

УДК 541.138

**А. Д. Андреев, И. А. Кузнецова, В. П. Петросян**Одесская национальная академия пищевых технологий,  
кафедра химии и безопасности пищевых продуктов  
ул. Канатная, 112, г. Одесса, 65039, Украина**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ТРОЙНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СПЛАВОВ Ni-Ti-V**

Показано влияние энтальпийного, энтропийного факторов, изменения энергии Гиббса, а также электронного строения Ni, Ti и V на электрокаталитическую активность тройных дисперсных сплавов Ni-Ti-V. Установлено, что наличие максимума электрокаталитической активности сплавов Ni-Ti-V при изменении содержания ванадия обусловлено противоположным действием энтальпийного, энтропийного и электронного факторов.

**Ключевые слова:** сплавы Ni-Ti-V, электрокаталитическая активность, энтальпийный фактор, энтропийный фактор, энергия Гиббса, электронный фактор.

Цель работы — установление влияния термодинамических факторов (энтропии образования никеля, титана и ванадия, энтальпии образования и энергии образования Гиббса NiO, TiO<sub>2</sub> и VO) на электрокаталитическую активность тройных дисперсных сплавов никель-титан-ванадий в процессе электровосстановления кислорода.

Сплавы Ni-Ti-V были получены по методике [1]. Ni имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК), титан — гексагональную (ГЕК), а ванадий — объёмноцентрированную кубическую (ОЦК) кристаллическую решетку. Вследствие этого ванадий и титан в сплавах с никелем искажают кристаллическую структуру никеля, увеличивают адсорбционную способность поверхности сплавов, что должно благоприятствовать росту их каталитической активности.

Известно, что титан образует твердые растворы на основе никеля в небольших пределах концентраций: до 0,095 мольных %, а ванадий — в гораздо большем интервале концентраций: до 0,42 мольных % [2]. Поэтому в исследуемых сплавах, содержание титана было небольшим (6 масс. %), а содержание ванадия варьировали от 5 до 40 масс. %. Было изучено влияние концентрации ванадия на электрокаталитическую активность тройных сплавов и определено его оптимальное содержание.

Сплавы никель — титан — ванадий, используемые в качестве катализаторов электровосстановления кислорода, были исследованы методом суспензионной кислородной полуэлемента [3]. Опыты проводили в электрохимической ячейке в растворе гидроксида калия с концентрацией 0,1 моль/дм<sup>3</sup> при барботаже кислорода. Объем раствора в ячейке составлял 0,07 см<sup>3</sup>, масса катализатора — 1г. Катализатор перемешивался магнитной мешалкой. Рабочим электродом служила платиновая пластинка

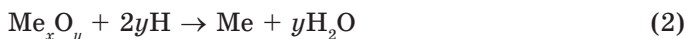
площадью 1 см<sup>2</sup>, электродом сравнения — окисно-ртутный электрод в том же растворе. Ток поляризации подавали от источника постоянного тока ЛИПС-1, вольтамперные характеристики снимали при катодной поляризации системы на 0,3В. По величине плотности тока, переносимого суспензией, образованной дисперсным сплавом и раствором гидроксида калия, оценивали электрокаталитическую активность этих сплавов (табл.1).

Таблица 1

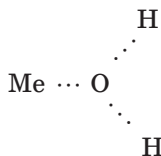
Электрокаталитическая активность тройных сплавов Ni-Ti-V  
в зависимости от содержания ванадия.

№ сплава	1	2	3	4	5	6
Содержание ванадия в сплаве, масс. %	5	10	15	20	30	40
Активность на 1 г сплава, А·10 <sup>6</sup>	205	300	240	210	150	95

Согласно термодинамическим принципам подбора катализатора он должен химически взаимодействовать хотя бы с одним из компонентов реакции [4]. Процесс катализа реакции:  $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$  на поверхности металла можно рассматривать в общем случае следующим образом:



При барботаже воздуха через суспензионный кислородный полуэлемент на поверхности катализатора образуются оксиды, а при катодной поляризации на рабочем платиновом электроде выделяется водород, который восстанавливает поверхностные оксиды с образованием металла и воды. Таким образом, Me можно рассматривать как переносчик кислорода на водород по реакциям (1) и (2). При этом должен образовываться промежуточный активированный комплекс:



Сравнивая физические характеристики никеля, титана и ванадия, следует отметить, что ванадий и титан отличаются от никеля по ряду физических характеристик: тип кристаллической решетки, параметр кристаллической решетки “а”, энергия ионизации, атомный радиус, электроотрицательность, энергия кристаллической решетки, работа выхода электрона [5,6] (табл. 2).

Таблица 2

Некоторые физические характеристики компонентов сплава Ni-Ti-V

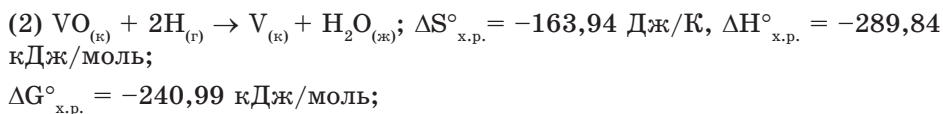
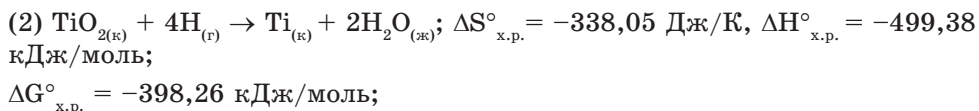
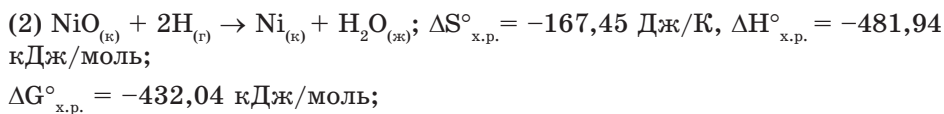
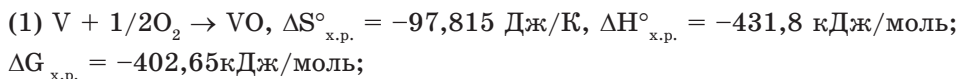
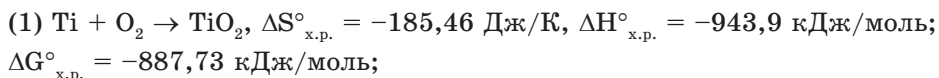
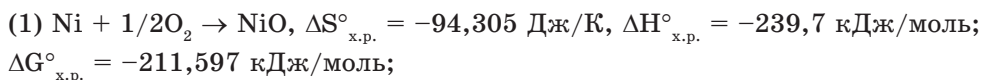
Металл	Тип кристаллической решетки	Параметр решетки а, нм	Атомный радиус, нм	Энергия ионизации, эВ	Электроотрицательность по Полингу	Энергия решетки, кДж/моль	Работа выхода, эВ
Ni	ГЦК	0,352	0,124	7,637	1,8	360	4,50
Ti	ГЕК	0,295	0,146	6,82	1,5	469	3,95
V	ОЦК	0,303	0,131	6,74	1,6	501	4,12

Поэтому присутствие ванадия в тройном сплаве усиливает дефектность кристаллической структуры никеля, обусловленную наличием титана, повышает адсорбционную способность поверхности сплавов, что способствует увеличению их каталитической активности. Это также должно отразиться на термодинамических свойствах сплава [7].

Среди металлов, входящих в состав сплава, ванадий имеет наименьшую стандартную энтропию образования, но довольно близкую по значению к стандартной энтропии образования никеля [5]:

$$S_f^\circ(\text{Ni}) = 29,86, S_f^\circ(\text{Ti}) = 30,66, S_f^\circ(\text{V}) = 28,9 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}.$$

Поэтому при добавлении ванадия для образования тройного сплава энтропия системы изменяется незначительно, но существенно изменяются изменения энтальпии и энергии Гиббса химических реакций (1) и (2):

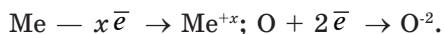


Из приведенных данных следует, что энтропийный фактор способствует реакции (1) с участием V и Ni (наблюдается наименьшая убыль энтропии в случае никеля и незначительно больше в случае ванадия). По изменению энтропии реакция (2) также наиболее благоприятна с участием V и Ni.

Энтальпийный фактор в большей степени благоприятствует протеканию реакций (1) и (2) с участием Ti (наибольшее значение изменения энтальпии по абсолютной величине в случае титана).

Значения энергии Гиббса в реакциях (1) показывают, что энтальпийный фактор вносит больший вклад в пользу образования оксида титана (наименьшее значение энергии Гиббса в реакциях (1) в случае  $TiO_2$ ). Но в реакциях (2) энтропийный фактор в меньшей степени благоприятствует образованию титана из его оксида, что также подтверждается значениями энергии Гиббса в этих реакциях. По изменению энергии Гиббса  $\Delta G^\circ$  в реакциях (2) наиболее термодинамически возможна реакция с участием никеля. Что касается реакции (1) с участием ванадия, изменение энергии Гиббса  $\Delta G^\circ$  показывает, что она менее термодинамически возможна, чем в случае титана, но более вероятна, чем в случае никеля. Таким образом, при постоянной концентрации титана наличие ванадия в тройной системе с точки зрения термодинамических факторов (изменение энергии Гиббса  $\Delta G^\circ$ ) способствует протеканию реакции (1) и замедляет протекание реакции (2). Поэтому должен наблюдаться максимум активности тройного сплава при изменении концентрации ванадия, что подтверждается экспериментальными данными.

Положение элемента в Периодической системе, т.е. строение электронных оболочек атомов и ионов, в конечном счете определяет все основные химические и ряд физических свойств вещества [4]. Поэтому сопоставление каталитической активности твердых тел со строением электронных оболочек атомов элементов, их образующих, позволяет также объяснить наблюдаемые экспериментальные закономерности. Так в реакции (1) металл поставляет электроны кислороду при образовании оксида:



Из атомов Ni, Ti, V, являющихся компонентами тройного дисперсного сплава, в этом процессе наиболее активно принимают участие атомы титана и ванадия: они имеют очень близкие и наименьшие значения энергии ионизации (см. таблицу 2).

В реакции (2) металл, связанный в оксид, забирает электроны, способствуя образованию воды и свободного металла:



В этом случае главную роль играют атомы никеля, у которого наибольшее значение электроотрицательности по сравнению с Ti и V (см. таблицу 2). Поэтому дальнейшее повышение содержания ванадия в сплаве тормозит протекание реакции (2) и снижает электрокаталитическую активность сплава.

Таким образом, с увеличением содержания ванадия в тройном сплаве (при постоянной концентрации титана) термодинамический фактор способ-

ствують прискоренню реакції (1) і сповільненню реакції (2), о чому свідчать значення зміни енергії Гіббса цих реакцій. З підвищенням вмісту ванадію в сплаві електронний фактор сприяє протіканню реакції (1), але сповільнює протікання реакції (2). В результаті цього максимальне значення електрокаталітичної активності сплаву досягається при невеликій концентрації ванадію, рівній 10 мас. %.

## Литература

1. А.с. СССР № 1769655 МКИ Н 01 4/90 Катализатор кислородного электрода топливного элемента / Софронков А. Н., Первый Э. Н., Андреев А. Д. (СССР) — № 4866840; Заявл. 05.07.90; Опубл. 15.06.92.
2. Барабаш О. М., Коваль Ю. Н. Структура и свойства металлов и сплавов. Справочник. — К: Наукова думка, 1986. — 598 с.
3. Легенченко И. А., Первый Э. Н., Семизорова Н. Ф. Исследование ионизации водорода методом суспензионного полуэлемента // Электрохимия. — 1975. — 11, вып.6. — С. 929–933.
4. Крылов О. В. Гетерогенный катализ: Учебное пособие для вузов. — М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. — 679 с.
5. Краткий справочник по химии / И. Т. Горюновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч — Киев: Наукова Думка, 1987. — 829 с.
6. 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.
7. Синельников Б. М. Физическая химия кристаллов с дефектами: Учеб. пособие — М.: Высш. шк., 2005. — 136 с.

## О. Д. Андреев, И. А. Кузнецова, В. П. Петросян

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

## ТЕРМОДИНАМІЧНІ ЧИННИКИ ТА ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ ПОТРІЙНИХ СПЛАВІВ Ni-Ti-V

### Резюме

Показано вплив ентальпійного, ентропійного факторів, зміни енергії Гіббса, а також електронної будови Ni, Ti і V на електрокаталітичну активність потрійних дисперсних сплавів Ni-Ti-V. Встановлено, що наявність максимуму електрокаталітичної активності сплавів Ni-Ti-V при зміні вмісту ванадію зумовлене протилежною дією ентальпійного, ентропійного та електронного чинників.

**Ключові слова:** сплави Ni-Ti-V, електрокаталітична активність, ентальпійний чинник, ентропійний чинник, енергія Гіббса, електронний чинник.

**A. D. Andriyanov, I. A. Kuznyetsova, V. P. Petrosyan**

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 THERMODYNAMIC FACTORS AND THE ELECTROCATALYTIC  
ACTIVITY OF THE TRIPLE Ni-Ti-V ALLOYS**

**Summary**

The effect of the enthalpy and entropy factors, Gibbs energy and also electronic structure of Ni, Ti, V on the electrocatalytic activity of the triple dispersed Ni-Ti-V alloys is shown. It is established, that the presence of the maximum of the electrocatalytic activity of Ni-Ti-V alloys at the variation of the contents of V is caused by opposite action of the enthalpy, entropy and electronic factors.

**Key words:** alloys Ni-Ti-V, the electrocatalytic activity, enthalpy factor, entropy factor, Gibbs energy, electronic factor.