

УДК 541.138

А. Д. Андреев, 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

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ТРОЙНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СПЛАВОВ Ni-Cr-Cd

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

Ключевые слова: сплавы Ni-Cr-Cd электрокаталитическая активность, энтальпийный фактор, энтропийный фактор, энергия Гиббса, электронный фактор.

Цель работы — установление влияния термодинамических факторов (энтропии образования никеля, титана и кадмия, изменение энтальпии и энергии Гиббса образования NiO, Cr₂O₃ и CdO) на электрокаталитическую активность тройных дисперсных сплавов никель-хром-кадмий в процессе электровосстановления кислорода.

Сплавы Ni-Cr-Cd были получены по методике [1]. Введение кадмия в тройной сплав дестабилизирует кристаллическую решетку никеля: энергия химической связи кадмия в его кристаллической решетке меньше, чем энергия химической связи никеля в кристаллической решетки никеля [2]. Ni имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК) кристаллическую решетку, кадмий — гексагональную (ГЕК), а хром — объемноцентрированную кубическую (ОЦК) [3]. Вследствие этого кадмий 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 кадмия влияние содержания третьего компонента в сплаве на его каталитическую активность. Содержание хрома в сплавах было неизменным и равнялось 6 массовым долям в %. Так как кадмий образует твердые растворы на основе никеля в небольшом интервале концентраций [4], поэтому в исследуемых сплавах его содержание варьировали от 5 до 30 массовых %.

Сплавы никель—хром—кадмий, используемые в качестве катализаторов электровосстановления кислорода, были исследованы методом суспензионного кислородного полуэлемента [5]. Это позволило выявить влияние

содержания кадмия на электрокаталитическую активность тройных сплавов и определить его оптимальное содержание.

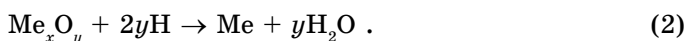
Исследования проводили в электрохимической ячейке в растворе гидроксида калия с концентрацией 0,1 моль/л при барботаже кислорода. Объем раствора в ячейке был равен 0,07 л, масса катализатора — 1г. Катализатор перемешивали на магнитной мешалке. Рабочим электродом служила платиновая пластинка площадью 1 см², электродом сравнения — окиснотрутутный 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 с содержанием кадмия равным 10%, имеет наибольшую электрокаталитическую активность (табл. 1).

Таблица 1

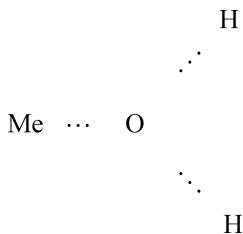
Зависимость электрокаталитической активности сплавов никель-хром-кадмий от содержания кадмия.

№ сплава	1	2	3	4	5	6
Содержание кадмия в сплаве, масс. %	5	10	15	20	25	30
Активность на 1 г сплава, А·10 ⁶	195	300	220	105	85	80

Согласно термодинамическим принципам подбора катализатора он должен химически взаимодействовать хотя бы с одним из компонентов реакции [6]. 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, Ме можно рассматривать как переносчик кислорода на водород по реакциям (1) и (2). При этом должен образовываться промежуточный активированный комплекс:



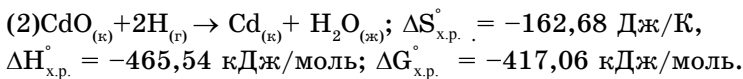
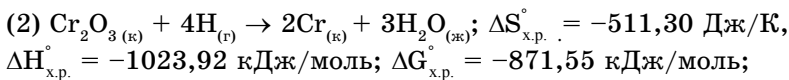
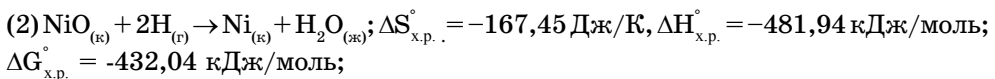
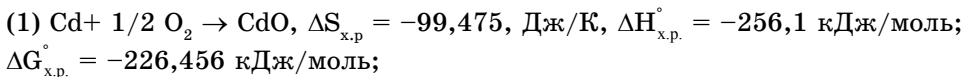
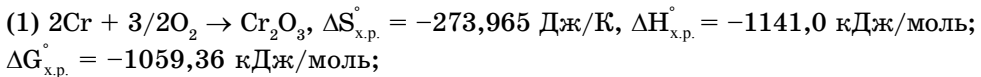
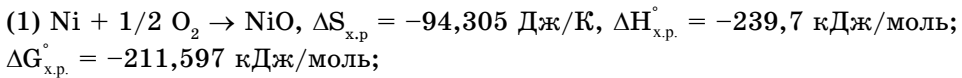
Сравнивая физические характеристики никеля, хрома и кадмия, следует отметить, что кадмий отличается и от никеля и от хрома практически по всем приведенным физическим характеристикам. [3, 7] (табл.2).

Таблица 2

Некоторые физические характеристики компонентов сплава Ni-Cr-Cd

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
Cd	ГЕК	0,298	0,156	8,994	1,7	105,8	4,10

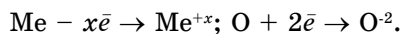
Поэтому введение его в тройной сплав должно отразиться на термодинамических свойствах сплава. Среди металлов, входящих в состав сплава, кадмий имеет наибольшую стандартную энтропию образования [7]: $S_f^\circ(\text{Ni}) = 29,86$, $S_f^\circ(\text{Cr}) = 23,76$, $S_f^\circ(\text{Cd}) = 51,76$ Дж/моль·К. Из-за чего при добавлении кадмия в сплав увеличивается энтропия тройной системы. Вследствие этого тройная система становится более реакционноспособной, что подтверждается значениями ΔS , ΔH° и ΔG° химических реакций (1) и (2):



Так как содержание хрома в изучаемых сплавах неизменно, рассмотрим влияние термодинамических факторов только в реакциях с участием никеля и кадмия. По изменению энтропии в реакции (1) и (2) можно сделать вывод, что в присутствии кадмия энтропийный фактор способствует реакции (2) в большей степени (наблюдается наименьшая убыль энтропии в случае кадмия) и практически не оказывает влияние на реакцию (1) (изменения энтропии практически одинаковы в реакциях с Ni и Cd). Энтальпийный фактор в реакциях (1) благоприятствует образованию оксида

кадмия в большей степени, чем оксидов никеля. Значения энергии Гиббса в реакциях (1) показывают, что более термодинамически вероятна реакция с кадмием, чем с никелем. Но в реакциях (2) энтальпийный и энтропийный факторы благоприятствуют образованию Ni, что также подтверждается значениями энергии Гиббса в этих реакциях (наименьшее значение ΔG° реакции в случае с Ni). Вследствие этого должен наблюдаться максимум активности тройного сплава при изменении концентрации кадмия, что согласуется с экспериментальными данными.

Наличие максимума электрокаталитической активности сплавов при изменении содержания кадмия обусловлено не только термодинамическими факторами, но и электронным фактором (электронное строение атомов Ni, Cr и Cd). В реакции (1) металл поставляет электроны кислороду при образовании оксида:



Из атомов Ni, Cr и Cd, являющихся компонентами тройного дисперсного сплава, в этом процессе наиболее активно принимают участие атомы хрома и никеля: они имеют меньшее значение энергии ионизации, чем кадмий (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 Cr и Cd (см. таблицу 2). Поэтому дальнейшее повышение содержания кадмия в сплаве тормозит протекание окислительно-восстановительных реакций (1) и (2) и снижает электрокаталитическую активность сплава.

Таким образом, учитывая, что концентрация хрома в сплаве была неизменной, с увеличением содержания кадмия в нём термодинамические факторы способствуют ускорению реакции (1) и замедлению реакции (2), что подтверждается соответствующими значениями ΔG реакции (1) и (2). Влияние электронного строения атомов — компонентов изучаемого сплава проявляется в том, что при увеличении содержания в нем кадмия замедляются реакции (1) и (2). Как при отдаче электронов металлами в окислительном процессе образования поверхностных оксидов, так и при приёме электронов в процессе восстановления соответствующих оксидов, эти реакции осуществляются эффективнее в случае Ni (подтверждение значениями энергии ионизации и электроотрицательности).

В результате этого максимальное значение электрокаталитической активности тройного сплава Ni-Cr-Cd достигается при небольшой концентрации кадмия, равной 10 массовым %.

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. Соколовская Е. М. Общая химия. — М: Изд-во Моск. ун-та, 1989. — 640 с.
3. Физические величины: Справочник/ А. П. Бабичев, Н. А. Бабушкина, М. Братковский и др.; Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. — М.: Энергоатомиздат, 1991. — 1232 с.
4. Барабаш О. М., Коваль Ю. Н. Структура и свойства металлов и сплавов. Справочник. — К: Наукова думка, 1986. — 598 с.
5. Легенченко И. А., Первый Э. Н., Семизорова Н. Ф. Исследование ионизации водорода методом суспензионного полуэлемента // Электрохимия. — 1975. — 11, вып.6. — С. 929—933.
6. Крылов О. В. Гетерогенный катализ. — М.: ИКЦ Академкнига, 2004. — 679 с.
7. Краткий справочник по химии / И. Т. Горюновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч — К.: Наукова Думка, 1987. — 829 с.

О. Д. Андреев, Л. И. Короленко

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

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ЧИННИКИ ТА ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ ПОТРІЙНИХ ДИСПЕРСНИХ СПЛАВІВ Ni-Cr-Cd

Резюме

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

Ключові слова: сплави Ni-Cr-Cd, електрокаталітична активність, ентальпійний чинник, ентропійний чинник, енергія Гіббса, електронний чинник.

A. D. Andreyanov, 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

THE THERMODYNAMIC FACTORS AND THE ELECTROCATALYTIC ACTIVITY OF THE TRIPLE DISPERSED Ni-Cr-Cd ALLOYS

Summary

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

Key words: alloys Ni-Cr-Cd, the electrocatalytic activity, enthalpy factor, entropy factor, Gibbs energy, electronic factor.