

АЛЮМИНИЕВЫЙ СПЛАВ ДЛЯ ГЕНЕРИРОВАНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ВОДЫ

**Институт инженерной электроники и промышленных технологий, АНМ,
ул. Академией, 3/3, г. Кишинев, МД-2028, Республика Молдова*

***Институт прикладной физики, АНМ,
ул. Академией, 5, МД-2028, г. Кишинев, Республика Молдова, grabco@phys.asm.md*

Введение

Вследствие конечных запасов традиционного органического топлива перед человечеством постоянно стоит проблема поиска и освоения альтернативных источников энергии. Одним из них является водород – высокоэффективный и экологически чистый энергоноситель. Наиболее привлекательна возможность получения водорода из воды, запасы которой практически не ограничены.

Публикация статьи [1] о получении водорода прямым расщеплением воды с помощью фотокатализаторов под действием видимого света вызвала бурный рост количества синтезированных полупроводниковых фотокатализаторов. Были получены и исследованы различные смешанные полупроводниковые материалы, способные поглощать видимый свет. Среди них высокоактивные соединения $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ ($\text{M} - \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{In}^{3+}, \text{Y}^{3+}$) пироклоровой BiMO_4 ($\text{M} - \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$), стиботанталитовой и InMO_4 ($\text{M} - \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$) вольфрамитовой структуры [2–4].

В Академии наук Молдовы на протяжении последних пяти лет интенсивно велись работы по извлечению водорода из воды. С.П. Мунтян самостоятельно разработал технологию получения сложных оксидных полупроводников, потенциальных фотокатализаторов, методом твердофазного взаимодействия [5]. Исследованы фотокаталитические свойства следующих таких синтезированных соединений: BiSbO_4 , $\text{Bi}_{1,5}\text{ZnNb}_{1,5}\text{O}_7$, Bi_2YNbO_7 , $\text{Bi}(\text{Ta}_{0,8}\text{Nb}_{0,2})\text{O}_4$ и Bi_2YTao_7 . Все они активны, но последние два наиболее перспективны – содержание водорода в пробе газа, выделившегося при освещении их водной суспензии 400-ваттной ртутной лампой, – 25 и 20% соответственно.

Другой современный экономически выгодный способ получения водорода из воды состоит в использовании реакции алюминия с водой. Очистить металл от защитной оксидной пленки удастся, в частности, с помощью специальных добавок к нему небольших количеств Ga, In, Sn [6]. При введении в воду сплава, на 95% состоящего из Al, а на 5% из сложного сплава (Ga, In, Sn) в различных пропорциях, алюминий вступает в реакцию окисления, в результате которой выделяются водород и тепловая энергия, а алюминий переходит в форму оксигидроксида. Сплав (Ga, In, Sn) препятствует образованию оксидной пленки, но не участвует в реакции и может быть использован заново практически без потерь. С учетом того, что алюминий – один из самых распространенных металлов на земле, а Ga, In, Sn – редкие металлы, но могут использоваться многократно, можно утверждать, что данный сплав на сегодняшний день является одним из самых перспективных материалов для получения водорода в промышленных целях.

Однако остается еще много нерешенных вопросов о подборе наиболее экономически выгодного состава сплава, обладающего при этом и наибольшей химической активностью. Предварительные исследования дают основания полагать, что определяющим фактором, препятствующим образованию оксидной пленки на поверхности сплава, является микроструктура материала. Поэтому необходимы дополнительные эксперименты по выявлению оптимального процентного соотношения входящих в сплав компонентов для удешевления состава сплава и отработки технологии получения сплава для образования микроструктуры с наиболее активной поверхностью.

Данная работа посвящена решению задач дальнейшей модификации химического состава сплава, отработке технологии получения продукта и изучению микроструктуры.

1. Методика эксперимента

При создании алюминиевого сплава исходный состав элементов был взят в соответствии с данными работы [6]: 95% Al и 5% Ga, In, Sn. Вещества в корундовом тигле нагревались до 660°C в муфельной печи с программным управлением. Длительность цикла нагрев – отжиг – медленное ох-

лаждение составляла примерно 4 часа. В процессе работы состав сплава варьировался и отбирался экспериментально по максимуму выхода водорода при взаимодействии его с водой. Окончательный вариант – это сплав из 95% Al и 5% Ga, In, Sn в соотношении 3:1:1.

Фазовый состав полученных сплавов определялся на рентгеновском дифрактометре ДРОН-УМ1 (CuK_α -излучение, Ni фильтр, $\theta/2\theta$ метод). Микроструктура сплавов изучалась методом оптической микроскопии на приборах Amplival и XJL-101 с цифровой регистрацией изображения.

2. Результаты и их обсуждение

Полученный после отжига и охлаждения образец представлял собой темно-серый слиток, содержащий отдельные достаточно крупные кристаллики порядка (100–300) μm (рис. 1).

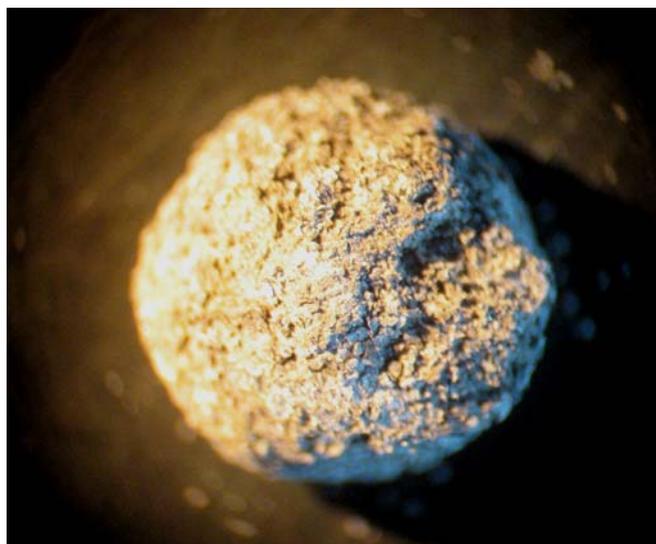


Рис. 1. Общий вид слитка состава Al(95): GaInSn(3:1:1) при 7-кратном увеличении

При рассмотрении кристалликов при большем увеличении микроскопа было выявлено, что они представляют собой скопление более мелких блоков, которые легко дробились при механическом воздействии (рис. 2).

При взаимодействии сплава с водой происходило бурное выделение водорода. Затем пропорция между элементами была изменена в сторону уменьшения содержания количества галлия, индия и олова. Установлено, что новые слитки мало отличались от первого как по химической активности, так по своей микроструктуре (рис. 3).

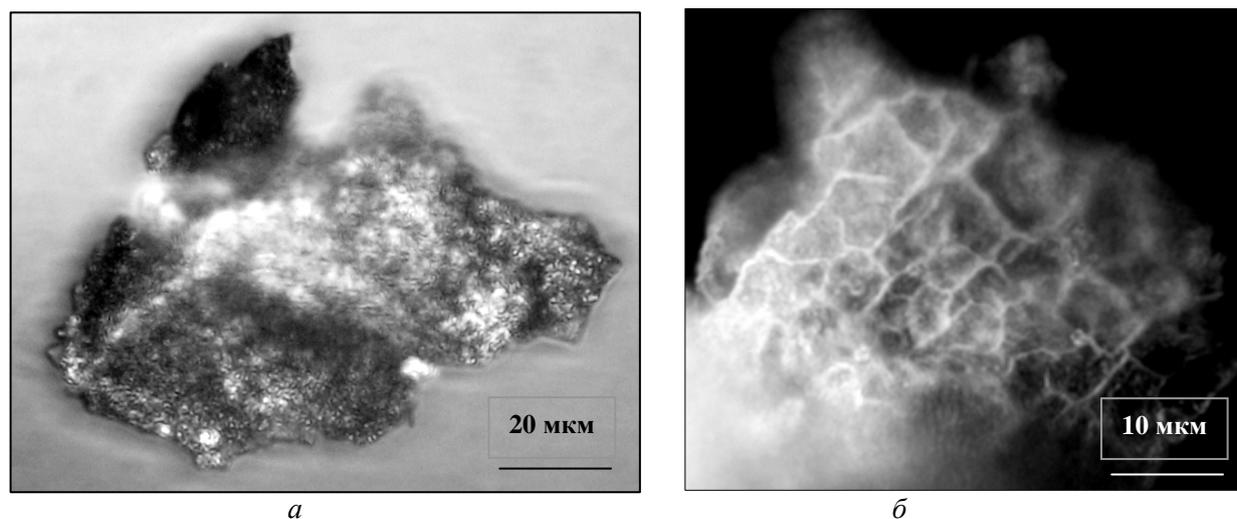


Рис. 2. Микроструктура отдельного кристаллика из слитка, представленного на рис.1 (а), и участка поверхности данного кристаллика при большем увеличении (б)

Это дает основание полагать, что имеется резерв для уменьшения пропорции сплава (95:5) тем, чтобы удешевить продукт без уменьшения его коэффициента полезного действия при генериро-

вании водорода. С другой стороны, следует ожидать, что КПД продукта можно увеличить за счет увеличения поверхности контакта между кристалликами сплава и водой.

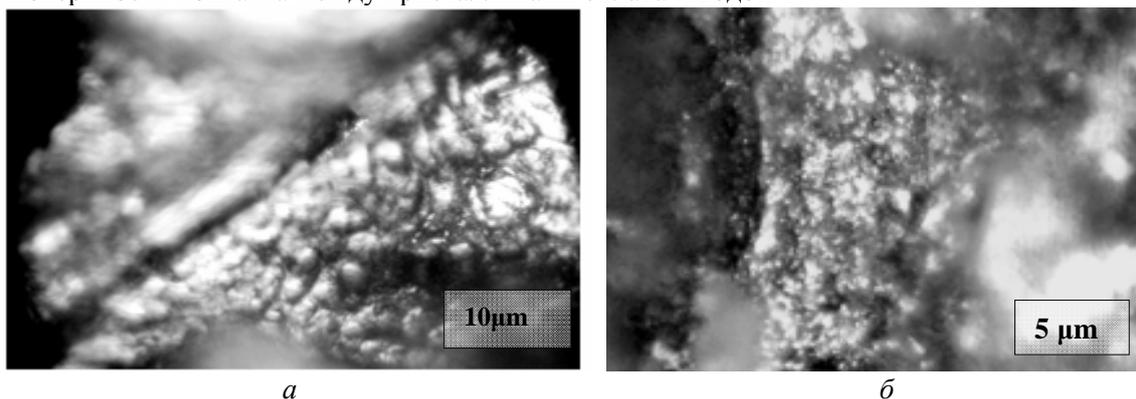


Рис. 3. Вид поверхности сплавов Al(95):GaInSn(2:2:1) (а) и Al(95):GaIn(3:2) (б)

Следующий эксперимент состоял в том, что полученные ранее образцы были подвергнуты повторному отжигу с тем же режимом нагрева. В результате образовался мелкопористый слиток, который при ударе легко рассыпался на мелкие частицы сферической формы. На рис. 4 представлен общий вид слитка состава Al(95):GaInSn(3:1:1) после двукратного отжига. Следует отметить, что при механическом истирании слитка в агатовой ступке сплав легко дробился в мелкий порошок с формированием частиц сферической формы. Минимальный размер шариков, на которые удалось раздробить слиток, был порядка 100–200 нм (рис. 5). Новый образец обладал существенно большей площадью поверхности, и взаимодействие его с водой многократно увеличило выход водорода.

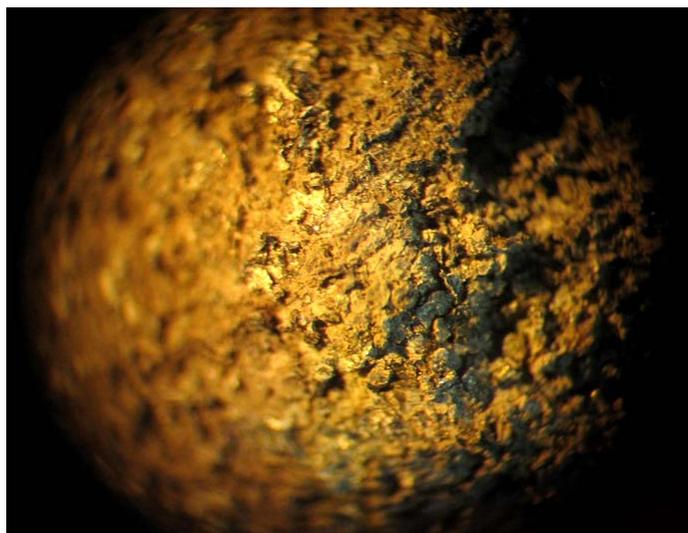


Рис. 4. Общий вид слитка сплава Al(95):GaInSn(3:1:1) при 10-кратном увеличении

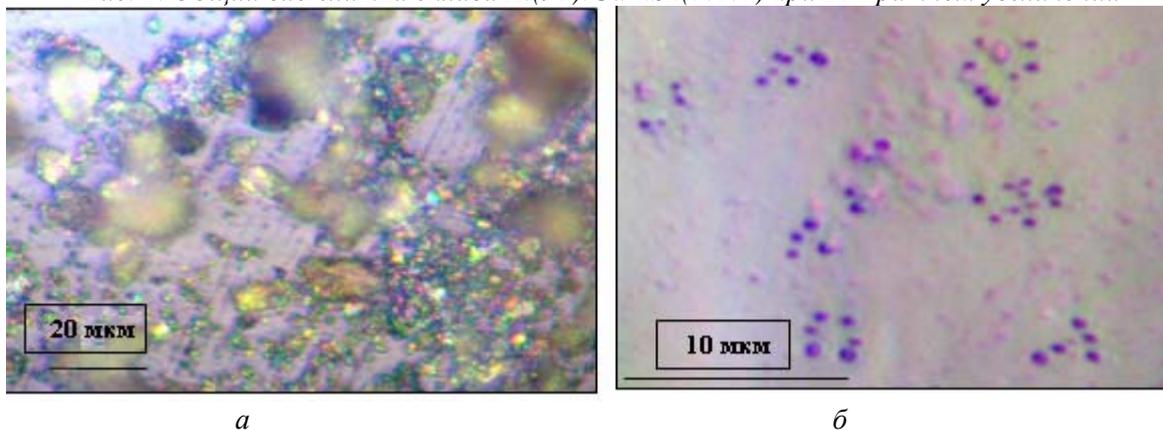


Рис. 5. Вид раздробленных частиц слитка Al(95):GaInSn(3:1:1), подвергнутого двукратному отжигу (а), и минимальные частицы сферической формы при большем увеличении (б)

Дифрактограмма образца сплава (рис. 6) содержит спектр линий алюминия и группу значительно менее интенсивных линий, соответствующих фазовому составу: Ga, In, SnO, InSn₄, In₃Sn и, возможно, Ga₂O₃ – соединений из введенной 5% добавки.

По окончании реакции сплава с водой на дне сосуда формируется пушистый, рыхлый аморфный осадок оксигидроксида алюминия (рис. 7), который после высушивания превращается в мелкий порошок белого цвета. Полученный порошок можно использовать для регенерации алюминия, тем самым дополнительно удешевить циклический процесс получения водорода с помощью сплава Al:GaInSn.

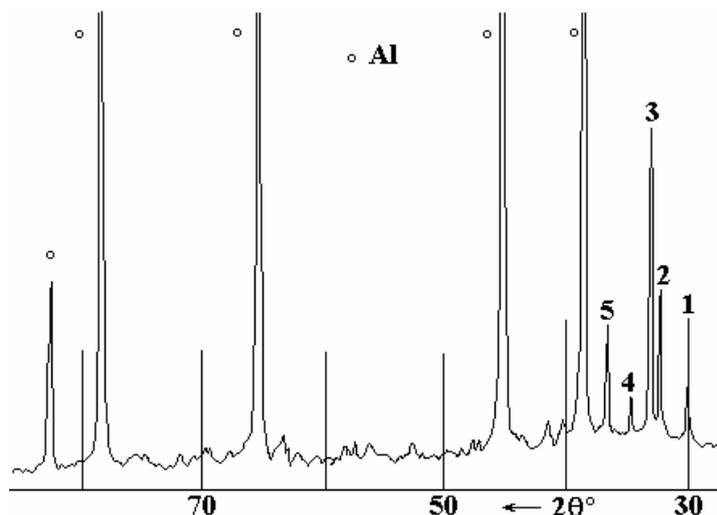


Рис. 6. Дифрактограмма сплава из 95%Al и 5%(Ga,In,Sn); линиям 1-5 соответствуют межплоскостные расстояния d – 2,98; 2,76; 2,71; 2,58 и 2,45 Å

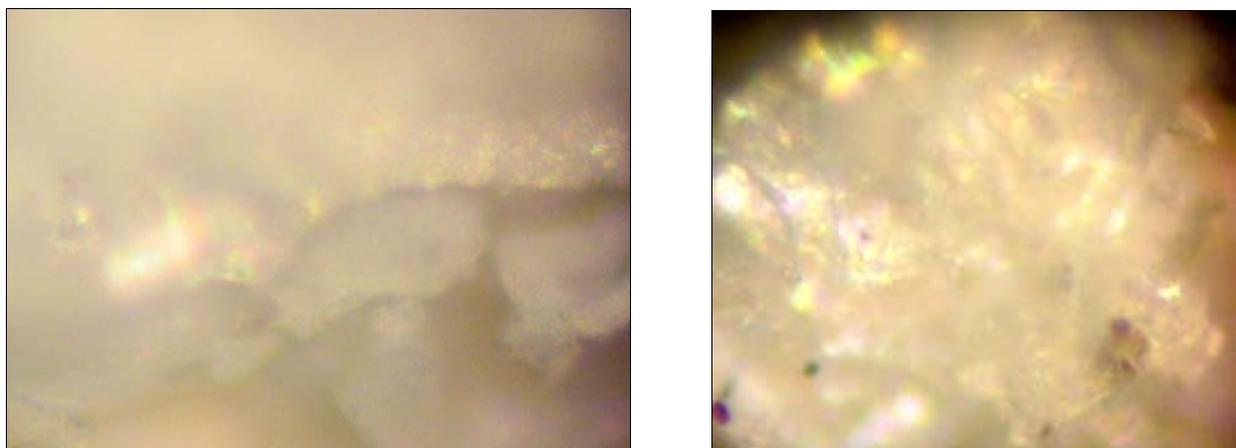


Рис. 7. Аморфный осадок оксигидрида алюминия, формирующийся в результате реакции сплава Al:GaInSn с водой с выделением водорода

Заключение

В работе исследован сплав на основе алюминия и ~5% добавки трех металлов: Ga, In, Sn. Установлено, что незначительные отклонения от соотношения 3:1:1 элементов Ga, In, Sn не играют решающей роли в химической активности сплава. Гораздо важнее технология получения сплава. Двойной отжиг приводит к формированию мелкопористой структуры с существенно развитой площадью поверхности, что обеспечивает исключительно высокий процент выхода водорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zou Z., Sayama J.H.K., Arakawa H. Direct Splitting of Water under Visible Light Irradiation with an Oxide Semiconductor Photocatalyst // Nature. 2001. V.414. P. 625–627.

2. Sakai O., Jana Y., Higashinaka R., Fukayawa H., Nakatsuji S., Maeno Y. New Compounds Based on Pyrochlore Structure: $R_2Nb_2O_7$ (R=Dy, Yb) // J. Physical Society of Japan. 2004. V. 73. N 10. P. 2829–2833.
3. Zou Z., Ye J., Sayama K., Arakawa H. Photocatalytic and Photophysical properties of a Novel Series of Solid Photocatalysts, $BiTa_{1-x}Nb_xO_4$ ($0 \leq x \leq 1$) // Chemical Physics Letters. 2001. V. 343. P. 303–308.
4. Zou Z., Ye J., Arakawa H. Photophysical and Photocatalytic Properties of $InMO_4$ (M= Nb^{5+} , Ta^{5+}) under Visible Light Irradiation // Material Research Bulletin. 2001. V. 36. P. 1185–1193.
5. Канцер В.Г., Мунтян С.П., Володина Г.Ф., Рудаков С.В. Фотокатализ воды и получение водорода // Сборник докладов Международной конференции «Энергетика Молдовы – 2005». 2005. С. 703–704.
6. Woodall M. Jerry., Jeffrey T. Ziebarth, Charles R. Allen. Power Generation from Solid Aluminium // United States Patent Application. March 13, 2008.

Поступила 24.03.09

Summary

An alloy on the base of Al and the (Ga, In, Sn) additive compound (95% Al and 5% (Ga,In,Sn)) was considered in the work. It was established that a low deviation from the (3:1:1) ratio of the (Ga, In, Sn) amount didn't matter in the alloy chemical activity. The technology of the alloy obtaining was major. It was shown that the double (iterative) annealing led to the creation of a finely porous structure with a substantially developed area of surface. It ensured the extremely high efficiency of the hydrogen output.
