

УДК 541.138

**А. Д. Андреев, В. П. Петросян**

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

## ЭНЕРГИЯ ФЕРМИ Ni, Ti, Nd И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ТРОЙНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СПЛАВОВ ЭТИХ МЕТАЛЛОВ

Установлена связь электрокаталитической активности сплавов Ni-Ti-Nd при переменном содержании неодима 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-Ti-Nd, электрокаталитическая активность, энергия Ферми.

Целью данной работы было установление связи между электрокаталитическими активностями тройных дисперсных сплавов Ni-Ti-Nd в реакции электровосстановления кислорода и энергиями Ферми металлов, образующих эти сплавы.

Сплавы Ni-Ti-Nd были получены по методике [1]. Введение титана в тройной сплав упрочняет кристаллическую решетку никеля: энергия химической связи титана в его кристаллической решетке больше, чем энергия химической связи никеля в кристаллической решетки никеля [2]. Никель имеет гранцентрированную кубическую (ГЦК) кристаллическую решетку, титан и неодим — гексагональную (ГЕК). Вследствие этого неодим 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 процентов [3]. Поэтому в исследуемых сплавах, содержание титана было небольшим (6 масс.%), а содержание неодима варьировали от 5 до 80 масс.%.

Сплавы никель-титан-неодим, используемые в качестве катализаторов электровосстановления кислорода, были исследованы методом суспензионного кислородного полуэлемента [4]. Это позволило выявить влияние содержания неодима на электрокаталитическую активность тройных сплавов и определить его оптимальное содержание, соответствующее максимуму активности изучаемых сплавов.

Исследования проводили в электрохимической ячейке в растворе гидроксида калия с концентрацией 0,1 моль/дм<sup>3</sup> при барботаже кислорода.

Объем раствора в ячейке был равен 0,07 дм<sup>3</sup>, масса катализатора — 1 г. Катализатор перемешивали на магнитной мешалке. 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. Сплав, в котором содержание неодима равно 10 %, имеет наибольшую электрокаталитическую активность (табл. 1).

Таблица 1

**Зависимость электрокаталитической активности сплавов никель-титан-неодим от содержания неодима**

№ сплава	1	2	3	4	5	6
Содержание неодима в сплаве, масс. %	5	10	20	40	60	80
Активность на 1 г сплава, А·10 <sup>6</sup>	260	405	310	180	115	90

В работе [5] показано, что электроны, находящиеся на поверхности Ферми, определяют большинство свойств металлов.

Как известно [5], энергия Ферми ( $\varepsilon_F$ ) — это энергия, отделяющая занятые электронами энергетические состояния от свободных, при температуре, равной 0 по шкале Кельвина. Электронов, находящихся на поверхности Ферми очень мало: в единице объема их  $n_{\text{эф}} \approx n \cdot T/T_{\text{кв}} \ll n$ , где  $n$  — плотность электронов;  $n_{\text{эф}}$  — плотность свободных электронов;  $T$  — температура;  $T_{\text{кв}}$  — 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.)  $T_{\text{кв}} = 10^5$ . Это означает, что в обычных условиях при комнатной температуре электроны подчиняются не классическим, а квантовым законам. Электроны, расположенные на поверхности Ферми, обладают энергией, равной  $\varepsilon_F$ .

Для расчета  $\varepsilon_F$  и скорости электронов ( $v_F$ ) на поверхности Ферми различных металлов использовалась модель Зоммерфельда, в которой распределение электронов по скорости описывается статистикой Ферми-Дирака [6]. Согласно этой модели:

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

где  $k_F$  - волновой вектор Ферми (сфера с радиусом  $k_F$ , содержащая заполненные одноэлектронные уровни);  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ,  $h$  - постоянная Планка;  $r_s$  — радиус сферы, объем которой равен объему, 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  $r_s$  вычисляют по формуле:

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

где  $n$  — плотность электронов проводимости (число электронов на  $1 \text{ см}^3$ ), 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,  $\rho_m$  — массовая плотность металла ( $\text{г/см}^3$ ).

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, энергии Ферми и скорости Ферми для Nd, Ti и Ni представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Плотности электронов проводимости, радиусы сферы Ферми, энергии Ферми, скорости Ферми электронов в кристаллических решётках Ni, Ti и Nd**

Металл	$n \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$	$r_s \cdot 10^8 \text{ см}$	$r_s / a_0$	$\varepsilon_F, \text{ эВ}$	$v_F \cdot 10^8 \text{ см/с}$
Ni	18,28	1,09	2,06	11,74	2,03
Ti	11,33	1,28	2,42	8,53	1,73
Nd	8,78	1,40	2,65	7,13	1,58

Как видно из табл. 2, неодим обладает наименьшими значениями энергии Ферми и скорости Ферми по сравнению с титаном и никелем. Никель и титан отличаются от неодима по ряду физических характеристик: тип кристаллической решетки, параметр кристаллической решетки «а», энергия ионизации, атомный радиус, электроотрицательность, энергия кристаллической решетки, работа выхода электрона (табл. 3).

Такое различие неодима и никеля объясняет, почему при введении неодима в кристалл никеля постепенно меняется его структура, возникают в ней искажения. Этому также способствует присутствие титана в сплаве. Поверхности Ферми неодима и титана отличаются от поверхности Ферми никеля [6].

Некоторые физические характеристики компонентов сплава Ni-Ti-Nd [7, 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
Ti	ГЕК	0,295	0,146	6,82	1,5	469	3,95
Nd	ГЕК	0,366	0,182	5,525	1,1	266	3,20

Поэтому введение неодима и титана в тройную систему благоприятствует увеличению доли более медленных электронов на поверхности Ферми, обладающих более низкой энергией Ферми. Это положительно сказывается на электрокаталитической активности сплавов. Но большое увеличение содержания неодима при этом деформирует структуру тройной системы, как и в случае с титаном. Вследствие этого должен наблюдаться максимум электрокаталитической активности сплавов Ni-Ti-Nd при невысокой концентрации неодима, 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., Андрянов А. Д. Заявл. 05.07.90. Опубл. 15.06.92.
2. Соколовская Е. М. Общая химия. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1989. — 640 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. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. — М: Мир, 1979. — Т. 1 — 399 с.
7. Физические величины: Справочник / А. П. Бабичев, Н. А. Бабушкина, А. М. Братковский и др.; Под ред. И. С. Григорьевы, Е. З. Мейлихова. — М.: Энерго-атомиздат, 1991. — 1232 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

### **ЕНЕРГІЯ ФЕРМІ Ni, Ti, Nd ТА ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ ПОТРІЙНИХ СПЛАВІВ ЦИХ МЕТАЛІВ**

#### **Резюме**

Встановлено зв'язок електрокаталітичної активності сплавів Ni-Ti-Nd за змінного вмісту Nd 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 за швидкістю описується статистикою Фермі — Діраку.

**Ключові слова:** сплави Ni-Ti-Nd 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

### **FERMI ENERGIES OF THE Ni-Ti-Nd END ELECTROCATALYTIC ACTIVITY OF THE TRIPLE ALLOYS OF THESE METALS**

#### **Summary**

It was established the dependence of the electrocatalytic activity of alloys Ni-Ti-Nd at the variable contents of Nd 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-Ti-Nd, the electrocatalytic activity, Fermi energy.