



УДК 669.762.2:669.761

*А.Ю. Баймаков, С.Ю. Петрович, В.А. Липин,
А.Л. Шахмин, Е.А. Еремин*

ГЕНЕРАЦИЯ ВОДОРОДА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ СИСТЕМЫ АЛЮМИНИЙ—МАГНИЙ С ВОДОЙ, КИСЛОТНЫМ И ЩЕЛОЧНЫМ РАСТВОРАМИ

*A.Yu. Baimakov, S.Yu. Petrovich, V.A. Lipin,
A.L. Shahmin, E.A. Eremin*

HYDROGEN GENERATION AT INTERACTION OF POWDERS OF METALS AND ALUMINUM-MAGNESIUM SYSTEM ALLOYS WITH WATER, ACID AND ALKALINE SOLUTIONS

Исследовано взаимодействие порошков алюминия, магния и их сплавов с водой, раствором NaOH ($pH = 11$) и HCl ($pH = 3$). Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на установке «Нано-Фаб 25» изучен фазовый состав образующейся оксидной пленки на поверхности частиц порошков. Определена зависимость выделения водорода от состава сплава и pH раствора. Для генераторов водорода и теплообразующих устройств оптимально использование взаимодействия порошка алюминия с раствором NaOH.

АЛЮМИНИЙ. МАГНИЙ. СПЛАВ. ПОРОШОК. ПОВЕРХНОСТЬ. ОКИСЛЕНИЕ. АЛЮМИНАТ. ВОДОРОД.

Interaction of powders of aluminum, magnesium and their alloys with water, NaOH solution ($pH = 11$) and HCl ($pH = 3$) is investigated. By the method of X-ray Photoelectron Spectroscopy at «Nano-Fab 25» setting studies phase structure formed оксидной a film on a surface of particles of powders. Dependence of allocation of hydrogen on structure of an alloy and pH solution is defined. For generators of hydrogen and heatforming devices optimum use of powder of aluminum and NaOH solution.

ALUMINIUM. MAGNESIUM. ALLOY. POWDER. SURFACE. OXIDATION. ALUMINATE. HYDROGEN.

Существуют многочисленные автономные устройства, работающие как генераторы тепла и водорода, потребность в которых имеется в самых разных областях техники, в том числе бытовой [1].

Дисперсный алюминий, магний и их смеси, активированные добавками никеля, меди, галлия и др., при взаимодействии с растворами щелочей и кислот могут быть основой простых и относительно дешевых источников выделения тепла и образования водорода [2, 3]. Эти металлы имеют низкую плотность, отличаются доступностью и относительно небольшой ценой.

Сведения о характере взаимодействия сплавов с растворами щелочи и кислоты представляют интерес, так как меняя состав сплавов и реагентов можно управлять процессом и по-

лучать необходимую, постоянную во времени интенсивность и длительность работы устройства.

Магний с алюминием в равновесных условиях образуют твердый раствор и два конгруэнтно плавящихся соединения — Mg_5Al_8 и $Mg_{17}Al_{12}$ [4]. Однако в неравновесных условиях быстрого охлаждения, происходящего при получении порошков распылением азотом, образуются сферические частицы, состоящие из гомогенного твердого раствора [1].

Было проведено исследование взаимодействия порошков алюминия, магния и их сплавов с водой, растворами соляной кислоты ($pH = 3$) и гидроксида натрия ($pH = 11$) (см. табл.). Дисперсность порошков находилась в пределах 0–50 мкм.

Таблица 1

Характеристики порошков, использованных в исследованиях

Марка порошка	Содержание Mg + MgO, мас. %	Удельная поверхность*, см ² /г	Плотность, г/см ³
ПМ-5	99,95	1634	1,74
АМД-50	50±2	913	2,11
АМД-30	30±1	1075	2,31
АМД-10	10±0,5	926	2,55
АСД-1	следы	1287	2,69

* Определяли методом газопроницаемости на приборе ПСХ-8А.

Защитные свойства оксидных пленок на металлах и сплавах характеризует величина коэффициента Пиллинга — Бедворса (α) [1]:

$$\alpha = \frac{M_{\text{оксид}} \rho_{\text{Me}}}{A_{\text{Me}} \rho_{\text{оксид}} n}, \quad (1)$$

где M — молекулярная масса, A — атомная масса, ρ — плотность, n — число атомов металла в формуле оксида.

При $\alpha > 1$ оксидная пленка защищает металл от окисления, при $\alpha < 1$ оксидный слой имеет рыхлую структуру и не обеспечивает надежной защиты металла. По расчету для алюминия — $\alpha = 1,45$, для магния — $\alpha = 0,81$, следовательно, поверхностная пленка магния не может предотвратить окисление на воздухе и коррозию в водных средах. Поверхностная пленка компактного алюминия, напротив, плотная и служит надежной защитой от взаимодействия с газами и жидкостями [5].

Особенность алюминиевых порошков, полученных газовым распылением азотом с примесью кислорода, в том, что окисление капель происходит до кристаллизации их объема. Затвердевая, металл теряет 17 % объема относительно исходной капли расплава, отчего оксидная пленка оказывается велика по отношению к металлическому ядру, на ней появляются складки и трещинки, снижающие защитные свойства поверхностного слоя [2].

Полученные ранее результаты исследования на электронном микроскопе поверхностной пленки алюминиевого порошка, содержащего 2–3 % магния, показали, что она состоит из аморфного Al_2O_3 и отдельных включений кристаллов MgO [6].

В нашей работе фазовый состав поверхности частиц распыленных порошков сплавов Al–Mg

изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на установке «Нано-Фаб 25» [7]. Было установлено, что в поверхностном слое содержится значительно больше магния, чем в сплаве, из которого был получен порошок. Например, поверхностная пленка на частицах порошка, полученного из сплава с практически равным атомным содержанием магния и алюминия, имела 79,4 ат. % Mg и 20,6 ат. % Al от суммы металлов (за вычетом кислорода). Это объясняется тем, что магний — поверхностно-активное вещество по отношению к алюминию, и поэтому поверхностный слой частиц распыленного порошка обогащается им.

В ходе анализа химическое состояние атомов определялось путем сопоставления энергии связи компоненты разложения экспериментального спектра с литературными данными [8, 9]. Количество атомов магния или алюминия в той или иной химической связи определялось исходя из соотношения площадей компонент разложения (рис. 1, а, б). Эффект «зарядки» определялся по линии $\text{C}1s$, соответствующей C–H связям (285 эВ). В спектре $\text{C}1s$ также присутствуют компоненты аморфного углерода с энергией связи 284,7 эВ.

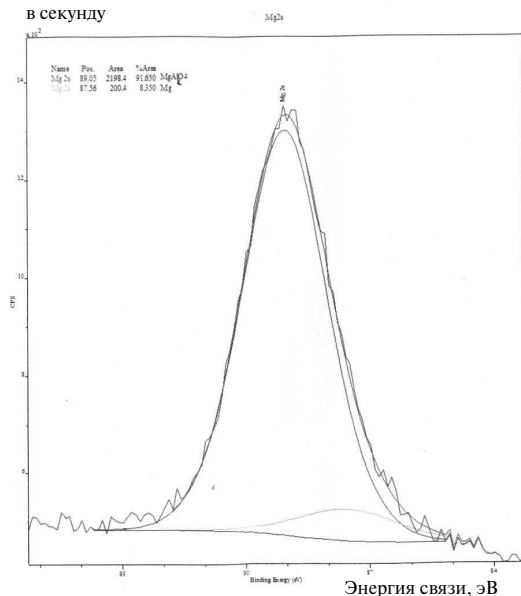
Результаты анализа количества и вида присутствия магния в поверхностном слое приведены на рис. 1. Из полученных фотоэлектронных спектров и результатов разложения линий спектра Mg2s и Al2s на компоненты установлено, что в поверхностном слое капле материала в результате совместного окисления жидких металлов, имеющих близкое сродство реакций с кислородом, образуется поверхностная оксидная пленка, содержащая оба этих металла.

Поиск соответствия химического состояния атомов образца и энергии связи полученных

Name	Pos.	Area	% Area
Mg2s	89,05	2198,4	91,650
Mg2s	87,56	200,4	8,350

Name	Pos.	Area	% Area
Al2s	119,26	741,6	84,766
Al2s	116,87	133,3	15,234

a) Количество импульсов в секунду



б) Количество импульсов в секунду

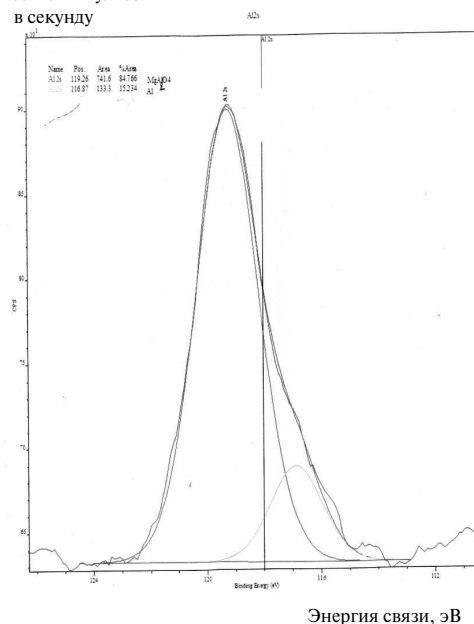


Рис. 1. Соотношение частоты импульсов и энергии связи атомов магния и алюминия и результаты анализа в поверхностном слое образца сплава Al-Mg по данным фотоэлектронной спектроскопии (а — магний, б — алюминий)

компонент разложения экспериментальных спектров производился по известным эталонным энергиям связи [8, 9]. Анализ позволил сделать вывод, что наиболее вероятное оксидное соединение в поверхностной пленке — алюминат магния $MgAl_2O_4$. Разница в энергиях связи для основных компонент экспериментальных спектров и эталонов [10, 11] в этом случае не превышает 0,3 эВ. Если интерпретировать полученные данные таким образом, что в поверхностной пленке содержится смесь оксидов алюминия и магния, то в этом случае разница в энергиях связи для экспериментальных спектров и эталонов составляет не менее 1 эВ.

Поскольку метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии поверхностно-чувствителен, то наличие $MgAl_2O_4$ идентифицируется в поверхностном слое толщиной не более 100 Å. Возможно, что более глубокие слои содержат индивидуальные оксиды магния и алюминия.

По величине площади графика (см. рис. 1, а) определено, что в данном образце поверхностный слой содержит 91,65 ат. % магния в виде

алюмината магния, а остальные 8,35 ат. % — в виде свободного металла. На рис. 1, б приведены результаты анализа алюминия: 84,77 ат. % находятся в структуре алюмината магния и 15,23 ат. % составляет свободный металл.

Наличие на рис. 1 компонент разложения, соответствующих металлическому магнию и алюминию, свидетельствует о том, что слой оксида не превышает глубину выхода фотоэлектронов, ионизированных с 2s-оболочки магния и алюминия. Поскольку в результатах анализа проявляется металлическая компонента, расположенная под оксидным слоем, то соотношение глубины выхода фотоэлектронов и количеств оксидной и металлической фаз позволяет оценить толщину поверхностной пленки — она не более 5 нм.

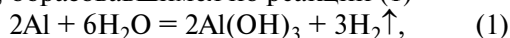
В случае, когда поверхность представляет собой рыхлую пористую структуру, оценка толщины оксидного слоя увеличится не менее, чем в два раза.

Результаты анализов других образцов показали, что при отклонении соотношения атомных количеств магния и алюминия в поверхностном

слое от стехиометрического для алюмината (1:2) образуется двухфазная структура из алюмината магния с избытком оксида алюминия или оксида магния.

Химическую активность порошков алюминия, магния и их сплавов по отношению к дистиллированной воде, а также растворам HCl и NaOH определяли исходя из объема выделившегося водорода по стандартной методике согласно ГОСТ 6058–73.

На рис. 2 приведена зависимость от времени приведенного количества водорода, выделившегося при взаимодействии алюминия, магния и их сплавов с дистиллированной водой при 40 °С. Активное выделение водорода в первые минуты эксперимента связано с наличием дефектов в поверхностной пленке частиц порошка. После их «залечивания» гидроксидом алюминия, образовавшимся по реакции (1)



порошок алюминия практически переставал взаимодействовать с водой.

У порошков сплавов поверхностная пленка неплотная, ее проницаемость для воды увеличивается пропорционально росту содержания магния. Поэтому в экспериментах со сплавами выделение водорода при увеличении содержания в них магния (табл. 1) происходит более интенсивно.

В экспериментах при температурах 50 и 60 °С получены аналогичные по форме графики, но количество выделившегося водорода больше. Например, к 45-й минуте при 60 °С выделилось на порядок больше водорода, чем при 40 °С.

На рис. 3, а приведена зависимость количества выделившегося водорода от времени взаимодействия исследованных порошков с раствором соляной кислоты ($pH = 3$) при температуре 40 °С. Из-за значительно большего объема выделяющегося водорода, чем в экспериментах с водой, появилась необходимость на порядок увеличить масштаб по оси ординат.

Экспериментально было установлено, что порошок алюминия АСД-1 в сравнении с порошками, содержащими магний (см. табл. 1), в незначительной степени растворялся в соляной кислоте. Возможно, это связано с образованием плотной нерастворимой в соляной кислоте поверхностной пленки, компонентами которой являются основные соли $Al_2Cl_n(OH)_{6-n}$ [10]. Остальные порошки — магний и его сплавы с алюминием, имеющие пористую поверхностную пленку, содержащую растворимый в HCl оксид магния, — активно реагировали с раствором соляной кислоты. С увеличением содержания магния увеличивалась интенсивность выделения водорода.

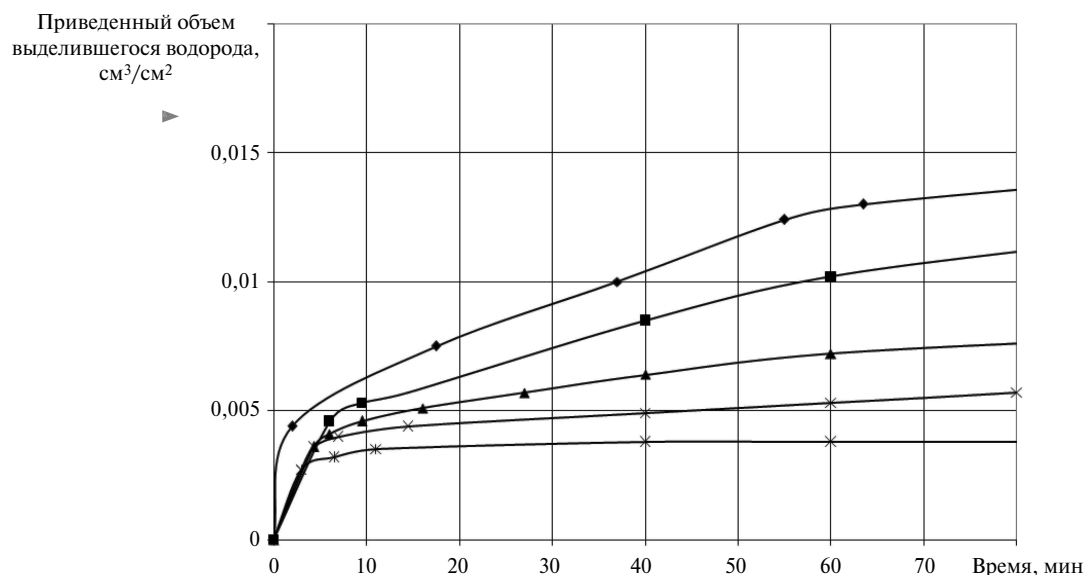


Рис. 2. Зависимость выделившегося приведенного объема водорода от времени взаимодействия с дистиллированной водой ($pH = 7$) при 40 °С (◆ — ПМ-5; ■ — АМД-50; ▲ — АМД-30; ✕ — АМД-10; * — АСД-1)

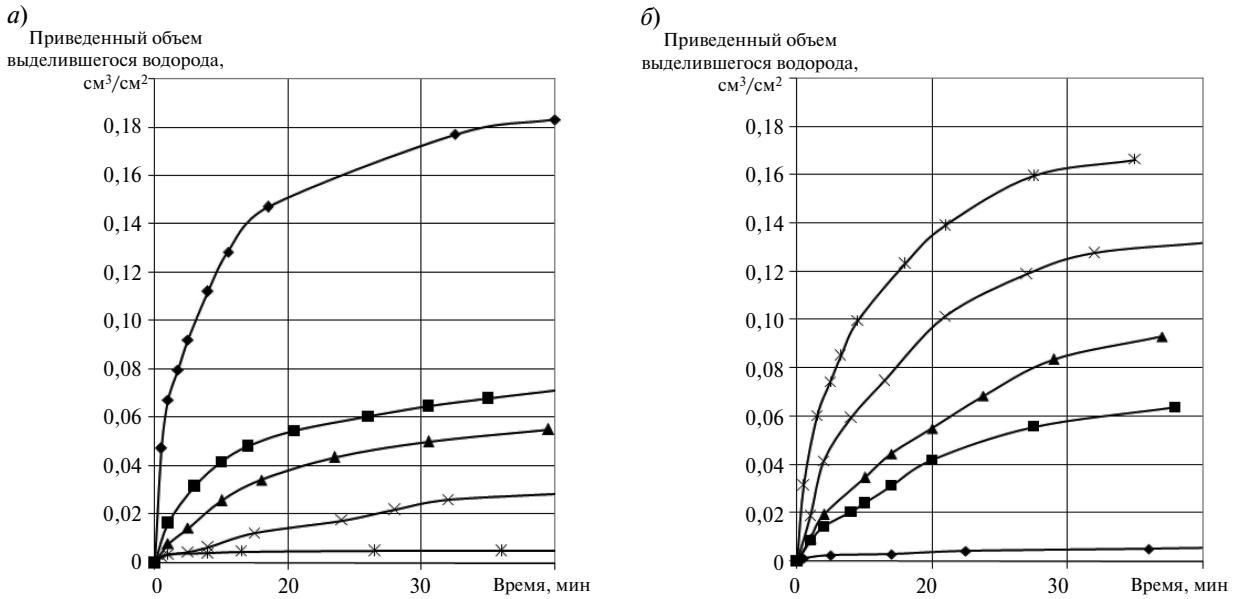


Рис. 3. Зависимость приведенного объема выделившегося водорода от времени взаимодействия порошков при 40 °С с растворами: HCl, pH = 3, и NaOH, pH = 11, б
 (◆ — ПМ-5; ■ — АД-50; ▲ — АД-30; × — АД-10; * — АД-1)

На рис. 3, б приведена аналогичная зависимость при взаимодействии с раствором NaOH (pH = 11). Магний с ним практически не реагирует. Порошки из чистого алюминия и его сплавов с магнием активно взаимодействуют с этим раствором. Происходит растворение содержащихся в поверхностных пленках Al₂O₃ и Al(OH)₃,

открываются ювенильные поверхности металла и начинают реагировать с гидроксильными ионами.

На рис. 4 приведены зависимости объема водорода, выделившегося в воде, щелочной и кислых средах, от содержания магния в сплаве Al-Mg на 45-й минуте эксперимента при 40 °С.

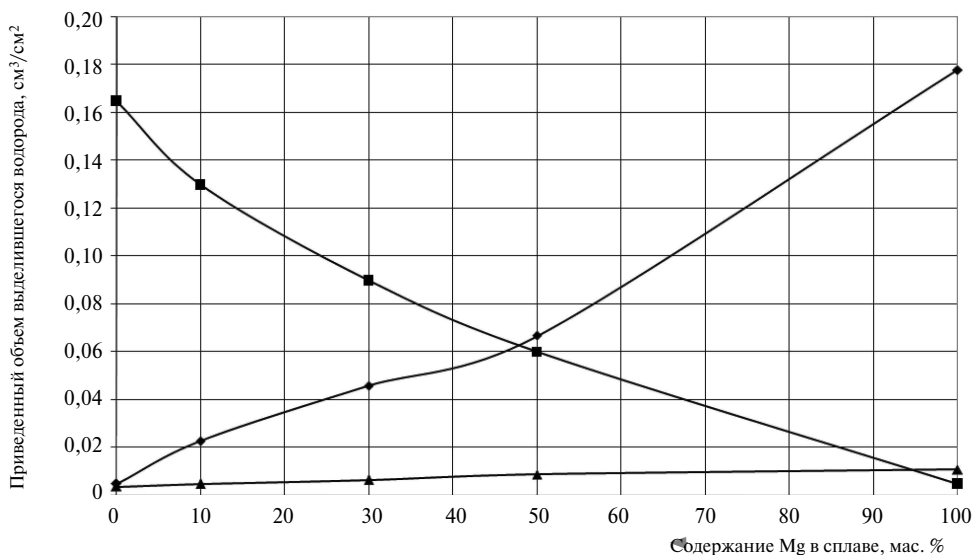


Рис. 4. Зависимость приведенного объема выделившегося водорода в различных средах от содержания магния в сплаве на 45-й минуте эксперимента
 (◆ — HCl; ■ — NaOH; ▲ — H₂O)

Время выбрано произвольно, так как предполагается, что к этому моменту процесс установился. Получены две симметрично расположенные кривые, пересекающиеся вблизи точки с равным содержанием алюминия и магния. Это означает, что схема взаимодействия алюминия и магния с растворами одинакова: разрушается защитная поверхностная пленка, открывается доступ реагента к металлу и в сплаве реагирует одна из составляющих.

Поверхностная пленка из алюмината магния $MgAl_2O_4$ на сплаве Al—Mg имеет плотную бездефектную пленку, предохраняющую на воздухе металл от окисления. Однако она не защищает порошки от коррозии в кислотной и щелочной средах, т. к. даже в связанном виде MgO растворяется в кислоте, а Al_2O_3 — в щелочи.

Результаты экспериментов, приведенные на рис. 4, показывают, что максимальное количество водорода можно получить, используя «чистые» металлы. Применение сплавов не ускоряет выделение водорода.

Для практического применения в генераторах водорода и нагревательных элементах более эффективен порошок алюминия с раствором NaOH. Этот материал производится в большом масштабе, удобно транспортируется, хорошо хранится и легко дозируется [1].

Отработанный раствор NaOH, обогащенный алюминатом натрия, может быть использован при производстве специальных сортов гидроксидов алюминия, применяемых, например, для получения оксидов алюминия для катализаторов и других целей.

Выводы

Поверхностная пленка частиц порошка, полученного распылением алюминиево-магниевого сплава, значительно обогащена магнием, являющимся поверхностно-активным металлом в комбинации с алюминием.

В результате совместного окисления алюминия и магния при распылении в оксидной пленке порошка образуется алюминат магния.

Результаты опытов с порошками из алюминия, магния и их сплавов в растворах соляной кислоты и гидроксида натрия показали, что решающую роль в процессе играют свойства оксидов металлов, образующих поверхностную пленку.

Для получения водорода можно использовать взаимодействие магния с раствором HCl или алюминия с раствором NaOH; во втором случае производительность будет выше.

Использование порошков сплавов Al—Mg для генерации водорода как в кислой, так и в щелочной среде нецелесообразно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Гопиенко, В.Г.** Металлические порошки алюминия, магния, титана и кремния. Потребительские свойства и области применения [Текст] / В.Г. Гопиенко, С.Ю. Петрович, В.П. Черепанов и др.; под ред. чл.-кор. РАН проф. А.И. Рудского.— СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2012. — 356 с.
2. **Гопиенко, В.Г.** Химические тепло- и газообразующие смеси на основе порошков алюминия, магния и их сплавов [Текст] / В.Г. Гопиенко, В.П. Черепанов, А.Н. Зотикова, Л.В. Курашкин // Цветные металлы.— 2000. № 1.— С. 65–68.
3. **Колбнев, И.Л.** Исследование кинетики выделения водорода при взаимодействии порошков некоторых алюминиевых сплавов с водой [Текст] / И.Л. Колбнев, Н.Ф. Волюнец, Р.Г. Сармурзина [и др.] // Сб. тр. ВАМИ: Совершенствование технологии производства кремния и порошков.— Л., 1986.— С. 61–65.
4. **Мондольфо, Л.Ф.** Структура и свойства алюминиевых сплавов [Текст] / Л.Ф. Мондольфо.— М.: Металлургия, 1979.— 640 с.
5. **Щербаков, В.К.** Структура и формирование оксидной и металлической фаз распыленных алюминиевых порошков [Текст] / В.К. Щербаков, А.К. Локенбах, Н.А. Запорина // Сб. тр. ВАМИ: Совершенствование технологии литья, обработки алюминия, производства кремния и порошков.— СПб., 1992.— С. 52–59.
6. **Young-Won, K.** Surface Oxides in PM Aluminum Alloys [Текст] / K. Young-Won, W.M. Griffith, F.H. Froes // Journal of metals.— 1985. № 8.— P. 27–31.
7. http://www.rusnanonet.ru/equipment/ntmdt_nano-fab25_es
8. **Moulder, J.F.** Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy [Текст] / J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben.— Physical Electronics, Eden Prairie, MN.— 1995.— 262 s.
9. <http://srdata.nist.gov/xps>
10. **Haycock, D.E.** The Electronic Structure of Magnesium Dialuminium Tetraoxide (Spinel) Using X-Ray Emission and X-ray Photoelectron Spectroscopic. [Текст] / D.E. Haycock, C.J. Nicholls, D.S. Urch, M.J. Webber, G.J. Wiech.— J. Chem. Soc. Dalton Trans.— 1978. Vol. 12.— P. 1785.
11. **Strohmeier B.R.** Magnesium Aluminate ($MgAl_2O_4$) by XPS. Surf. Sci. Spectra. 1994. № 3.— P. 121.
12. **Патент США 4944933.** Preparation of basic aluminium halides.— C01F/56/— 1990.

БАЙМАКОВ Александр Юрьевич — кандидат технических наук, доцент, старший научный сотрудник Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, Политехническая ул. д. 29, Санкт-Петербург, Россия
(812) 294-42-98
lmpa2010@mail.ru

ПЕТРОВИЧ Сергей Юрьевич — заведующий лабораторией Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, Политехническая ул. д. 29, Санкт-Петербург, Россия
(812) 294-42-98
lmpa2010@mail.ru

ЛИПИН Вадим Аполлонович — доктор технических наук, профессор кафедры физико-химии и технологии микросистемной техники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, Политехническая ул. д. 29, Санкт-Петербург, Россия
(812) 552-77-67
vadim.lipin@km.ru

ШАХМИН Александр Львович — кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физико-химии и технологии микросистемной техники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, Политехническая ул. д. 29, Санкт-Петербург, Россия
(812) 552-77-67
alshakhmin@yandex.ru

ЕРЕМИН Евгений Александрович — студент Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, Политехническая ул. д. 29, Санкт-Петербург, Россия
(812) 294-42-98
lmpa2010@mail.ru