

УДК 541.138

А. Д. Андреянов, И. А. Кузнецова, Л. И. Короленко

Одесская национальная академия пищевых технологий

кафедра химии и безопасности пищевых продуктов

ул. Канатная, 112, Одесса-39, 65039, Украина

e-mail: ralaxmail@rambler.ru

СВЯЗЬ ЭНЕРГИИ ФЕРМИ Ni, Cr, Mn С ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ ТРОЙНЫХ СПЛАВОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ЭТИХ МЕТАЛЛОВ

Установлена связь электрокаталитической активности сплавов Ni-Cr-Mn при переменном содержании марганца 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-Mn, электрокаталитическая активность, энергия Ферми.

Одной из важных проблем улучшения технико-экономических показателей работы топливных элементов является разработка недорогих и эффективных катализаторов, ускоряющих электрохимические процессы на его электродах.

Целью данной работы было установление взаимосвязи между электрокаталитическими активностями тройных дисперсных сплавов Ni-Cr-Mn в реакции электровосстановления кислорода и энергиями Ферми металлов, образующих эти сплавы. Нахождение такой взаимосвязи, подтвержденной экспериментальными данными, позволит заранее предполагать наилучшие комбинации из неблагородных металлов в тройных сплавах, которые могут быть использованы в качестве катализаторов электрохимических процессов.

Сплавы Ni-Cr-Mn были получены по методике [1]. Никель и хром, также как никель и марганец образуют твердые растворы [2], но при этом Ni имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК) кристаллическую решетку, марганец — кубическую, а хром — объемноцентрированную кубическую (ОЦК) [3]. Вследствие этого марганец 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 марганца воздействие третьего компонента в сплаве Ni-Cr-Mn на его каталитическую активность и установить взаимосвязь с энергией Ферми никеля, хрома и марганца. Содержание марганца в сплавах варьировали от 5 до 80 масс. %.

Сплавы никель-хром-марганец, используемые в качестве катализаторов электровосстановления кислорода, были исследованы методом суспензионного кислородного полуэлемента [4]. Это позволило выявить влияние содержания марганца на электрокаталитическую активность тройных сплавов и определить его оптимальное содержание.

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, вольтамперные характеристики снимали при катодной поляризации системы на 0,03 В. По величине плотности тока, переносимого суспензией, образованной дисперсным сплавом и раствором гидроксида калия, оценивали электрокаталитическую активность этих сплавов.

Сплав с содержанием марганца, с его массовой долей, равной 10 %, имеет наибольшую электрокаталитическую активность (табл. 1).

Как известно [5], электроны, находящиеся на поверхности Ферми, определяют большинство свойств металлов.

Таблица 1

Зависимость электрокаталитической активности сплавов никель-хром-марганец от содержания марганца

№ сплава	1	2	3	4	5	6
Содержание марганца в сплаве, масс. %	5	10	20	40	60	80
Активность на 1 г сплава, А·10 ⁶	180	280	250	230	190	160

Энергия Ферми (ε_F) [6] — это энергия, отделяющая занятые электронами энергетические состояния от свободных при $T=0$ по шкале Кельвина. 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. в этой области температур они описываются квантовыми законами. 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 описываются не классическими, а квантовыми законами. 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:

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

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

В соответствии с этой моделью r_s вычисляют по формуле:

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

где n — плотность электронов проводимости (число электронов на 1 см³), которая равна: $n = 0,6022 \cdot 10^{24} \frac{Z\rho_m}{A}$, A — относительная атомная масса металла, Z — число электронов на внешнем уровне металла, ρ_m — массовая плотность металла (г/см³).

Скорость электронов на поверхности Ферми определяется формулой:

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

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, энергии Ферми и скорости Ферми для Mn, Cr и Ni представлены в табл. 2.

Таблица 2

Плотности электронов проводимости, радиусы сферы Ферми, энергии Ферми, скорости Ферми электронов в кристаллических решётках Mn, Cr и Ni

Металл	$n \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$	$r_s \cdot 10^8 \text{ см}$	r_s/a_o	$\varepsilon_F, \text{эВ}$	$v_F \cdot 10^8 \text{ см/с}$
Mn	16,31	1,14	2,15	10,88	1,96
Cr	8,33	1,42	2,69	6,92	1,56
Ni	18,28	1,09	2,06	11,74	2,03

Согласно полученным расчетам, никель и марганец обладают близкими значениями энергии Ферми и скорости Ферми в отличие от хрома. Зато марганец и хром 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 (табл. 3).

Таблица 3

Некоторые физические характеристики компонентов сплава Ni-Cr-Mn [3,8]

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
Cr	ОЦК	0,288	0,127	6,766	1,6	354,3	4,58
Mn	КУБ	0,889	0,130	7,434	1,5	239,1	3,83

Такое различие марганца и никеля объясняет, почему при введении марганца в кристалл никеля постепенно меняется его структура, возникают в ней искажения. Этому также способствует присутствие хрома в сплаве.

Поверхности Ферми марганца и хрома отличаются от поверхности Ферми никеля [3]. Поэтому наличие марганца и хрома в тройной системе благоприятствует увеличению доли более медленных электронов на поверхности Ферми. Это положительно сказывается на электрокаталитической активности сплавов. Но большое увеличение содержания марганца при этом разрушает структуру тройной системы. Поэтому должен наблюдаться максимум электрокаталитической активности сплавов Ni-Cr-Mn при невысокой концентрации марганца, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Литература

1. А.с. СССР № 1769655 МКИ Н 01 4/90 Катализатор кислородного электрода топливного элемента / Софронков А. Н., Первый Э. Н., Андриянов А. Д. Заявл. 05.07.90. Оpubл. 15.06.92.
2. Барабаш О. М., Коваль Ю. Н. Структура и свойства металлов и сплавов: Справочник. — К: Наукова думка, 1986. — 598 с.
3. 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.
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. Гороневский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч — Киев: Наукова думка, 1987. — 829 с.

О. Д. Андріянов, І. О. Кузнєцова, Л. І. Короленко

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

ЗВ'ЯЗОК ЕНЕРГІЇ ФЕРМІ Ni, Cr, Mn З ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНОЇ АКТИВНІСТЮ ПОТРІЙНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ ЦИХ МЕТАЛІВ

Резюме

Встановлено зв'язок електрокаталітичної активності сплавів Ni-Cr-Mn за змінного вмісту Mn зі значеннями енергії Фермі їхніх компонентів. Електрокаталітична активність сплавів оцінювалася за величиною густини струму за методом суспензійного півелемента. Для розрахунку енергії Фермі різних металів використовувалася модель Зоммерфельда, у якій розподіл електронів по швидкості описується статистикою Фермі-Дірака.

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

A. D. Andreyanov, I. A. Kuznyetsova, L. I. Korolenko

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

CORRELATION OF THE FERMI ENERGY OF Ni, Cr, Mn WITH THE ELECTROCATALYTIC ACTIVITY OF THE TRIPLE ALLOYS ON THE BASE OF THESE METALS

Summary

It was established the dependence of the electrocatalytic activity of alloys Ni-Cr-Mn at the variable contents of copper with values of Fermi energy of their components. Electrocatalytic activity of alloys was estimated by density of the current, determined 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-Mn, the electrocatalytic activity, Fermi energy.