 % мас. галію при 150; 200; 250; 300 °C становить 86; 33; 14 і 6 хв відповідно. Для сплавів алюмінію зі вмістом 7.5 і 10.0 % мас. вісмуту період індукції τ_i при 300 °C відповідно рівний 0.7 і 0.5 хв.

Залежності $\lg 1/(1 - \alpha)$ від τ хв для досліджених сплавів в області температур 250-325 °C наведені на рис. 2, м-з. Як видно, при досліджених температурах в області $\lg 1/(1 - \alpha) \geq 0.1$ (що відповідає $\alpha \cong 0.21$) кінетичні криві переходять у лінійну область. Нелінійна ділянка кривої, яка спостерігається при значеннях $\alpha \leq 0.21$, обумовлена індукційним періодом реакції. Лінійні ділянки кривих $\lg 1/(1 - \alpha) - \tau$ рис. 2 (м-з) були використані для розрахунку ефективних констант швидкостей реакції (k) взаємодії сплавів Al-Ga і Al-Bi з водою з виділенням водню при різних температурах. Значення констант швидкості взаємодії алюмінію, активованого галієм і вісмутом, наведені в табл. 1.

Температурна залежність констант швидкості була використана для розрахунку ефективних енергій активації взаємодії активованого алюмінію з водою по рівнянню:

$$E_a = t g \alpha \cdot R \cdot 2.303 \cdot 4.184 \cdot 10^3, \text{ кДж/моль}, \quad (4)$$

де R - газова постійна, 1.987 кал/моль, $t g \alpha$ - кутовий коефіцієнт експериментальних кривих у координатах $\lg k_i - 1/T$.

Отримані значення E_a наведені в табл. 1. Значення енергії активації реакції виділення водню з води активованим галієм алюмінію рівно 19.9 кДж/моль, а при активації вісмутом $E_a=10.5-10.6$ кДж/моль, що свідчить про дифузійний контроль швидкості. З даних табл. 1 випливає, що константи швидкості реакції взаємодії активованого вісмутом алюмінію з водою мають більші значення, ніж алюмінію, активованого галієм. Ми вважаємо, що більш висока швидкість реакції виділення водню з води алюмінієм, активованим вісмутом, у порівнянні зі швидкістю виділення водню алюмінієм, активованим галієм, обумовлена фізико-хімічними властивостями вісмуту й галію в бінарних системах Al-Bi і Al-Ga, наприклад, залежить від розчинності компонентів у бінарних системах Al-Bi; Al-Ga у твердому стані. За

Отримання водню

даними роботи [16] на розчинність компонентів у твердому стані впливає розмірний фактор і електронегативність, які досліджуються за допомогою “методу еліпсів” [16, 17]. На рис. 3 наведені побудовані нами два еліпси розчинності металів у твердому алюмінії з утворенням безперервних твердих розчинів у певному інтервалі сполук (малий еліпс) і обмежених твердих розчинів (великий еліпс). У малому еліпсі більша вісь рівна ± 0.2 одиниць електронегативності, а мала вісь відповідає різниці атомних радіусів розчинних металів і відповідає $\pm 8\%$. Як видно, у малий еліпс входять такі метали, як Ga, Zn, Nb, Ti, Ta і V. Ці метали в бінарній системі Al–Mi повинні утворювати тверді розчини в широкому інтервалі сполук. Дійсно, як показав аналіз будов діаграм стану [18-22], компоненти, що входять у малий еліпс – Ga, Zn, Nb, Ti, Ta V, утворюють із алюмінієм широкі області твердих розчинів. Компоненти алюмінієвих подвійних сплавів, що входять у великий еліпс (Cd, Ag, Ge, Si, Cu, Ni, Co, Fe, Cr, Mn) схильні до утворення обмежених твердих розчинів (%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 і ін.

У цьому випадку більша вісь еліпса рівна ± 0.4 електронегативності, а мала вісь відповідає різниці атомних радіусів ($\Delta r_i = \pm 15\%$). Дійсно, Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Si, Ge, Li, Ag, Cd утворюють обмежені області твердих розчинів. Багато з наведених металів проявляють високу спорідненість до алюмінію й утворюють інтерметаліди наступного складу: $MnAl_5$, $MnAl_4$, $MnAl_3$, $CrAl_7$, Cr_2Al_{11} , $CrAl_4$, $CrAl_3$, Cr_2Al_9 , Cr_5Al_8 , $FeAl_2$, Fe_2Al_5 , $FeAl_3$, Co_2Al_9 , Co_2Al_5 , $CoAl$, $NiAl_3$, Ni_2Al_3 , $NiAl$, Ni_3Al , а Si, Ge, Cd утворюють із алюмінієм евтектики й області з малою розчинністю у твердому алюмінії (1.59; 2.8, 0.1 % ат. відповідно).

Багато з металів, розташованих за межами великого еліпса, мають високу реакційну здатність до алюмінію й утворюють інтерметаліди, наприклад, $MoAl_5$, $MoAl_3$, $MoAl_2$, VA_3 , V_5Al_8 , $PrAl_4$, $PrAl_2$, $PrAl$, Pr_3Al_2 , UAl_4 , UAl_3 , UAl_2 , WAl_{12} , WAl_5 , WAl_4 , $ThAl_3$, Th_2Al_3 , Th_3Al_2 , Th_2Al і ін., що свідчить про практично незначну розчинність у твердому алюмінії. Ряд металів, розташованих за межею великого еліпса, утворює системи розшарування, а також системи з незначною розчинністю у твердому й рідкому алюмінії ($\leq 0.1 \pm 0.001$ % ат.). До таких алюмінієвих сплавів можна віднести $Bi-Al$, $In-Al$, $Tl-Al$, $Pb-Al$ і ін. [18-20]. Таким чином, метали з електронегативністю більше 2.12 eV і $r_i > 1.65 \text{ \AA}$ див (рис. 3) проявляють високу спорідненість до алюмінію й утворюють із ним інтерметаліди, часто іонного типу.

Метали з електродним потенціалом, більш електропозитивним стосовно алюмінію й більш міцною кристалічною гаткою, ніж в алюмінію, утворюють розшаровуючи системи M_i-Al . Такі системи не утворюють твердих розчинів з алюмінієм, сплави, отримані на їхній основі у вигляді наноструктурованих алюміній

Отримання водню

утримуючих часток, мають високу реакційну здатність до води, кисню повітря й досить перспективні для використання їх у якості ЕАР.

Експериментально встановлено, що при великій відмінності у величинах атомних радіусів, що перевищують приблизно 14-15%, потрібна більша енергія для проникнення більшого атома металу в кристалічну решітку основи і її викривлення, що приводить до обмеженої взаємної розчинності металів у твердому стані [17]. Атомні радіуси алюмінію, галію й вісмуту при координаційному числі, рівному 12 становлять 1.43; 1.41 і 1.70 Å, а електронегативність за Полінгом цих металів відповідно рівна 1.61; 1.81 і 2.02 eВ.

Особливістю вісмуту й галію є те, що при затвердінні цих металів їх об'єм збільшується. Так, при затвердінні розплавленого вісмуту його об'єм збільшується більш, ніж на 3 %, що пояснюється утворенням ковалентних зв'язків у кристалічному вісмуті й зникненням їх у розплавленому [21]. Щільність вісмуту при 20; 271 (т. плавл.), і 365 °С відповідно рівна 9.8; 10.04 і 9.95 г/см³. Залежність щільності рідкого вісмуту від температури в інтервалі 400-800 °С описується рівнянням:

$$d = 10.3940 - 1.2361 \cdot 10^{-3} \cdot T. \quad (5)$$

Встановлено, що металевий галій у твердому стані має ковалентні зв'язки, тому прийнято вважати, що структура його є молекулярної [22]. Об'єм галію при кристалізації збільшується трохи більше, ніж вісмуту – на 3.2%. Щільність твердого галію при 29.65 °С рівна 5.9037 г/см, а рідкого при 29.8 і 32.88 °С і становить відповідно 6.0948 і 6.0930 г/см³. Поверхневий натяг галію при 30-520 °С рівно 714 мН/м, алюмінію при 700 °С – 871 мН/м, а сплаву Al–Ga при C_{Ga} , рівної 0.01 і 0.03 мас. %, знижується відповідно до 830 і 740 мН/м [23]. Збільшення концентрації галію в сплаві Al–Ga впливає на поверхневий натяг рідкого сплаву алюмінію відповідно до рівняння [23]:

$$\sigma_{Al-Ga} = 862 + 2.34 C_{Ga}, \quad (6)$$

де C_{Ga} – зміст Ga в % (по масі). Тому основний внесок у збільшення реакційної здатності алюмінію до води вносить деформаційна складова, яка приводить через зміну об'єму атомів металу-активатора галію або вісмуту при охолодженні до розтріскування об'ємної макроструктури сплавів Al–Ga або Al–Bi. При цьому важливу роль при кристалізації термозалежних об'ємів атомів Bi і Ga відіграє й поверхневий натяг сплавів у бінарних системах Al–Ga і Al–Bi.

Отримання водню

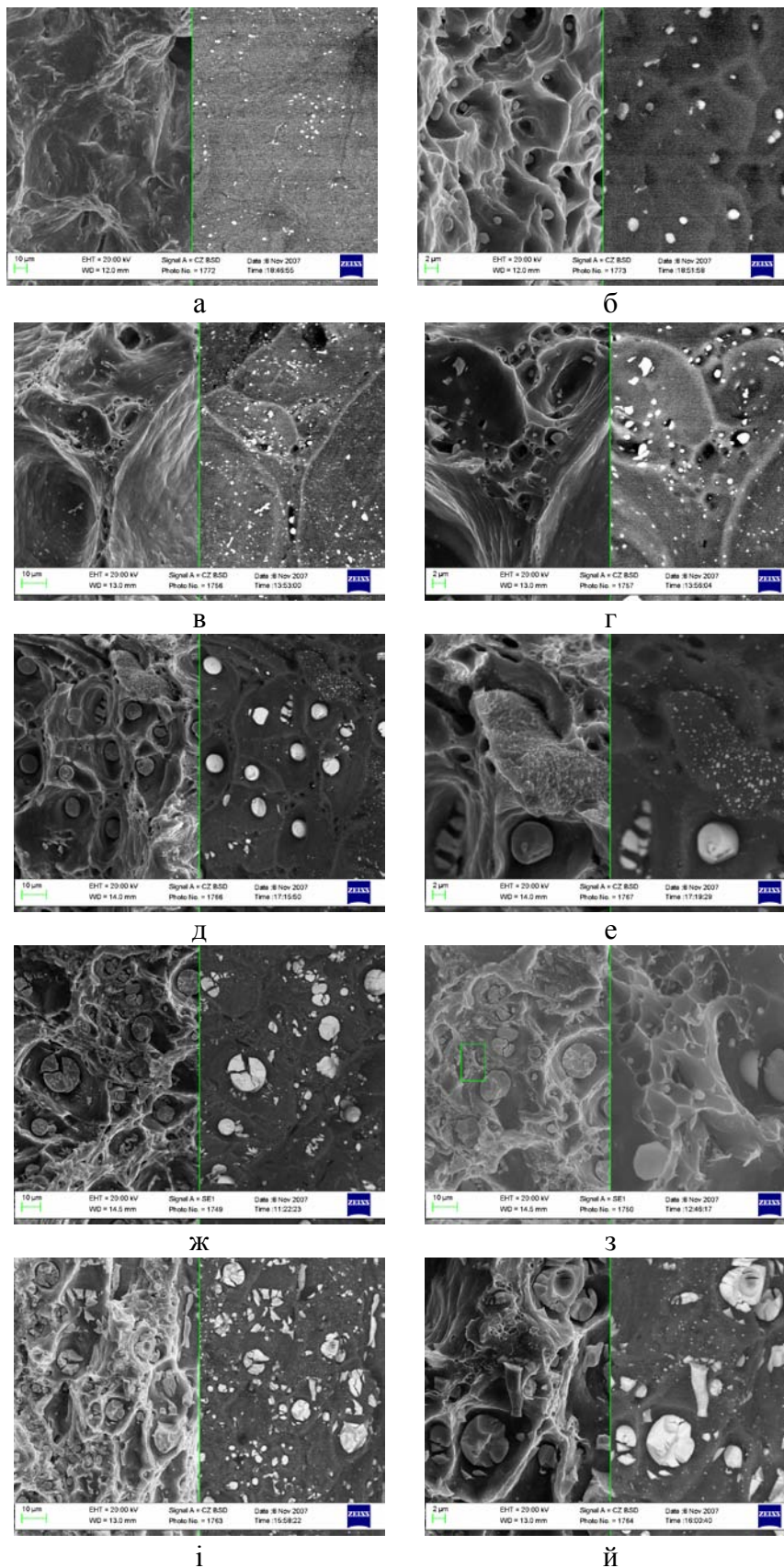


Рис. 4. Мікроструктура свіжих зламів алюмінію, активованого добавками 1.0 (а, б), 3.0 (в, г), 5.0 (д, е), 7.5 (ж, з) і 10.0 % мас. (і, й) вісмуту, у вторинні (SEI) і відбитих (BES) електронах при збільшенні в 1000 крат (а, в, д, ж, і) і 10000 крат (б, г, е, з, й)

Отримання водню

На рис. 4 наведена мікроструктура свіжого зламу ЕАР на основі алюмінію, активованого вісмутом, знята на мікроскопі ZEISS EVO 50XVP, з використанням низькоенергетичних (НЭ) SEI і високоенергетичних (BES) електронів. На рис. 3 і 4 чітко видні білі фази, що є наночастинками вісмуту (100-300 нм) і нанокластерами (1-1.5 мкм), що складаються із 5-12 наночасток вісмуту. Також на рис. 3 і 4 чітко видно білі (8-11 мкм) фази, які являють собою глобули, збагачені вісмутом.

Кількісна сполука глобул і нанокластерів, виявлених на поверхні свіжого зламу Al–Bi сплаву, аналізували методом рентгеноспектрального (INCO 450) аналізу при збільшенні в 1000-1300 крат (з дозволом 8-9 мкм.). Дані кількісного аналізу глобул і нанокластерів наведені в табл. 2. З даних аналізу видно, що глобули, (крапки аналізу наведені на рис. 6, з), 1, 2 і 3 містять 88.75; 92.29 і 84.58; % мас. вісмуту й тільки 11.25; 7.71 і 15.42 % мас. алюмінію відповідно. Отже, система Al–Bi закристалізована з досить високою швидкістю, є нерівноважною й неоднорідною. Про це також свідчать дані рис. 5, а-д і табл. 2 для сплавів, що містять 1.0 і 10.0 % мас. вісмуту.

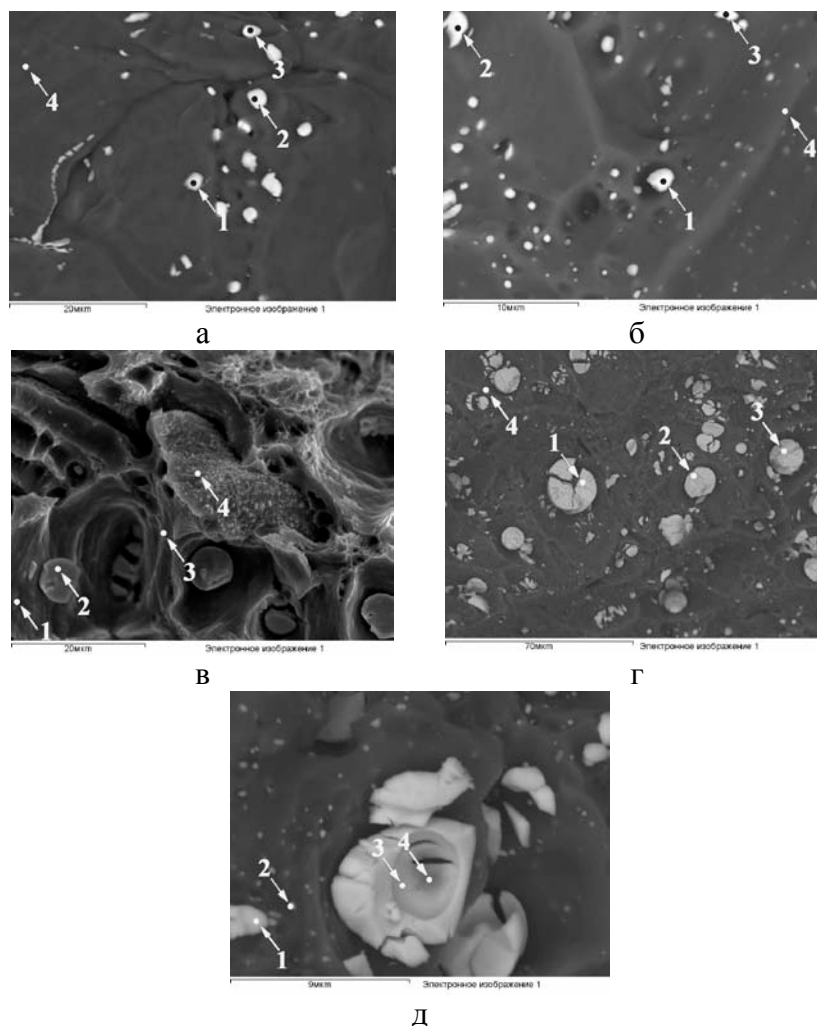


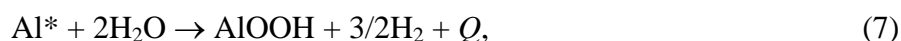
Рис. 5. Крапки на поверхні свіжого зламу алюмінію, активованого добавками 1.0 (а), 3.0 (б), 5.0 (в) 7.5 (г) і 10.0 % мас. (д) вісмуту, для яких виконаний елементний аналіз методом рентгеноспектрального (INCA 450)

Отримання водню

Таблиця 2. Елементний склад отриманий методом рентгеноспектрального (INCA 450) аналізу для крапок на поверхні свіжого зламу алюмінію, активованого добавками 7.5 і 10.0 % мас. вісмуту

Спектр	Al	Bi	Сума
Al 99.0%–Bi 1.0%; крапки зазначені на (рис. 5, а)			
Спектр 1	40.60	59.40	100.00
Спектр 2	17.07	82.94	100.00
Спектр 3	16.51	83.94	100.00
Спектр 4	100.00	0.00	100.00
Al 97.0%–Bi 3.0%; крапки зазначені на (рис. 5, б)			
Спектр 1	23.42	76.59	100.00
Спектр 2	29.12	70.88	100.00
Спектр 3	78.95	21.05	100.00
Спектр 4	89.90	10.11	100.00
Al 95.0%–Bi 5.0%; крапки зазначені на (рис. 5, в)			
Спектр 1	90.63	9.37	100.00
Спектр 2	7.57	92.44	100.00
Спектр 3	96.05	3.95	100.00
Спектр 4	63.36	36.64	100.00
Al 92.5% Bi 7.5%, крапки зазначено на (рис. 5, г)			
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 4	78.63	21.37	100.00
Al 90.0% Bi 10.0%, крапки зазначено на (рис. 5, д)			
Спектр 1	65.11	34.90	100.00
Спектр 2	10.15	89.86	100.00
Спектр 3	94.21	5.79	100.00
Спектр 4	98.11	1.89	100.00

Сигмовидний хід кінетичних кривих характерний для протікання топомічних реакцій з утворенням і ростом зародків твердої фази кінцевого продукту реакції, на границі поділу фаз сплав–розчин, наприклад, беміта за реакцією:



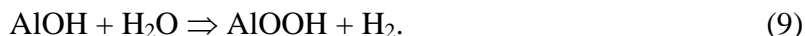
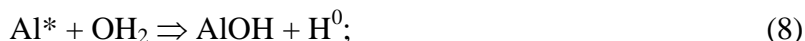
де Q - тепловий ефект реакції утворення беміту (7) і газоподібного водню ($Q = -\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} = (-\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} \text{AlOOH}) - 2 \cdot (-\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} \text{H}_2\text{O}) = (-1000) - 2 \cdot (-285.83) = 428.34 \text{ кДж}$)

Екзотермічний ефект реакції (7) обумовлений тим, що ентальпія утворення AlOOH ($\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} = -1000 \text{ кДж/моль}$) значно більш негативна (менше) $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$ води – 285.83 кДж/моль і, отже, при протіканні реакції (7) спостерігається виділення теплоти, що відповідає $Q = 1398.34 \text{ кДж}$ при розчиненні двох молів активованого алюмінію

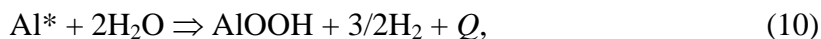
Отримання водню

($2 \cdot 26.9815 \text{ г} = 53.9630 \text{ г Al}^*$). Тому розчинення у воді ЕАР на основі алюмінію є самопідтримуючою енергетичною реакцією.

Механізм корозійного розчинення алюмінію, активованого вісмутом (або галієм) при контакті з водою, можна представити у вигляді наступної сукупності реакцій:



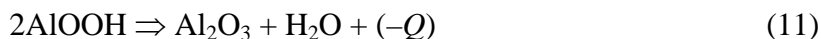
Протікання реакції окиснення активованого алюмінію Al^* (8) і супутньої окисно-відновної реакції (9) приводило до сумарної реакції:



де Q – тепловий ефект реакції корозійного розчинення одного моля активованого алюмінію (Al^*) у воді з утвором беміта й виділенням водню.

Слід зазначити, що корозійна стійкість алюмінію обумовлена захисними властивостями нанорозмірної по товщині оксидної плівки, яка виникає на свіжій поверхні металевого алюмінію за малі частки секунди (приблизно за 10^{-5} с) і досягає товщини приблизно 10 \AA «за лічені секунди» [24].

Беміт що утворюється на поверхні алюмінію схильний до ендотермічної реакції зневоднювання



де $-Q$ - ендотермічний ефект реакції (9), рівний $-Q = 8.17 \text{ кДж/моль}$, що поглинається з навколишнього середовища.

Слід зазначити, що гетерогенний розподіл вісмуту в глобулах, кластерах і наноструктурованих частках приводить до утворення величезного числа наноструктурованих гальванічних елементів.

При цьому, оскільки алюміній ($E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0}^0 = -1,662 \text{ В}$) і галій ($E_{\text{Ga}^{3+}/\text{Ga}^0}^0 = -0,560 \text{ В}$) мають електронегативні стандартні електродні потенціали, а вісмут ($E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^0}^0 = 0,200 \text{ В}$) має електропозитивний потенціал, то є.р.с. гальванічних елементів (ГЭ). Al–Ga і Al–Bi сильно різняться між собою. У системі Al–Ga є.р.с. ГЭ $\Delta E = -0.560 - (-1.662) = 1.10 \text{ В}$ має менше значення, ніж гальванічні елементи в системі Al–Bi, є.р.с. яких рівна $\Delta E = 0.200 - (-1.662) = 1.862 \text{ В}$. Цим, поряд з вище наведеними факторами, також пояснюється більша ефективність вісмуту як активатора реакційної здатності алюмінію в реакції виділення водню з води в порівнянні з галієм.

Трикомпонентні енергоакумуючі речовини

Виходячи з фізико-хімічних властивостей ЕАР на основі Al-Bi можна припустити, що введення третього компонента - електронегативного металу магнію з одержанням трикомпонентного ЕАР складу Al-Mg-Bi, приведе до утворення високореакційного сплаву з високим значенням е.р.с гальванічного елемента, і як наслідок, до збільшення швидкості корозійного розчинення Al і Mg і виділення водню з води. Кінетичні криві корозійного розчинення Al і Mg із трикомпонентного ЕАР у воді з виділенням водню при температурах 225–325 °С наведених на рис. 6.

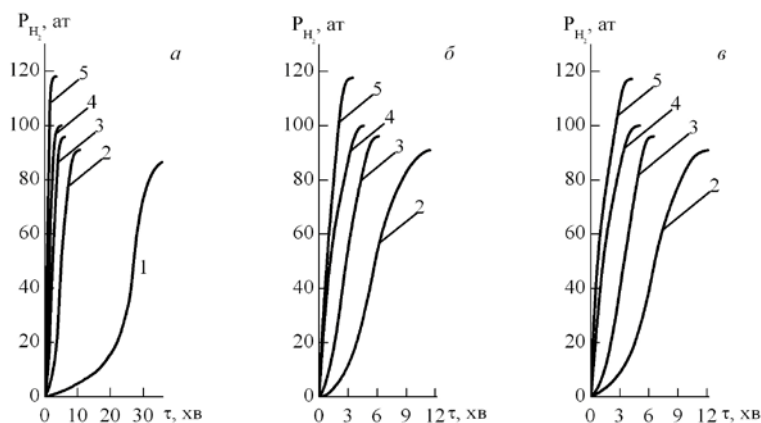


Рис. 6. Криві росту тиску в реакторі внаслідок виділення водню з води алюмінієм, активованим вісмутом 3.0 % мас. і магнієм 1.5 % мас. (а); вісмутом 3.0 % мас. і магнієм 3.0 % мас. (б); вісмутом 3.0 % мас. і магнієм 5.0 % мас. (в); при температурах: 2 - 225; 3 - 250; 4 - 275; 5 - 300; 6 - 325

Як видно з даних рис. 6, кінетичні криві p - τ при досліджуваних температурах мають чітко виражений сигмовидний хід, характерний для топохімічних реакцій, що протікають із утворенням і ростом зародків фази твердого продукту реакції – беміту (AlOOH) при розчиненні активованого алюмінію й гідроксида магнію $Mg(OH)_2$ при розчиненні магнію потрійної системи Al–Mg–Bi [25]. У бінарній системі Al–Mg компоненти утворюють два інтерметаліди – інконгруентно, що плавиться при 451 °С інтерметалід Al_3Mg_2 , що та конгруентно плавкий при 462 °С інтерметалід $Al_{12}Mg_{17}$ [26]. У системі Mg–Bi компоненти утворюють, конгруентно плавкий при 821 °С інтерметалід Mg_3Bi_2 [26]. Виходячи із принципів, розвинених в [27, 28] впливає, що в металевих системах зі сполуками, що конгруентно плавляться, утворюються слабкодисоційовані інтерметаліди, стійкі в рідкій фазі розплавів вище кривої ліквідусу. У нашому випадку такою сполукою є інтерметалід Mg_3Bi_2 .

Отримання водню

Аналіз сполуки потрійного сплаву зі змістом алюмінію 67 мас. % вісмуту 3.0 мас. % і магнію 30.0 мас. % проводили за допомогою дифрактометра (ДРОН-3 Сука з Ni- фільтром) в інтервалі $2\theta = 10 - 80^\circ$. Піки на дифрактограмі рис. 7 а згідно з літературними даними [29-31] при 38.5; 44.7; 65.1; 78.2 і 82.4 2θ відносяться до алюмінію (Al), а піки при 21.9; 24.0; 25.0; 32.8; 36.3; 42.8; 45.8; 46.5; 51.3; 58.8; 61.8; 64.2; 67.3; 68.4; 70.0 і 72.7 2θ відносяться до інтерметаліду вісмуту й магнію Bi_2Mg_3 , а піки при 31.5; 36.0; 38.62; 39.7; 40.9; 41.2; 41.9; 61.9; 61.9; 65.4 і 65.7 2θ відносяться до інтерметаліду алюмінію й магнію Al_3Mg_2

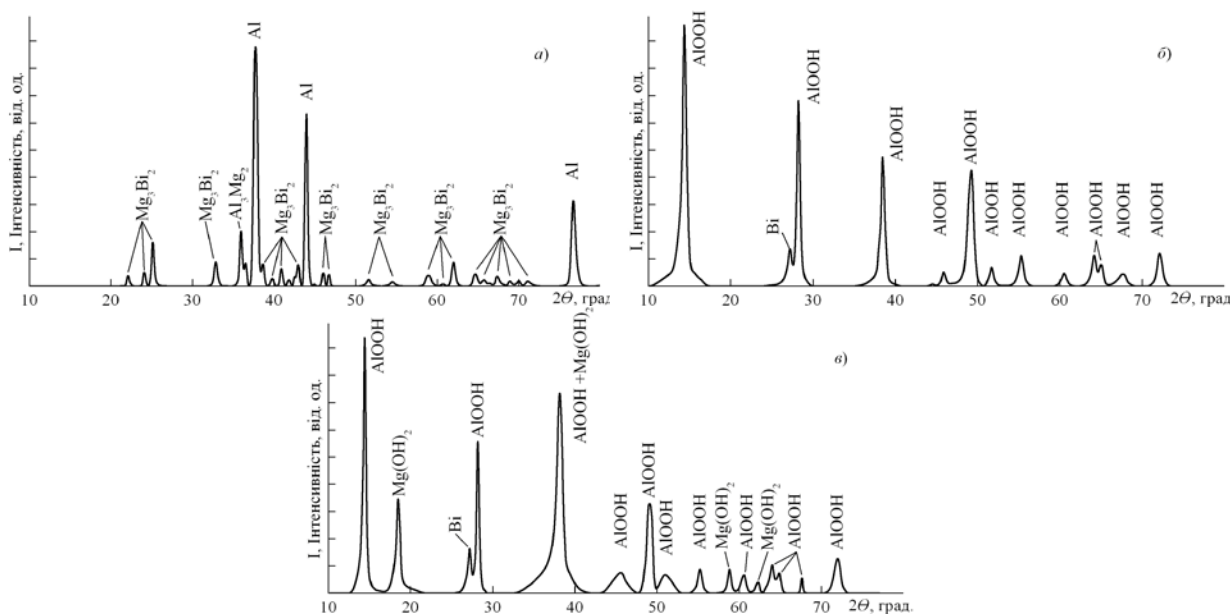


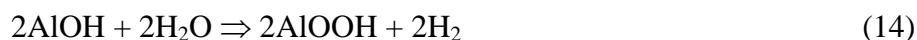
Рис. 7. Дифрактограми для сплаву зі змістом алюмінію 67 мас. % вісмуту 3.0 мас. % і магнію 30.0 мас. % (а), продуктів взаємодії з водою алюмінію й магнію 3.0 мас. %, активованих вісмутом 1.5 мас. % (б), а також алюмінію й магнію 30.0 мас. %, активованих вісмутом 3.0 мас. % (в)

Як випливає із даних [26], у системі Mg–Bi, при сполуках використаних нами, спостерігається дуже низька активність як магнію ($a_{\text{Mg}} = 1.1 \cdot 10^{-5}$ при 0.05 мол. частці Mg), так і вісмуту ($a_{\text{Bi}} = 2.1 \cdot 10^{-4}$ при 0.05 мол. частці Bi і 700°C), однак швидкість виділення водню трикомпонентним ЕАР Al-Mg-Bi практично у два рази вище в порівнянні із двокомпонентним ЕАР Al-Bi.

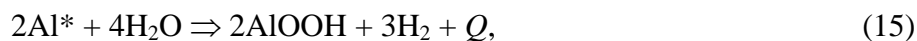
На рис. 7 б наведена дифрактограма продуктів взаємодії алюмінію, активованого вісмутом 3.0 мас. %, з водою. Аналіз дифрактограми (рис. 7 б) показав, що продукти взаємодії активованого алюмінію з водою складаються з беміта й мікродисперсного вісмуту. Про це свідчать піки при 14.8; 28.2; 38.4; 46.1; 49.2; 51.8 55.3; 60.8; 60.2; 68.8; і 72.3 2θ , які відносяться до беміту[32], і пік при 27.3 2θ , що відноситься до вісмуту [33].

Отримання водню

Взаємодія активованого алюмінію з водою з виділенням водню відбувається по наступних екзотермічних реакціях:

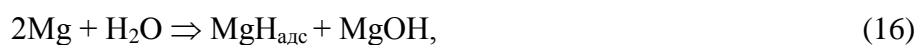


с сумарною реакцією

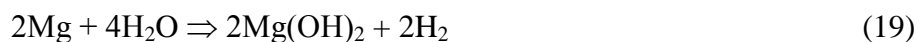


де Q – тепловий ефект реакції корозійного розчинення активованого алюмінію (Al^*) у воді з утворенням беміта. Екзотермічний ефект реакції (15) обумовлений тим, як відзначалося вище, що ентальпія утворення AlOOH ($\Delta H_{\text{обр}}^\circ = -1000$ кДж/моль) [34] значно менше $\Delta H_{\text{обр}}^\circ$ води ($\Delta H_{\text{обр}}^\circ = -285.83$ кДж/моль) і, отже, при протіканні реакції (15) спостерігається виділення теплоти, що відповідає $Q = 856.68$ кДж.

Високу реакційну здатність до води проявляє й магній, активно взаємодіючий з вісмутом у бінарній системі Mg-Bi [35] і в потрійній системі Al-Mg-Bi , [36] з утворенням інтерметалідів. Так, співвіднесення піків дифрактограми продуктів взаємодії сплаву алюмінію 67.0 мас. % магнію 30.0 мас. % і вісмуту 3 мас. %, з водою рис. 7 в, показало що, при взаємодії алюмінію й магнію, активованих 3 мас. % вісмутом утворюється беміт (AlOOH) [32], мікродисперсний металевий вісмут [33], продуктом взаємодії активованого магнію з водою є гідроокис магнію [37]. Про утворення гідроксиду магнію свідчить пік при $18.7 2\theta$, а також спостерігається підвищена інтенсивність піка при $38.4 2\theta$, оскільки й беміт і гідроокис магнію дають пік при $38.4 2\theta$ і на дифрактограмі спостерігається їхня сумарна інтенсивність. Магній взаємодіє з водою при досліджуваних температурах по наступному механізму послідовних реакцій:



с сумарною реакцією



При помірних температурах (25–150 °С), як впливає из даних [38], магній може взаємодіяти з водою, а також з воднем при катодному процесі з утворенням гідриду MgH_2 . Тому можливий механізм виділення водню з води ЕАР на основі алюмінію й магнію за участю в хімічних реакціях корозійного розчинення як дигідриду магнію MgH_2 , так і моногідрида MgH .

Отримання водню

Екзотермічний ефект сумарної реакції (19) виділення водню в процесі корозійного розчинення магнію у воді, рівний, враховуючи, що $Q = -\Delta H_{обр}^{\circ}$, одержимо $Q = (\Delta H_{обр Mg(OH)_2}^{\circ} - 2\Delta H_{обр H_2O}^{\circ}) = -925 - (2 \cdot -285.34) = 354.32$ кДж [34]. Отже, сумарний екзотермічний ефект Q_i при корозійному розчиненні ЕАР на основі сплавів Al–Mg–Bi при вмісті алюмінію 95.5, 94.0 і 92.0 % мас. і відповідно магнію 1.5, 3.0 і 5.0 становить 823.44, 815.91 і 802.86 кДж. Тому реакція корозійного розчинення ЕАР у воді з виділенням водню є самопідтримуючою екзотермічною реакцією, що протікає з високою швидкістю. Причому, оскільки тепловий ефект реакції корозійного розчинення металів складових ЕАР – алюмінію й магнію різний ($Q_{Mg(OH)_2} \ll Q_{Al_2O_3}$), то зі збільшенням частки магнію в сплаві сумарний тепловий ефект реакцій (15) і (19) зменшується, що приводить до зниження швидкості виділення водню (див. табл. 3).

Таблиця 3. Залежність максимальних швидкостей виділення водню $v_{\max}^{H_2}$, л/м²·хв.; часу їх досягнення (τ_{\max}), хв.; ефективних констант швидкості, k_1 , хв⁻¹; індукційного періоду (τ_i), хв; від температури. Значення енергії активації E_a (кДж/моль) і теплоти розчинення Q , кДж корозійного розчинення Al* у воді

Кінетичні параметри	Температура °С					Q, кДж	E _a , кДж/моль
	225	250	275	300	325		
Al 95.5%–Bi 3.0%–Mg 1.5%							
$v_{\max}^{H_2}$, л/м ² ·хв.	561	1170	1674	2735	4033	794.79	19.5
τ_{\max} , хв.	27	4.5	1.8	0	0		
k_1 мін ⁻¹	0.153	0.197	0.247	0.281	0.341		
τ_i хв.	24.7	3.3	1.0	ОТС ^{1*}	ОТС		
Al 94.0%–Bi 3.0%–Mg 3.0%							
$v_{\max}^{H_2}$, л/м ² ·хв.	СНУ ^{2*}	903	1244	2597	3215	787.71	15.4
τ_{\max} , хв.	СНУ	5.7	2.5	0	0		
k_1 хв ⁻¹	СНУ	0.189	0.228	0.262	0.295		
τ_i хв.	СНУ	3.9	1.4	ОТС	ОТС		
Al 92.0%–Bi 3.0%–Mg 5.0%							
$v_{\max}^{H_2}$, л/м ² ·хв.	СНУ	834	1089	2346	3196	778.26	14.8
τ_{\max} , хв.	СНУ	6.7	3.2	0	0		
k_1 хв ⁻¹	СНУ	0.179	0.202	0.242	0.271		
τ_i хв.	СНУ	4.7	1.9	ОТС	ОТС		

ОТС^{1*} - Відсутній. СНУ^{2*} - Сплав не активний.

Отримання водню

Швидкість виділення водню (V_{H_2}) при взаємодії з водою алюмінію й магнію, активованих вісмутом, визначали з кінетичних кривих тиску водню, наведених на рис. 6. Значення тиску водню в реакторі перераховували на молярні об'єми ($p_{H_2} \rightarrow V_{H_2}$) відповідно до рівняння (3).

Отримані кінетичні криві $\Delta V_0/(S \cdot \Delta\tau) - \tau$ наведені на рис. 8 а-в.

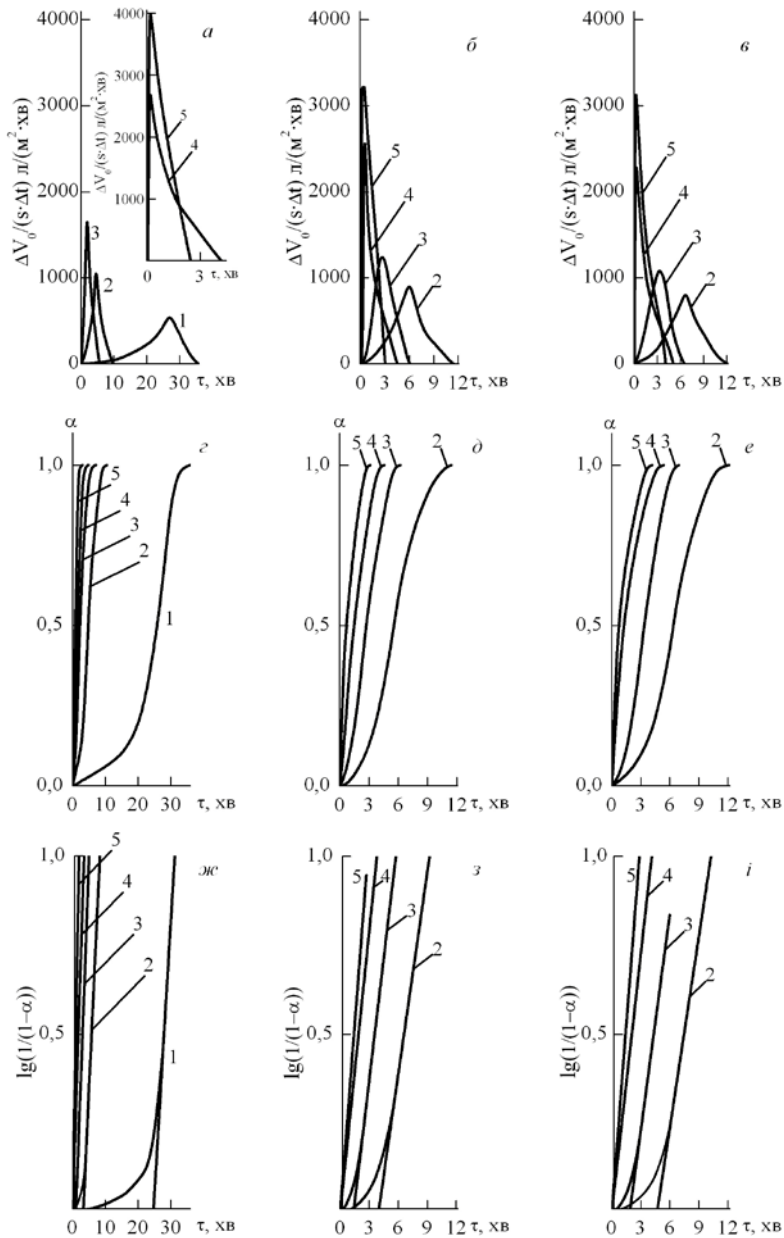


Рис. 8. Залежності швидкості виділення водню $\Delta V_0/(s \cdot \Delta t)$ від часу (а-в), ступені перетворення алюмінію (α) від часу (г-е), $\lg 1/(1-\alpha)$ від часу (ж-и) при взаємодії алюмінію й магнію 1.5 мас. %, активованих 3.0 % мас. вісмуту (а,г,ж), алюмінію й магнію 3.0 мас. %, активованих 3.0 % мас. вісмуту (б,д,з), алюмінію й магнію 5.0 мас. %, активованих 3.0 % мас. вісмуту (в,е,и) при температурах: 2 - 225; 3 - 250; 4 - 275; 5 - 300; 6 - 325

Отримання водню

Як видно, кінетичні криві $\Delta V_0/(S \cdot \Delta t)$ мають сигмовидну форму на початковій стадії й проходять через максимум. Визначальним фактором, що впливає на характер кінетичних кривих взаємодії активованого алюмінію й магнію з водою, є температура. Так, при низьких температурах протікає реакція рівномірного розчинення торців гнізд мікрокристалів і нанокристалів поверхні алюмінію з утворенням плівки беміта AlOOH , а при взаємодії наночастинок і мікрочастинок, збагачених магнієм поверхні магнію утворюється гідроксид магнію $\text{Mg}(\text{OH})_2$ по реакціях (12–15) і (16–19), що також утрудняє доступ, води й відвід газоподібного продукту реакції – водню від реакційної поверхні і, як наслідок, проявляється у вигляді періоду індукції, що приводить до малих швидкостях виділення водню: криві 2-4 на рис. 6 і 8. Причому, максимальна швидкість виділення водню при взаємодії ЕАР на основі алюмінію (95.5 %) і магнію (1.5 % мас.) з водою при 225, 250 і 275 °С активованих 3.0 мас. % вісмуту становить тільки 561; 1170 і 1674 л/(м²·хв) і досягає цих значень за 27; 4.0 і 1.8 хв відповідно. Дані значення й значення швидкостей виділення водню для інших сполук ЕАР наведено в таблиці 3. Для визначення періоду індукції (τ_i) розраховували ступінь перетворення активованого алюмінію (αAl^*) у реакції виділення водню з води. Ступінь перетворення визначали з відношення водню, що фактично виділився, у теперішній момент часу до кінцевого значення. Період індукції реакції визначали шляхом побудови кривих у координатах $\alpha \text{Al}^* - \tau$ і проведення дотичної в крапці перегину сигмовидної кривої. Отримані залежності α_i від τ наведені на рис. 8 г-е. Видно, що ступінь перетворення α_i є функцією температури. Причому, ступінь перетворення досягає одиниці тим швидше, чим вище температура. Так, період індукції при взаємодії алюмінію й 1.5 мас. % магнію активованих 3.0 мас. % вісмутом з водою при 225; 250 і 275 °С становить 24.7; 3.3 і 1.0 хв. див. табл. 3.

При температурах 300 і 325 °С реакція розчинення активованих алюмінію й магнію протікає зі значно більшою швидкістю на поверхні розділу зерен нано- і мікрокристалів, збагачених добавками металу-активатора вісмуту, концентрація якого перевищує об'ємну, внаслідок малих коефіцієнтів розподілу вісмуту ($K_{\text{Al-Bi}} = 0.37$) і магнію ($K_{\text{Al-Mg}} = 0.97$) в алюмінії й магнії. Тому при температурах 300 і 325 °С спостерігається більш різке збільшення швидкості виділення водню. У цьому випадку за рахунок бурхливого виділення водню на поверхні сплаву алюмінію з магнієм не встигає утворюватися суцільна плівка беміта AlOOH (зривається потоком водню) і гідроксида магнію $\text{Mg}(\text{OH})_2$, які утруднюють доступ реагенту – води (криві 5 і 6 на рис. 6 і 8) до реакційної поверхні сплаву Al-Mg-Bi . Максимальна швидкість виділення водню при взаємодії з водою при 300 і 325 °С алюмінію з 1.5 % мас. магнію,

Отримання водню

активованих 3.0 % мас. вісмуту становить 2735 і 4033 л/(м²·хв). Причому, у цьому випадку максимальна швидкість виділення водню проявляється вже на початку реакції взаємодії сплаву з водою (див. табл. 3), а при температурах 300-325 °С зникає період індукції (див. рис. 8 г-е й табл. 3).

Константи швидкості реакції розчинення Al* у воді k_1^2 розраховували по відомому рівнянню першого порядку для гетерогенної реакції:

$$\ln[1/(1-\alpha)] = k_1^2 \cdot \tau, - C \quad (20)$$

де k_1^2 - ефективна константа швидкості гетерогенної реакції розчинення, активованих Al* і Mg у воді; τ - час (хв); C – постійна інтегрування.

На рис. 8 ж-і наведені експериментальні дані в координатах $\ln 1/(1-\alpha) - \tau$ взаємодії з водою алюмінію й магнію (1.5-5.0 мас. %), активованих 3.0 мас. % вісмуту. При температурах 300-325°C хід кривих $\ln 1/(1-\alpha) - \tau$ лінійний (криві 5; 6 на рис. 8 ж-і), а при температурах 225-275 °С в області $\ln 1/(1-\alpha) \leq 0.10$ (що відповідає $\alpha \leq 0.20$) кінетичні криві не відповідають лінійності (криві 2-4 на рис. 8 ж-і). Нелінійна ділянка кривої, яка спостерігається при значеннях $\alpha \leq 0.20$, обумовлена індукційним періодом реакції. Лінійні ділянки кривих $\ln 1/(1-\alpha) - \tau$ були використані для розрахунку ефективних констант швидкості реакції k_1^2 взаємодії сплавів Al-Mg-Bi з водою з виділенням водню. Значення констант швидкості взаємодії алюмінію й магнію, активованих вісмутом з утворенням потрійної системи Al-Mg-Bi також наведено в таблиці 3.

Температурна залежність констант швидкості була використана для розрахунку ефективних енергій активації реакції взаємодії, активованих алюмінію й магнію з водою по рівнянню:

$$E_a = \operatorname{tg} \alpha \cdot R \cdot 2.303 \cdot 4.184 \cdot 10^3, \text{ кДж/моль}, \quad (21)$$

де R - газова постійна, рівна 1.987 кал/моль, $\operatorname{tg} \alpha$ - кутовий коефіцієнт експериментальних кривих у координатах $\ln ki - 1/T$. 4.184 - коефіцієнт перерахування калорії в Джоулі.

Отримані значення E_a , наведено в таблиці 3. Значення енергії активації реакції виділення водню з води алюмінієм і магнієм (3 % мас.), активованих вісмутом (3 % мас.) становить $E_a=14.8-19.5$ кДж/моль, що свідчить про дифузійний контроль швидкості виділення водню з води.

Дослідження показали, що максимальну активність до води й протіканню, наприклад, реакцій (15) і (19), проявляють алюмінієві сплави з наноструктурованою поверхнею й нанооб'ємною структурою сплавів, ЕАР що утворюються. На рис. 9 наведені мікроструктури свіжого зламу сплавів ЕАР на основі алюмінію й магнію,

Отримання водню

активованих вісмутом, зняті на растровому електроні мікроскопі JSM6490 LV (Японія), у режимі одержання зображення від датчика вторинних (SEI) і відбитих (BES) електронів.

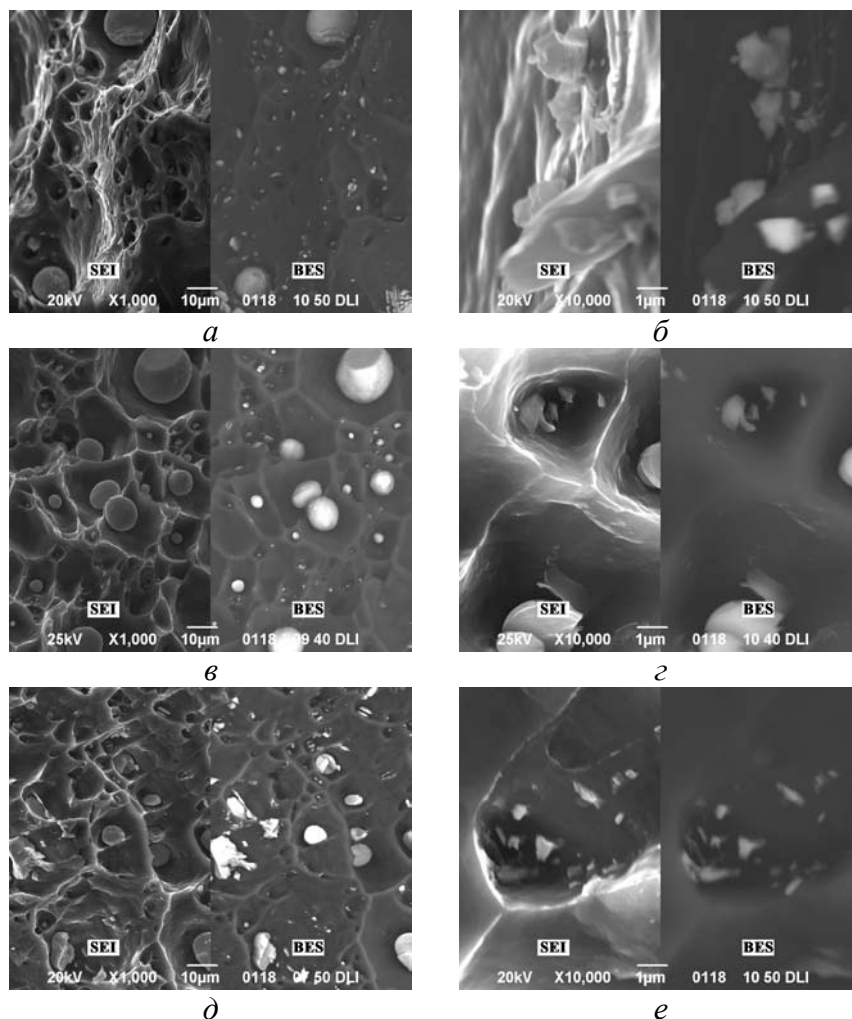


Рис. 9. Мікроструктура свіжого зламу алюмінію й магнію 1.5 мас. %, активованих 3.0 % мас. вісмуту (*a, б*); 3.0 мас. % алюмінію й магнію 3.0 мас. %, активованих 3.0 % мас. вісмуту (*в, з*); алюмінію й магнію 5.0 мас. %, активованих 3.0 % мас. вісмуту (*д, е*); у вторинні (SEI) і відбитих (BES) електронах при збільшенні в 1000 кратно (*a, в, з*) і 10000 кратно (*б, з, е*)

Як видно з даних рис. 9, на зламах сплавів чітко проявляються кулясті глобули, що мають розмір від 2 до 12 мкм, а також ребриста поверхня сплаву Al-Mg-Bi.

У таблиці 4 наведені результати елементного аналізу вихідних потрійних сплавів, а також свіжих зломів зразків сплавів Al-Mg-Bi заданого складу, отриманих методом рентгеноспектрального мікроаналізу за допомогою енергодисперсійного аналізатора (INCA 450), встановленого на мікроскопі JSM6490 LV.

Отримання водню

Таблиця 4. Елементний склад, отриманий методом рентгеноспектрального мікроаналізу за допомогою енергодисперсійного аналізатора (INCA 450), встановленого на мікроскопі JSM6490 LV для крапок на поверхні свіжого зламу сплаву бінарних систем Al–Mg, активованих добавками 3 % мас. вісмуту що містить 1.5;3.0 і 5.0 % мас. магнію

Спектр	Al	Mg	Ві	Сума
Al 95.5 % мас. Ві 3.0 мас. Mg 1.5 мас. крапки зазначені на рис. 10, а				
Спектр 1	95.19	1.25	3.56	100.00
Спектр 2	96.93	0.82	2.25	100.00
Спектр 3	91.30	1.68	7.02	100.00
Спектр 4	98.99	0.57	0.44	100.00
Спектр 5	98.64	0.65	0.71	100.00
Сумарний	86.21	3.36	10.43	100.00
Al 94.0 % мас. Ві 3.0 мас. Mg 3.0 мас. крапки зазначені на рис. 10, б				
Спектр 1	26.61	7.47	65.92	100.00
Спектр 2	86.73	1.89	11.38	100.00
Спектр 3	96.33	0.81	2.86	100.00
Спектр 4	46.88	3.93	49.19	100.00
Сумарний	83.09	4.80	12.11	100.00
Al 92.0 % мас. Ві 3.0 мас. Mg 5.0 мас. крапки зазначені на рис. 10, в				
Спектр 1	79.38	5.62	15.00	100.00
Спектр 2	82.59	6.03	11.38	100.00
Спектр 3	89.86	4.23	5.91	100.00
Спектр 4	95.48	4.29	0.23	100.00
Спектр 5	96.77	1.64	1.59	100.00
Сумарний	84.29	6.24	9.47	100.00

Співставлення даних таблиці 4 із крапками аналізу, зазначеними на рис. 10, показує, що практично сферичні глобули збагачені вісмутом, а поверхня сплавів збіднена як магнієм, так і вісмутом.

Кількісний склад глобул і нанокластерів, виявлених на поверхні свіжого зламу Al–Mg–Ві сплаву, також аналізували методом рентгеноспектрального енергодисперсійного аналізатора. Дані кількісного аналізу глобул і нанокластерів наведені в табл. 4. Зіставлення даних таблиці 4 із крапками аналізу, зазначеними на рис. 10, показує, що практично сферичні глобули збагачені вісмутом, а поверхня сплаву збіднена як магнієм, так і вісмутом.

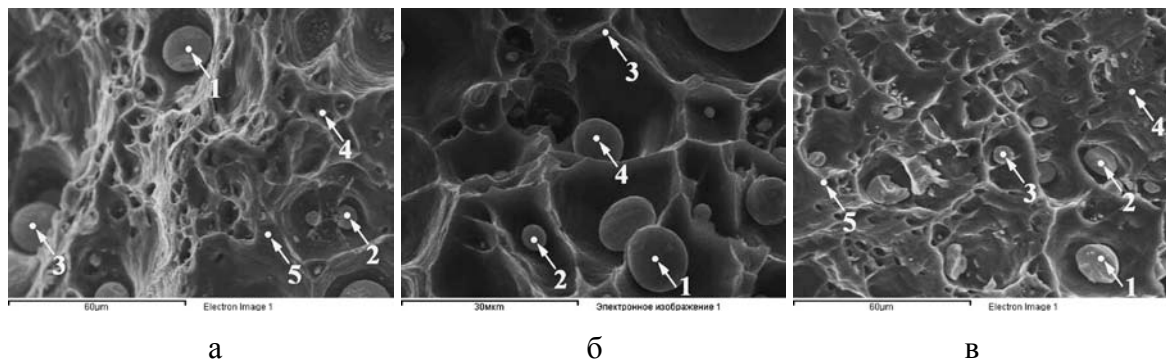


Рис. 10. Крапки на поверхні свіжого зламу алюмінію й магнію 1.5 мас. %, активованих 3.0 % мас. вісмуту (*а*), 33.0 мас. % алюмінію й магнію 3.0 мас. %, активованих 3.0 % мас. вісмуту (*б*), алюмінію й магнію 5.0 мас. %, активованих 3.0 % мас. вісмуту (*в*). для яких виконаний елементний аналіз методом рентгеноспектрального мікроаналізу за допомогою енергодисперсійного аналізатора (INCA 450), встановленого на мікроскопі JSM6490 LV при збільшенні: 2000 крат (*а*), 3000 крат (*б*), 2000 крат (*в*)

На рис. 9 чітко видна наноструктурована область сплаву, що складається з білих наночасток і кластерів як вільного алюмінію, так і інтерметаліду Al_3Mg_2 [26]. На рис. 9 видні білі мікрокрапки, що є наночастками магнію і інтерметаліду Mg_3Bi_2 (6-8 нм) і нанокластерами, що складаються приблизно з 5-12 наночасток вісмуту й магнію, а також магнію, зв'язаного в інтерметалід з алюмінієм вищенаведеної сполуки Al_3Mg_2 . Природно, у досліджуваному сплаві також присутні вільні наночастинки й кластери магнію. На рис. 9 видно білі мікрочасточки, що є наночастками інтерметаліда Mg_3Bi_2 (4-6 нм). Про утворення інтерметалідів свідчать дані рентгенофазового аналізу наведені на рис. 7 в.

Слід зазначити, що гетерогенний розподіл алюмінію, магнію й вісмуту в глобулах, нанокластерах і наноструктурованих частках приводить до утворення величезного числа нанорозмірних гальванічних елементів (ГЕ). Ці нанорозмірні ГЕ мають високе значення е.р.с. Останнє обумовлене тим, що по даним [39] алюміній має електронегативний потенціал, рівний $E_{Al^{3+}/Al^0}^0 = -1.662$ В, магній ще більш електронегативний потенціал рівний $E_{Mg^{2+}/Mg^0}^0 = -2.363$ В, а вісмут має електропозитивний потенціал, рівний, $E_{Bi^{3+}/Bi^0}^0 = 0.200$ В, і як наслідок, е.р.с. ГЕ, що утворюються в досліджуваних потрійних сплавах Al–Mg–Bi бінарних ГЕ сплавах Al–Bi і Mg–Bi мають високі значення. Так, е.р.с. нанорозмірного елемента Al–Bi рівна $\Delta E = 0.200 - (-1.662) = 1.862$ В, а ЭДС Mg–Bi $\Delta E = 0.200 - (-2.363) = 2.563$ В. Цим, поряд з іншими вище наведеними факторами, (наноструктурований об'єм ЕАР) також

Отримання водню

пояснюється більша ефективність вісмуту як активатора реакційної здатності алюмінію й магнію в реакції виділення водню з води в порівнянні з іншими металами – активаторами (галієм, індієм і ін. [1, 2]. Як наслідок утворення нанорозмірних ГЭ з високим значенням ЭДС, корозійне розчинення сплаву Al–Mg–Bi у воді з виділенням водню протікає з високою швидкістю. Швидкість виділення водню з води становить 3293–4033 л H₂/(м²·хв).

* * *

Методом високотемпературної волюмометрії при високих тисках і температурах 225–325 °С вивчена кінетика й механізм взаємодії з водою потрійного сплаву Al–Mg–Bi, в якому вісмут виконує роль активатора, що надає високу реакційну здатність алюмінію й магнію до води. Розраховані кінетичні параметри реакції виділення водню з води – константи швидкості, енергії активації й ступені перетворення алюмінію й магнію, при взаємодії з водою по корозійному механізму розчинення потрійного сплаву Al–Mg–Bi у воді з виділенням водню.

За допомогою рентгенофазового аналізу встановлено фазовий склад Al–Mg–Bi сплаву й показано, що при кристалізації Al–Mg–Bi сплаву спостерігається утворення інтерметалідів, Bi₂Mg₃ і Al₃Mg₂. Також було встановлено склад продуктів взаємодії з водою потрійного сплаву Al–Mg–Bi, так продуктами взаємодії є бемит AlOOH і гідроксид магнію Mg(OH)₂.

Запропонований механізм корозійного розчинення активованого алюмінію й магнію у воді з утворенням беміту (AlOOH) і гідроксида магнію (Mg(OH)₂) з виділенням водню з води з високими швидкостями, що досягають 3293–4033 лH₂/(м²·хв). За допомогою електронного мікроскопа JSM6490 LV (Японія) виявлені наноструктуровані частки компонентів сплаву Al–Mg–Bi і визначені особливості їх хімічного складу. Отримані значення E_a , наведено в таблиці 3. Значення енергії активації реакції виділення водню з води алюмінієм і магнієм (3 % мас.), активованих вісмутом (3 % мас.) становить $E_a=14.8-19.5$ кДж/моль, що свідчить про дифузійний контроль швидкості виділення водню з води.

Методом високотемпературної волюмометрії вивчена кінетика й механізм взаємодії активованого вісмутом і галієм алюмінію з водою в інтервалі температур 150–325 °С. Розраховані кінетичні параметри реакції й запропонований механізм виділення водню з води алюмінієм, активованим галієм або вісмутом у бінарних (Al–Ga, Al–Bi) і трикомпонентних ЕАР (Al–Mg–Bi).

Отримання водню

Розраховані константи швидкості, енергії активації й ступені перетворення алюмінію, активованого галієм або вісмутом у зазначеному інтервалі температур у реакції взаємодії з водою з виділенням водню й утворенням беміту (AlOON). При цьому швидкість виділення водню складала при $300\text{ }^\circ\text{C}$ для алюмінію, активованого 3.0 % мас. галієм $987\text{ л}/(\text{м}^2\cdot\text{хв})$ і 2300; $2600\text{ л}/(\text{м}^2\cdot\text{хв})$ для алюмінію активованого 7.5; 10.0 % мас. вісмуту.

За допомогою електронного мікроскопа ZEISS EVO 50XVP виявлено, що вісмут у системі Al–Bi утворює як глобули BiAl_x і кластери Bi_n ($n = 3-6$), так і наноструктуровані частки сплавів Al–Bi, збагачені тим або іншим компонентом під впливом поверхневого натягу й міжатомної взаємодії компонентів у бінарній системі Al–Bi. Те ж відноситься до сплаву Al–Ga.

Перелік посилань

1. Козин Л.Ф., Волков С.В. Современная энергетика и экология. Проблемы и перспективы. – Киев: Наукова думка, 2006.
2. Козин Л.Ф., Волков С.В. Водородная энергетика и экология. – Киев: Наукова думка, 2002.
3. Гопиенко В.Г., Черепанов В.П., Зотикова А.Н. и др. // Цв. металургия. – 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 МКИ⁵С 01 В 3/08/. – Оpubл. 23.12.91.; Бюл. изобрет. № 47.
6. Шейдлин А. Е., Жук А. З. // Рос. хим. журнал. – 2006. – 50, №6. – С. 105–108.
7. Пат. 1436733. Англия. – Оpubл. 26.05.76.
8. А.с. 535364 СССР МКл С22, С21/00. Оpubл. 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.
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. Пат. № 35192 України. (19) UA МПК С01В 3/012. – Оpubл. 10,09,2008
13. Козин Л.Ф., Сахаренко В.А., // Укр.хим.журн. – 1984. – Т.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 standar Electrode Potentials. –New York: J.Wiley and Sone, 1978.
16. Даркен Л.С., Гурри Р.В. Физическая химия металлов. – М.: Metallurgizdat, 1980.
17. Козин Л.Ф. Амальгамная пирометаллургия. Физико–химические основы. – Алма–Ата: Наука, 1973.
18. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов Т.1 – М.: Metallurgizdat, 1962.
19. Элиот Р. П. Структуры двойных сплавов. – М.: Metallurgiya, 1970. Т.1.
20. Шанк Ф. Структуры двойных сплавов. – М.: Metallurgiya, 1973.
21. Польшванний И.Р., Абланов А.Д., Батырбекова С.А., Сысоев Л.И. Metallurgiya висмута.– Алма–Ата: Наука, 1973. –186 с.
22. Иванова Р.В. Химия и технология галлия. – М.: Metallurgiya, 1973.
23. Ниженко В.И., Флока Л.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов. Справочник. – М.: Metallurgiya, 1981.
24. Коррозия. Справочник / Под ред. Л.Л. Шрайера, пер. с англ. – М.: Metallurgiya, 1981.
25. Naughton J. L. Constitution of alloys bibliography. London: J. Inst. Metals, 1956. – P. 236
26. Hultgren R., Orr R.L., Anderson Ph.D., Kelley K.K. Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys. –John Wiley & Sons, Inc., 1963. – 963 p.
27. Козин Л.Ф. Физико–химия и metallurgiya высокочистой ртути и ее сплавов. Киев: Наукова думка, 1992.
28. Козин Л.Ф. Физико–химические основы амальгамной metallurgии. – Алма–Ата: Наука, 1964.
29. Zintl, Husemann // Z. Phys. Chem., 1933. – v. 21. – P. 138.
30. Swanson, Tatge // Natl. Bur. Stand(U.S.). 1953. Cric. 539,1, 11
31. Smith, D., Yu, Penn // State Univ., University Park, 1975 PA, USA. ICDD Grant–in–Acad.
32. Chistoph, G. G. et al // Clays Clay Miner, Proc. Conf. 27.81(1979).
33. Schaufelberger et al // High Temp. Pressures, 5.221 (1973).
34. Лидин Р. А., Андреева Л. Л., Молочко В. А. Константы неорганических веществ. Справочник. – Москва, 2006.
35. Лякышев Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. – Москва Машиностроение, 1996. – Т. 2.
36. Manas Paliwal, In–Ho Jung. Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry 2010 –V. 34. – P. 51.

Отримання водню

37. Desgranges, L., Calvarin, G., Chevirier, G., Acta Crystallogr., Sec B // Structural Science., 1996, – V. 52. – P 82.
38. Лукашев Р.В. Водород–аккумулирующие и водород–генерирующие материалы на основе MgH_2 , содержащие углерод. Автореф. дисс. на соиск. ученой степени канд. хим. наук. МГУ. Москва, 2008. 24 с.
39. Справочник по электрохимии. Под. ред. А.М. Сухотина. – Л.: Химия, 1981. – 486 с.