

УДК 541.138

А. Д. Андреев, В. П. Петросян

Одесская национальная академия пищевых технологий,
кафедра химии и безопасности пищевых продуктов
ул. Канатная, 112, 65039, Одесса-39, Украина,
e-mail: galaxmail@rambler.ru

ЭНЕРГИИ ФЕРМИ Ni, Cr, Zn И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ТРОЙНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЭТИХ МЕТАЛЛОВ

Установлена связь электрокаталитической активности сплавов Ni-Cr-Zn при переменном содержании цинка со значениями энергии Ферми их компонентов. Электрокаталитическая активность сплавов оценивалась по величине плотности тока методом суспензионного полуэлемента. Для расчета энергии Ферми различных металлов использовалась модель Зоммерфельда, в которой распределение электронов по скорости описывается статистикой Ферми—Дирака.

Ключевые слова: сплавы Ni-Cr-Zn, электрокаталитическая активность, энергия Ферми.

Поиск эффективных катализаторов электровосстановления кислорода в водородно-кислородных топливных элементах (экологически чистые электрохимические системы), не содержащих благородных металлов, является важной практической задачей.

Целью данной работы было установление связи между электрокаталитическими активностями тройных дисперсных сплавов Ni-Cr-Zn и энергиями Ферми металлов, образующих эти сплавы. Нахождение такой взаимосвязи, подтвержденной экспериментальными данными, позволит заранее предполагать наилучшие комбинации из неблагородных металлов в тройных сплавах, используемых в качестве катализаторов электрохимических процессов.

Сплавы Ni-Cr-Zn были получены по методике [1]. Никель и хром, так же как никель и цинк, образуют твердые растворы. При этом Ni имеет гранцентрированную кубическую (ГЦК) кристаллическую решетку, цинк — гексагональную (ГЕК), а хром — объемноцентрированную кубическую (ОЦК) [2]. Вследствие этого цинк и хром в сплавах с никелем искажают кристаллическую структуру никеля, увеличивают адсорбционную способность поверхности сплавов, что должно благоприятствовать росту их каталитической активности.

Было интересно изучить на примере цинка воздействие третьего компонента в сплаве на его каталитическую активность. Содержание хрома в сплавах было неизменным и равнялось 6 массовым долям в %. Так как цинк образует твердые растворы на основе никеля в небольшом интервале концентраций [3], поэтому в исследуемых сплавах его содержание варьировали от 5 до 30 массовых %.

Сплавы никель-хром-цинк, используемые в качестве катализаторов электровосстановления кислорода, были исследованы методом суспензионного кислородного полуэлемента [4]. Исследования проводили в электрохимической ячейке в растворе гидроксида калия с концентрацией 0,1 моль/л

при барботаже кислорода. Объем раствора в ячейке был равен 0,07 л, масса катализатора — 1 г. Катализатор перемешивали на магнитной мешалке. Рабочим электродом служила платиновая пластинка площадью 1 см², электродом сравнения — окисно-ртутный электрод в том же растворе. Ток поляризации подавали от источника постоянного тока ЛИПС-1, вольт-амперные характеристики снимали при катодной поляризации системы на 0,3 В. По величине плотности тока, переносимого суспензией, образованной дисперсным сплавом и раствором гидроксида калия, оценивали электро-каталитическую активность этих сплавов (табл. 1).

Таблица 1

Электрокаталитическая активность тройных сплавов Ni-Cr-Zn в зависимости от содержания цинка

| № сплава | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|-----|-----|-----|-----|----|----|
| Содержание цинка в сплаве, масс. % | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 |
| Активность на 1 г сплава, А·10 ⁶ | 200 | 310 | 230 | 125 | 90 | 80 |

Электроны, находящиеся на поверхности Ферми, определяют большинство свойств металлов [5]. Энергия Ферми (ϵ_F) [6] — это энергия, отделяющая занятые электронами энергетические состояния от свободных при $T=0$. Электронов, находящихся на поверхности Ферми, очень мало: в единице объема их $n_{эф} \approx n \cdot T/T_{кв} \ll n$, где n — плотность электронов; $n_{эф}$ — плотность свободных электронов; T — температура; $T_{кв}$ — температура, ниже которой существуют вырожденные газы, т. е. для них в этой области температур справедливы квантовые законы. Для вырожденных газов, например, фермионов (к ним относятся, в частности электроны) и бозонов (фотоны и др.) $T_{кв} = 10^5$. Это означает, что в обычных условиях при комнатной температуре электроны подчиняются не классическим, а квантовым законам. Электроны, расположенные на поверхности Ферми, обладают энергией, равной ϵ_F .

Для расчета ϵ_F и скорости электронов (v_F) на поверхности Ферми различных металлов использовалась модель Зоммерфельда, в которой распределение электронов по скорости описывается статистикой Ферми—Дирака [7]. Согласно этой модели:

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{50,1 \text{ эВ}}{(r_s/a_0)^2},$$

где k_F — волновой вектор Ферми (сфера с радиусом, содержащая заполненные одноэлектронные уровни); $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h — постоянная Планка; r_s — радиус сферы, объем которой равен объёму, приходящемуся на один электрон проводимости (мера плотности электронов); m и e — масса и заряд электрона; $a_0 = \hbar^2/me^2 = 0,529 \cdot 10^{-8}$ см — радиус атома водорода в основном состоянии, который используется в качестве масштаба при измерении атомных расстояний: r_s/a_0 .

В соответствии с этой моделью вычисляют по формуле:

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3},$$

где n — плотность электронов проводимости (число электронов на 1 см^3), которая равна:

$$n = 0,6022 \cdot 10^{24} \frac{Z\rho_m}{A},$$

где A — относительная атомная масса металла, Z — число электронов на внешнем уровне атома металла, ρ_m — массовая плотность металла в г/см^3 .

Скорость электронов на поверхности Ферми определяется формулой:

$$v_F = \frac{p_F}{m} = \frac{\hbar k_F}{m} = \frac{4,20}{r_s/a_0} \cdot 10^8 \text{ см/с},$$

где $p_F = \hbar k_F$ — импульс электронов, находящихся на одноэлектронных уровнях с наиболее высокой энергией, называемый импульсом Ферми.

Результаты расчёта плотности электронов проводимости, радиуса сферы Ферми, r_s/a_0 , энергии Ферми и скорости электронов на поверхности Ферми для цинка, хрома и никеля представлены в табл. 2.

Таблица 2

Плотности электронов проводимости, радиусы сферы Ферми, энергии Ферми, скорости электронов на поверхности Ферми в кристаллических решётках Ni, Cr и Zn

| Металл | $n \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ | $r_s \cdot 10^8$ | r_s/a_0 | ε_F , эВ | $v_F \cdot 10^8 \text{ см/с}$ |
|--------|-----------------------------------|------------------|-----------|----------------------|-------------------------------|
| Ni | 18,28 | 1,09 | 2,06 | 11,67 | 2,04 |
| Cr | 8,33 | 1,42 | 2,69 | 6,92 | 1,56 |
| Zn | 13,15 | 1,22 | 2,31 | 9,37 | 1,82 |

Как видно из табл. 2, цинк имеет меньшие значения энергии Ферми и скорости электронов на поверхности Ферми в отличие от никеля. Так как концентрация хрома в сплавах была неизменной, основное влияние на их каталитические свойства оказывает изменение концентрации цинка в этих сплавах. Цинк понижает значения энергии Ферми и скорости электронов на поверхности Ферми в сплавах Ni-Cr-Zn, что способствует увеличению каталитических свойств этой тройной системы при повышении содержания цинка.

Различие физических характеристик Ni, Cr и Zn, представленных в табл. 3 [2, 8], (разные типы кристаллической решетки, различные значения параметра «а» кристаллической решетки, энергии ионизации, работы выхода электрона) не позволяет получать стабильные тройные сплавы в большом интервале концентраций цинка. Например, несмотря на то, что Cr и Zn имеют меньшие значения параметра «а» кристаллической решетки по сравнению с Ni, при образовании соответствующих твердых растворов (Ni-Cr, Ni-Zn) происходит увеличение параметра «а» этих систем по сравнению с Ni [3], что свидетельствует о меньшей стабильности этих тройных систем.

Таким образом, при образовании тройного сплава Ni-Cr-Zn именно хром и цинк увеличивают долю медленных электронов, находящихся на поверх-

Таблица 3

Некоторые физические характеристики компонентов сплава Ni-Cr-Zn

| Металл | Тип кристаллической решетки | Параметр решетки, а, нм | Ионный радиус, нм | Энергия ионизации, эВ | Электроотрицательность по Полингу | Работа выхода, эВ |
|--------|-----------------------------|-------------------------|-------------------|-----------------------|-----------------------------------|-------------------|
| Ni | ГЦК | 0,352 | 0,079 | 7,635 | 1,8 | 4,50 |
| Cr | ОЦК | 0,288 | 0,083 | 6,766 | 1,6 | 4,58 |
| Zn | ГЕК | 0,266 | 0,083 | 9,394 | 1,6 | 4,24 |

ности Ферми, по отношению к макрокомпоненту — никелю. Вследствие этого наблюдается увеличение каталитической активности тройной системы. Но при более высоких концентрациях цинка (более 30 массовых %) сказывается существенное различие вышеуказанных физических характеристик цинка, хрома и никеля, что приводит к значительной неоднородности сплавов и в результате к уменьшению их электрокаталитической активности. Следовательно, максимум электрокаталитической активности сплавов Ni-Cr-Zn должен наблюдаться при небольших концентрациях цинка, что согласуется с полученными экспериментальными данными.

Литература

1. А. с. СССР № 1769655 МКИ Н 01 4/90 Катализатор кислородного топливного элемента / Софронков А. Н., Первый Э. Н., Андреев А. Д. (СССР). — № 4866840; Заявл. 05.07.90; Опубл. 15.06.92.
2. Физические величины: Справочник / А. П. Бабичев, Н. А. Бабушкина, А. М. Братковский и др.; под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. — М.: Энергоатомиздат, 1991. — 1232 с.
3. Барабаш О. М., Коваль Ю. Н. Структура и свойства металлов и сплавов: Справочник. — К.: Наукова думка, 1986. — 598 с.
4. Легенченко И. А., Первый Э. Н., Семизорова Н. Ф. Исследование ионизации водорода методом суспензионного полуэлемента // Электрохимия. — 1975. — № 11, вып. 6. — С. 929—933.
5. Каганов М. И. Электроны на поверхности Ферми // Природа. — 1981. — № 8. — С. 20—31.
6. Винтайкин Б. Е. Физика твердого тела: Учеб. пособие. — 2-е изд., стер. — М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2008. — 360 с.
7. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. — М.: Мир, 1979. — Т. 1. — 399 с.
8. Краткий справочник по химии / И. Т. Гороновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч. — К.: Наукова думка, 1987. — 829 с.

О. Д. Андріянов, В. П. Петросян

Одеська національна академія харчових технологій,
кафедра хімії та безпеки харчових продуктів
вул. Канатна, 112, г. Одеса, 65039, Україна
e-mail: ralaxmail@rambler.ru

**ЕНЕРГІЇ ФЕРМІ Ni, Cr, Zn
ТА ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ ПОТРІЙНИХ СПЛАВІВ
НА ОСНОВІ ЦИХ МЕТАЛІВ**

Резюме

Встановлено кореляцію електрокаталітичної активності сплавів Ni-Cr-Zn за змінного вмісту цинка зі значеннями енергії Фермі їхніх компонентів. Електрокаталітична активність сплавів оцінювалась за щільностями струму, що визначалися екстраполяцією тафелівських прямих, побудованих на основі поляризаційних кривих сплавів Ni-Cr-Zn, що вивчалися методом суспензійного півелемента. Для розрахунку енергії Фермі різних металів використовувалась модель Зоммерфельда, в якій розподіл електронів за швидкістю описується статистикою Фермі—Дірака.

Ключові слова: сплави Ni-Cr-Zn, електрокаталітична активність, енергія Фермі.

A. D. Andreyanov, V. P. Petrosian

Odessa National Academy of Food Technologies,
Faculty of Chemistry and Safety of Foodstuff
Kanatna St., 112, Odessa, 65039, Ukraine,
e-mail: ralaxmail@rambler.ru

**THE FERMI ENERGY OF Ni, Cr, Zn
AND THE ELECTROCATALYTIC ACTIVITY OF THE TRIPLE ALLOYS
ON THE BASE OF THESE METALS**

Summary

It was established the correlation of the electrocatalytic activity of alloys Ni-Cr-Zn at the variable contents of zinc with values of Fermi energy of their components. Electrocatalytic activity of alloys was estimated by density of the current, determined by extrapolation of Tafel straight lines, constructed on the basis of polarizing curve alloys Ni-Cr-Zn investigated by the method of suspended half-element. For Fermi energy calculation of various metals Sommerfeld model, in which distribution of electrons by speed is described by Fermi—Dirac statistic was used.

Key words: alloys Ni-Cr-Zn, electrocatalytic activity, Fermi energy.

З М І С Т

| | |
|---|-----|
| А. А. Еннан, Г. М. Шихалєєва, А. В. Сізо, С. К. Бабінець Оцінка якості води Куяльницького лиману за комплексом гідрохімічних показників з використанням геоінформаційних систем..... | 61 |
| А. В. Чуєнко, А. В. Латаєва, Л. Б. Солодова, О. М. Коєва, А. К. Трохимчук Оцінка впливу макрокомпонентного складу високомінералізованих вод на електротермічне атомно-абсорбційне визначення кадмію, свинцю та міді..... | 72 |
| О. М. Чеботарьов, О. М. Гузенко Вплив неорганічних іонів природних і стічних вод на реакції взаємодії та сорбційне вилучення хрому(VI) у вигляді його комплексів з 1,5-дифенілкарбазидом і кармоазином | 80 |
| О. В. Перлова, А. О. Ширикалова Флотоекстракційне вилучення сполук урану(VI) із розбавлених водних розчинів у присутності добавок електролітів | 86 |
| А. В. Грекова, П. О. Іванченко, І. Й. Сейфулліна, Г. М. Хитрич Нові ініціюючі системи для полімеризації вінілових мономерів третинні гідропероксида — комплекс хлориду міді(II) з піперидин-1-іл піперидин-1-карбодітіоатом | 97 |
| Ю. О. Бойко, І. А. Кравченко, Н. С. Новікова Вплив рідкокрісталичних систем ефірів холестерину на проникність та молекулярні властивості рогового шару шкіри <i>in vitro</i> | 106 |