

УДК 539.261:546.62:546.11:544.424.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАКТОРОВ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АКТИВИРОВАННЫХ ЭВТЕКТИКОЙ Ga–In АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С ВОДОЙ В ВОДОРОДНЫХ КАРТРИДЖАХ

© 2023 г. А. И. Низовский^{а, *}, А. Н. Шмаков^{а, b}, А. В. Куликов^а, Е. А. Супрун^а, В. И. Бухтияров^а

^аИнститут катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия

^бЦКП “СКИФ”, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Кольцово, Новосибирск, 630559 Россия

*e-mail: niz@catalysis.ru

Поступила в редакцию 28.01.2023 г.

После доработки 15.03.2023 г.

Принята к публикации 15.03.2023 г.

Методами рентгеновской дифракции высокого разрешения с использованием синхротронного излучения, растровой электронной микроскопии показано, что наблюдаемая высокая реакционная способность коммерческих алюминиевых сплавов, активированных эвтектикой Ga–In, связана с формированием эвтектики Al–Ga–In в зернограничной области во всей массе материала. Потеря активности материалов при хранении в атмосферных условиях обусловлена окислением компонентов эвтектики. Активирование чистым галлием приводит к образованию твердых растворов AlGa_x, имеющих низкую активность в реакции с водой при нейтральном pH.

Ключевые слова: рентгеновская дифракция высокого разрешения, синхротронное излучение, водородная энергетика, эвтектика Ga–In, активированный алюминий.

DOI: 10.31857/S102809602311016X, **EDN:** WMSITE

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность развития безуглеродной энергетики в последнее время связана с динамикой планетарного климата. Эта тема является предметом постоянного обсуждения не только в научной литературе, но и средствах массовой информации. Одним из вариантов развития технологий, снижающих количество выбросов диоксида углерода, является водородная энергетика, в которой в идеальном варианте в качестве основного компонента выбросов становится вода. Тем не менее при детальном рассмотрении проблем водородной энергетики следует обратить внимание на сырьевую базу для получения главного энергоносителя – водорода. В настоящее время в качестве основного источника водорода рассматривают, как это ни парадоксально, природное органическое сырье и отходы нефтехимических производств. Малая доля водорода, необходимая для масштабного перехода к экологически чистому энергоносителю, получается путем электролиза, практически исключающего использование углеродсодержащих компонентов. В большом комплексе вопросов, требующих конкретных инженерных решений, необходимо вовлечение в новую экологически чистую энергетику небольших энергопотребителей, таких как частные домовла-

дения, отдельные группы геологов, туристов, системы дистанционного мониторинга.

Очевидным решением является получение водорода в месте использования в количестве, требуемом для удовлетворения локальных энергетических затрат. Водородные топливные ячейки небольшой мощности идеально подходят в этом случае в качестве источника электрической энергии. Таким образом, возникает необходимость создания пары: водородный картридж–топливный элемент. В отечественной и зарубежной литературе в течение продолжительного времени обсуждают использование в качестве источника водорода реакции металлов с водой [1–6].

Наиболее эффективные металлы в этой реакции – литий (1.6 л/г), алюминий (1.24 л/г), магний (0.93 л/г). В соотношении стоимость–эффективность безусловным лидером в этой тройке металлов является алюминий, однако он интенсивно взаимодействует с водой или в сильнощелочной среде, или при высокой температуре и давлении, причем в виде высокодисперсных порошков [7–14]. Этот метод получения водорода давно известен и использовался для наполнения водородом метеозондов. В литературе имеется большое количество работ, связанных с повышением способности алюминия в его реакции с водой при нейтральном pH. Ранее [13–15] авторы

тоже исследовали процесс повышения реакционной способности алюминия по отношению к воде. Основная масса исследователей для получения водорода с помощью активированных продуктов на основе алюминия использует или специально приготовленные многокомпонентные алюминиевые сплавы, или применяет механохимическую обработку для получения высокодисперсных порошков [16–24]. Существует даже устоявшийся термин “алюмоводородная энергетика” [25].

Принципиальным отличием описываемого в настоящей работе метода получения активированного материала для выделения водорода из воды является обработка массивных алюминиевых конструкционных сплавов эвтектикой Ga–In без дополнительного механохимического воздействия. Выбор в качестве исходных материалов для последующей активирующей обработки конструкционных алюминиевых сплавов связан с тем, что они имеют точный химический состав и известную структуру зерна.

Целью работы было выяснение причин, приводящих к резкому повышению реакционной способности алюминия, а также изучение особенностей строения активированных продуктов на основе массивных конструкционных алюминиевых сплавов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метод активирования заключается в обработке поверхности массивных образцов из конструкционных алюминиевых сплавов Д1Т, Д16Т эвтектикой Ga–In (76–24 мас. %, $T_{пл.} = 15.9^\circ\text{C}$). Образцы размером $20 \times 10 \times 3$ мм отрезали от прутков механическим способом. Высокой реакционной способности полученных продуктов достигают за счет эффекта Ребиндера, связанного с диффузией компонентов эвтектики по межзеренным границам исходного сплава [26]. Эффективность выделения водорода в реакции с водой изучали с использованием специально разработанной установки [27]. Эксперименты по исследованию активированных образцов были выполнены на станциях “Прецизионная дифрактометрия и аномальное рассеяние” и “Жесткая рентгенокопия” в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения (Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск). Экспериментальная станция “Прецизионная дифрактометрия и аномальное рассеяние” смонтирована на канале № 2 вывода синхротронного излучения (СИ) накопителя электронов ВЭПП-3 и предназначена для проведения исследований структуры и фазового состава поликристаллических материалов методами дифракции рентгеновского излучения с высоким инструментальным разрешением. В состав станции входят система коллимации, монохро-

матор, дифрактометр, радиационная защита и система автоматизации эксперимента. Апертуру входного пучка СИ формируют горизонтальные и вертикальные входные танталовые щели с размерами, соответственно, ~ 0.1 – 2.5 и 5 мм. Расстояние от точки излучения до входных щелей станции ~ 10 м. Для монохроматизации первичного “белого” пучка СИ используют совершенный плоский кристалл Si с прорезью по рабочей кристаллографической плоскости (111). Геометрические особенности кристалла позволяют получать монохроматическое излучение в диапазоне длин волн от ~ 0.07 до ~ 0.18 нм со степенью монохроматизации $\Delta\lambda/\lambda \sim (1-3) \times 10^{-4}$. Дифрактометр, установленный на станции, создан на базе двух прецизионных гониометров производства фирмы Microcontrol, обеспечивающих независимое движение образца и детектора с минимальным шагом по углу $2\theta = 0.001^\circ$. Дифрагированное излучение регистрируют с помощью сцинтилляционного детектора “сцинтиллятор NaI(Tl)–фотоумножитель ФЭУ-130”, работающего в режиме счета фотонов. Сигнал детектора поступает на вход аналого-цифрового преобразователя, который анализирует спектральный состав дифрагированного пучка. Перед детектором установлен плоский совершенный кристалл-анализатор Ge(111), ориентированный под углом Брэгга к направлению дифрагированного пучка и играющий роль узкой приемной щели, что обеспечивает высокое инструментальное разрешение дифрактометра.

Экспериментальная станция “Жесткая рентгенокопия” смонтирована на канале № 8 вывода СИ накопителя электронов ВЭПП-4М и предназначена для проведения исследований различных объектов, в том числе функциональных материалов, методами, использующими жесткое рентгеновское излучение. Источником СИ на станции является девятиполюсный вигглер с максимальным полем 1.9 Тл. При энергии электронов в накопителе 4.5 ГэВ источник генерирует поток фотонов в спектральном диапазоне вплоть до 250 кэВ.

Станция “Жесткая рентгенокопия” включает в себя монохроматор, систему коллимации, устройства позиционирования образца, позиционно-чувствительный детектор MAR345 на основе рентгеновского запоминающего экрана, радиационную защиту и систему автоматизации эксперимента. Монохроматизацию излучения осуществляют с помощью двухкристального монохроматора в симметричной установке с рабочей кристаллографической плоскостью Si(111), в области длин волн $\lambda \sim 0.01$ – 0.02 нм степень монохроматизации $\Delta\lambda/\lambda \sim (1-3) \times 10^{-3}$. Рабочая энергия излучения 70 кэВ. Система коллимации формирует падающий на образец пучок размером 0.5×0.5 мм. Диапазон углов дифракции зависит от расстояния образец–детектор, которое в данном конкретном

случае составляет ~ 220 мм. Интенсивность отражений регистрировали в диапазоне углов $2\theta \sim 35^\circ$, что соответствует диапазону векторов рассеяния $\sim 35 \text{ нм}^{-1}$, т.е. значительно больше, чем весь диапазон векторов рассеяния, который захватывает стандартный лабораторный дифрактометр с излучением $\text{CuK}\alpha$.

Дифрактограммы регистрировали в геометрии “на просвет”. Позиционно-чувствительный детектор MAR345 на основе рентгеновского экрана с запоминающим фосфором BaFBr:Eu^{2+} способен регистрировать фотоны в диапазоне энергии 4–100 кэВ, имеет рабочую площадь в виде круга диаметром 345 мм, размер пикселя 100×100 мкм и время считывания/регенерации ~ 60 с; время экспозиции дифрактограммы составляло ~ 5 –10 мин в зависимости от тока в накопителе. Предварительно была получена дифрактограмма стандартного образца CeO_2 для градуировки детектора. Для получения одномерной дифракционной картины поликристаллического материала проводили интегрирование двумерной дифрактограммы по азимутальному углу. Градуировку детектора и интегрирование двумерных дифрактограмм осуществляли с использованием программного комплекса Area Diffraction Machine (ADM). Морфологию и элементный анализ поверхности образцов исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Zeiss LEO 1430VP с энергодисперсионным анализатором Oxford Energy Microanalysis System.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Выбор методов осуществляли исходя из двух критериев. С одной стороны, необходимо исследовать особенности строения массивного материала, т.е. метод должен давать интегральную информацию. С другой — определять локальные характеристики, так как взаимодействие с эвтектикой происходит в поверхностном слое на границе зерен. Именно методы СИ дают такую уникальную возможность. При использовании жесткого рентгеновского излучения с энергией 60–80 кэВ возможно изучать массивные образцы “на просвет”, такая методика позволяет выявлять динамику фаз во всем объеме объекта. Исследование сколов образцов на станции “Прецизионная дифрактометрия и аномальное рассеяние” в мягком рентгеновском диапазоне (~ 10 кэВ) позволило изучить особенности локальной структуры зернограничной области образцов.

Очевидным критерием правильного выбора параметров процесса активирования образцов является эффективность выделения водорода. Основная масса исследователей пользуется характеристикой “скорость выделения” водорода. В данном случае использование этого термина

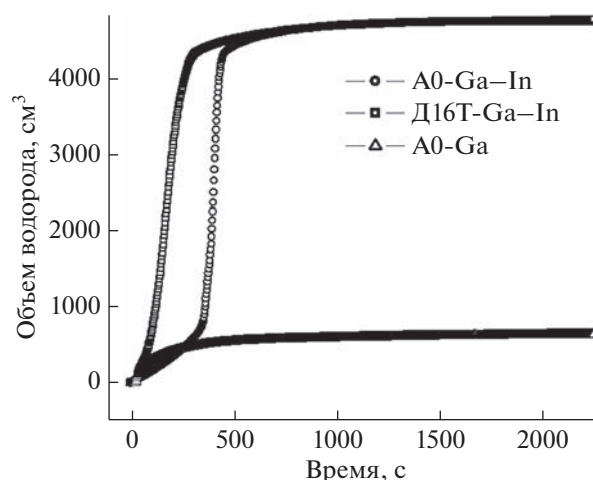


Рис. 1. Зависимость выделения количества водорода от времени в реакции с водой активированных образцов при стартовой комнатной температуре и нейтральном pH.

методически некорректно, поскольку понятие скорости химической реакции жестко завязано на такие параметры, как температура и давление. В случае взаимодействия массивных образцов с водой важные стадии реакции протекают в узких зернограничных областях с высоким градиентом температуры, давления и pH. В данном случае под термином “эффективность” понимают количество выделяемого водорода при взаимодействии определенного количества активированного продукта с водой в заданный промежуток времени, а также полноту прохождения реакции.

На рис. 1 приведены зависимости выделения количества водорода для трех образцов при стартовой комнатной температуре и нейтральном pH. Они были нормированы на величину навески активированного материала. Следует отметить, что начальный ход кривых исходных сплавов A0 и D16T несколько различается, однако уже при достижении 500 с кривые практически совпадают. Критически отлично поведение кривой, соответствующей взаимодействию с водой материала, активированного чистым Ga. Это отличие требует детального рассмотрения.

На рис. 2 приведены данные РЭМ. Видно, что взаимодействие эвтектики Ga–In с алюминиевыми образцами происходит путем проникновения компонентов эвтектики по границам зерен исходного сплава. Детальный элементный анализ состава с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии разных точек образца показывает преобладание Ga и In в зернограничной области. Известно значительное количество работ, посвященных этому вопросу [28, 29].

На рис. 3 приведены дифракционные картины образцов, подвергнутых активирующей обработ-

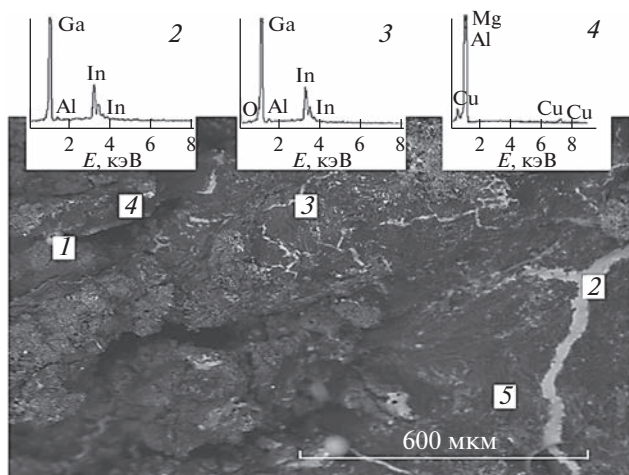


Рис. 2. РЭМ-изображение участка поверхности активированного материала Д16Т. Также приведены результаты исследования состава межзеренных границ в разных областях участка методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

ке эвтектикой Ga–In и чистым Ga. Их сравнение показывает существенные различия. На дифракционной картине образца, активированного чистым Ga, наблюдаются четкие дифракционные кольца с выраженными текстурными особенностями (рис. 2а). Для данного образца проявление текстуры полностью соответствует его предыстории, поскольку, как было отмечено выше, в качестве исходных материалов использовали шестигранные прутки сплава Д16Т. На дифракционной картине образца, активированного эвтектикой Ga–In, наблюдаются кольца, состоящие из отдельных точек, что указывает на то, что образец представляет собой набор отдельных кристаллитов (рис. 2б). Детальный анализ дифрактограмм, полученных интегрированием, показывает наличие пиков алюминия в обоих образцах, соответствующих стандартным пикам Al из базы ICDD PDF-2 (рис. 4). Отличием является пик In на дифрактограмме образца, активированного эвтектикой Ga–In. Это обстоятельство требует детального обсуждения, поскольку образцы обрабатывали эвтектикой строго заданного стехиометрического состава. На обеих дифрактограммах пики, соответствующие Ga, не наблюдались. Известно, что Ga химически подобен Al и может образовывать ряд твердых растворов $AlGa_x$ [30].

Суммируя описанные результаты, можно отметить, что методом фазового анализа на жестком рентгеновском излучении не обнаружены какие-либо новые содержащие алюминий фазы, отличные от исходного алюминия, основная масса материала структурно не меняется. Однако наблюдаются существенные отличия в дифракционных кольцах образца, активированного эвтектикой, по сравнению с образцом, активированным чистым

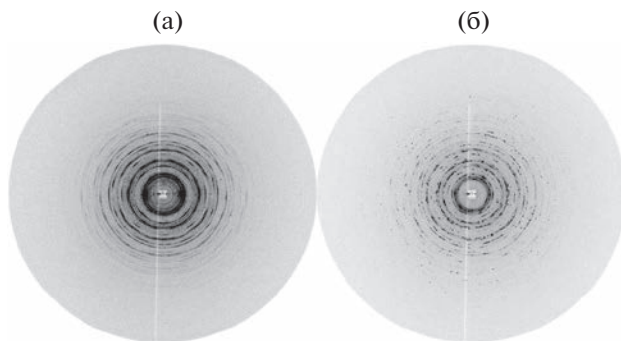


Рис. 3. Дифракционные картины ("на просвет") коммерческого сплава Д16Т, подвергнутого активированной обработке: а — чистым Ga; б — эвтектикой Ga–In.

Ga. Изменения, проявляющиеся в виде разбиения колец на отдельные точки, указывают на выделение в образце отдельных, хорошо окристаллизованных областей с теми же структурными параметрами, что и исходный образец. То есть можно отметить, что образец изменяет свою монолитность. Это принципиально важно.

Однако различие в реакционной способности образцов (рис. 1) требует объяснения. Попробуем выяснить, существуют ли различия в строении зернограницных областей в данных образцах. Для этого обратимся к дифракционным данным, полученным с использованием мягкого рентгеновского излучения. Принципиально важным в этом случае является методика получения дифрактограмм "на отражение", при которой толщина анализа составляет ~5–10 нм. На рис. 5 приведены дифрактограммы коммерческого сплава Д16Т, подвергнутого активированной обработке эвтектикой Ga–In и чистым Ga. Согласно рисунку

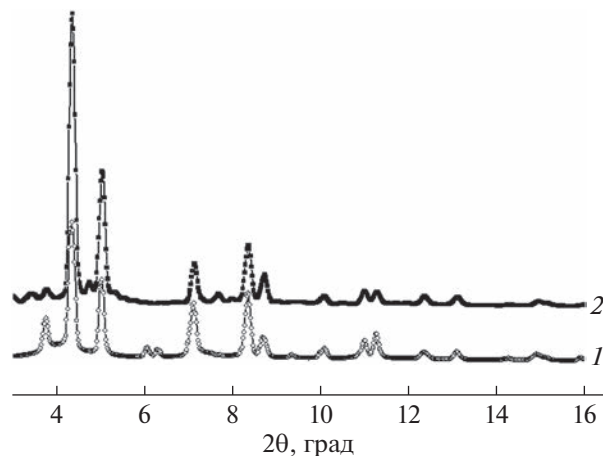


Рис. 4. Дифрактограммы ("на просвет") коммерческого сплава Д16Т, подвергнутого активированной обработке эвтектикой Ga–In (1) и чистым Ga (2).

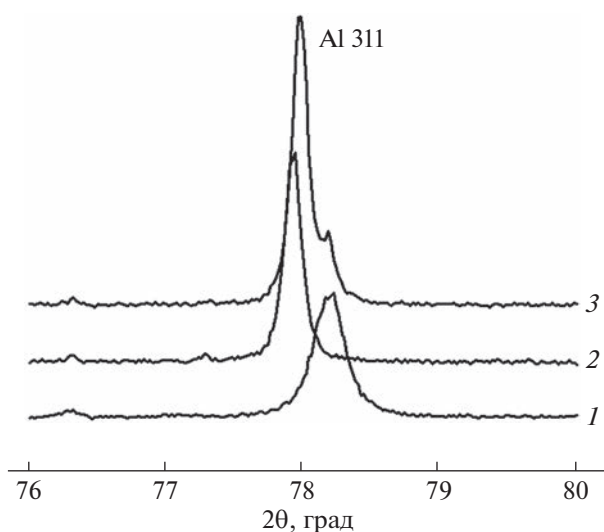


Рис. 5. Дифрактограммы (“на просвет”) исходного коммерческого сплава Д16Т (1), подвергнутого активированной обработке чистым Ga (2) и эвтектикой Ga–In (3).

ку, после активирующей обработки чистым Ga наблюдается сдвиг пика Al 311 в сторону меньших углов, что может соответствовать увеличению параметров решетки алюминия. Это неудивительно, поскольку известно, что Al может образовывать ряд твердых растворов типа AlGa_x . Существенно отличное поведение демонстрирует пик, соответствующий образцу, активированному эвтектикой Ga–In. Он представляет собой суперпозицию пиков исходного образца и образца твердого раствора. Однако сдвиг последнего несколько меньше, чем в предыдущем случае. Данные рис. 5 принципиально важны для понимания того, как устроен активированный материал с высокой реакционной способностью. Как следует из полученных данных, Al, активированный чистым Ga, становится твердым раствором AlGa_x . Его активность в реакции с водой (рис. 1) очень низкая. Высокоактивный материал содержит в себе как исходный металлический Al, так и Al, образующий в контакте с Ga твердый раствор. Это предположение хорошо согласуется с различиями в дифракционных картинах (рис. 3), на которых проявляется микротекстурирование материала. На рис. 2 отчетливо видно проникновение эвтектики Ga–In по границам зерен. То есть из-за проникновения эвтектики материал разделяется на множество микрокристаллитов, дающих отдельные дифракционные рефлексы.

Неразрешенным остается вопрос о роли именно эвтектики Ga–In в формировании высокоактивного состояния активированного материала. Сначала обратимся к рис. 1, на котором приведены кривые взаимодействия с водой. Начальный ход всех кривых различается. Не вдаваясь в тон-

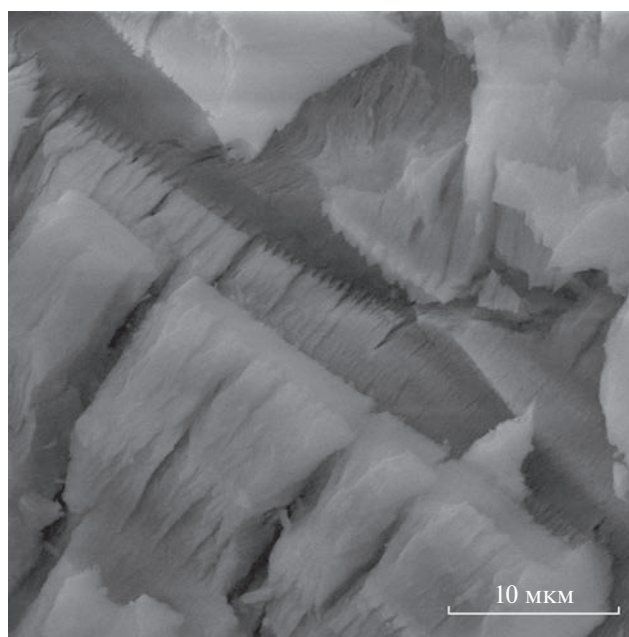


Рис. 6. РЭМ-изображение участка поверхности активированного материала, подвергнутого атмосферному воздействию.

кие детали, следует отметить, что на кривой, соответствующей материалу, активированному чистым Ga, также наблюдается участок начальной активности. Это связано с тем, что на поверхности образца после активирующей обработки остается слой жидкого Ga, который на самом деле представляет собой эвтектику Ga–Al, а в ней Al весьма подвижен. Именно это и обуславливает некоторую начальную активность активированного материала. Подвижность Al в составе твердого раствора AlGa_x становится ниже. Это четко проявляется на кривых выделения водорода.

Другая ситуация наблюдается в случае активирования эвтектикой Ga–In. В образце всегда наблюдается эвтектика в межзеренных границах активированного материала. Как видно из рис. 5, Ga частично проникает в зерно исходного материала и находится в термодинамическом равновесии с Ga в составе эвтектики Ga–In. Окисление компонентов эвтектики при длительном хранении в атмосферных условиях приводит к снижению реакционной способности активированных материалов и нарушению их целостности. На рис. 6 приведено РЭМ-изображение участка поверхности активированного материала, подвергнутого атмосферному воздействию. На нем отчетливо видно разрушение по межзеренным границам. Поскольку изначально высокоактивный материал (Д16Т) имел регулярную структуру зерен с однородным распределением эвтектики по границам зерен, его разрушение также происходит одновременно по межзеренным границам. Механизм

разрушения может быть описан в рамках модели окисления элементов, входящих в состав эвтектики Al–Ga–In, если учесть, что мольный объем гидроксидов и оксидов Al и Ga существенно выше, чем соответствующих металлов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Высокоактивный материал содержит Ga–In по границам зерен в жидком состоянии. Переход Ga в зерно исходного сплава приводит к образованию твердого раствора AlGa_x , который неактивен в реакции с водой. Наличие эвтектики Ga–In по границам зерен способствует удержанию в ней Ga и образованию эвтектики Al–Ga–In с содержанием Al ~ 1%. Именно этот алюминий обладает высокой реакционной способностью.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390009-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Deng Z.-Y., Ferreira J.M.F., Sakka Y. // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91. Iss. 12. P. 3825. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02800.x>
2. Wang H.Z., Leung D.Y.C., Leung M.K.H., Ni M. // Renewable Sustainable Energy Rev. 2009. V. 13. Iss. 4. P. 845. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2008.02.009>
3. Sheindlin A.E., Zhuk A.Z. // Herald Russ. Academy Sci. 2010. V. 80. Iss. 2. P. 143. <https://doi.org/10.1134/S101933161002005X>
4. Sheindlin A.E., Zhuk A.Z. // Russ. J. General Chem. 2007. V. 77. P. 778. <https://doi.org/10.1134/S107036320704038X>
5. Shuo X.U., Jing L.I.U. // Front. Energy. 2019. V. 13. P. 27. <https://doi.org/10.1007/s11708-018-0603-x>
6. Belitskus D. // J. Electrochem. Soc. 1970. V. 117. Iss. 8. P. 1097. <https://doi.org/10.1149/1.2407730>
7. Kravchenko O.V., Semenenko K.N., Bulychev B.M., Kalmykov K.B. // J. Alloys Compd. 2005. V. 397. Iss. 1–2. P. 58. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.11.065>
8. Parmuzina A.V., Kravchenko O.V. // Int. J. Hydrogen Energy. 2008. V. 33. Iss. 12. P. 3073. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.02.025>
9. Du Preez S.P., Bessarabov D.G. // Int. J. Electrochem. Sci. 2017. V. 12. Iss. 9. P. 8663. <https://doi.org/10.20964/2017.09.22>
10. Du B.D., Wang W., Chen W., Chen D.M., Yang K. // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. Iss. 34. P. 21586. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.07.105>
11. Liang J., Gao L.J., Miao N.N., Chai Y.J., Wang N., Song X.Q. // Energy. 2016. V. 113. P. 282. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.07.013>
12. Liu Y., Liu X., Chen X., Yang S., Wang C. // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. Iss. 16. P. 10943. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.205>
13. Trenikhin M.V., Bubnov A.V., Nizovskii A.I., Duplyakin V.K. // Inorg. Mater. 2006. V. 42. Iss. 3. P. 256. <https://doi.org/10.1134/S0020168506030083>
14. Nizovskii A.I., Bukhtiyarov V.I., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V., Murzin V.Y., Chernyshov A.A., Khlebnikov A.S., Senin R.A., Kazakov I.V., Vorobyov A.A. // Crystallogr. Rep. 2012. V. 57. Iss. 5. P. 693. <https://doi.org/10.1134/S1063774512050112>
15. Nizovskii A.I., Matvienko A.A., Rogozhnikov V.N., Tokarev M.M., Bukhtiyarov V.I. // Mater. Today: Proc. 2020. V. 25. Iss. 3. P. 505. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.045>
16. Wang H.Z., Leung D.Y.C., Leung M.K.H., Ni M. // Renewable Sustainable Energy Rev. 2009. V. 13. Iss. 4. P. 845. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2008.02.009>
17. Wang W., Chen W., Zhao X.M., Chen D.M., Yang K. // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. V. 37. Iss. 24. P. 18672. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.09.164>
18. Liang J., Gao L.J., Miao N.N., Chai Y.J., Wang N., Song X.Q. // Energy. 2016. V. 113. P. 282. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.07.013>
19. Elitzur S., Rosenband V., Gany A. // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. Iss. 12. P. 6328. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.02.037>
20. Nandakumar N., Arularasu M. // Int. Res. J. Eng. Technol. (IRJET). 2015. V. 2. Iss. 6. P. 1245. <https://www.irjet.net/archives/V2/i6/IRJET-V2I6187.pdf>
21. Jayaraman K., Chauveau C., Gökalp I. // Energy Power Eng. 2015. V. 7. P. 426.
22. Liu S., Fan M.-Q., Wang C. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. V. 37. Iss. 1. P. 1014. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.029>
23. Liu D., Gao Q., An Q. et al. // Crystals. 2020. V. 10. Iss. 3. P. 167. <https://doi.org/10.3390/cryst10030167>
24. Liu S., Fan M.-Q., Wang C. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. V. 37. Iss. 1. P. 1014. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.029>
25. Шейндлин А.Е., Жук А.З. // Рос. хим. журн. 2006. Т. L. № 6. С. 105.
26. Reh binder P.A., Shchukin E.D. // Progress Surf. Sci. 1972. V. 3. Iss. 2. P. 97. [https://doi.org/10.1016/0079-6816\(72\)90011-1](https://doi.org/10.1016/0079-6816(72)90011-1)
27. Nizovskii A.I., Kulikov A.V., Trenikhin M.V., Bukhtiyarov V.I. // Catal. Sustain. Energy. 2017. V. 4. Iss. 1. P. 62. <https://doi.org/10.1515/cse-2017-0010>
28. Hugo R.C., Hoagland R.G. // Acta Mater. 2000. V. 48. Iss. 8. P. 1949. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00463-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00463-2)
29. Ziebarth J.T., Woodall J.M., Kramer R.A., Go C. // Int. J. Hydrogen Energy. 2011. V. 36. Iss. 9. P. 5271. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.01.127>
30. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1979. 640 с.

Investigation of Factors Determining the Efficiency of Interaction of Aluminum Alloys Activated with the Ga–In Eutectic with Water in Hydrogen Cartridges

A. I. Nizovskii^{1, *}, A. N. Shmakov^{1, 2}, A. V. Kulikov¹, E. A. Suprun¹, and V. I. Bukhtiyarov¹

¹*Boriskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, 630090 Russia*

²*SRF “SKIF”, Boriskov Institute of Catalysis SB RAS, Kolcovo, Novosibirsk, 630559 Russia*

**e-mail: niz@catalysis.ru*

Using high-resolution X-ray diffraction and synchrotron radiation, as well as scanning electron microscopy, it has been shown that the observed high reactivity of commercial aluminum alloys activated with the Ga–In eutectic is associated with the formation of the Al–Ga–In eutectic along grain boundaries in the entire material volume. The loss of material activity during storage under atmospheric conditions is due to the oxidation of the eutectic components. Activation with pure gallium leads to formation of AlGa_x solid solution, which has low activity in the reaction with water under neutral pH.

Keywords: high-resolution X-ray diffraction, synchrotron radiation, hydrogen energy, Ga–In eutectic, activated aluminum.