

УДК 541.138

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

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

ЭНТАЛЬПИЙНЫЙ И ЭНТРОПИЙНЫЙ ФАКТОРЫ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ТРОЙНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СПЛАВОВ Ni-Cr-Zn

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

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

Цель работы — установление связи термодинамических факторов (энтропии образования никеля, хрома и цинка, энтальпии образования NiO, Cr₂O₃ и ZnO и их энергии Гиббса), с электрокаталитической активностью тройных дисперсных сплавов никель-хром-цинк в процессе электровосстановления кислорода.

Сплавы Ni-Cr-Zn были получены по методике [1]. Никель и хром, также как никель и цинк образуют твердые растворы. При этом Ni имеет гранецентрированную 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]. Это позволило выявить влияние содержания цинка на электрокаталитическую активность тройных сплавов и определить его оптимальное содержание.

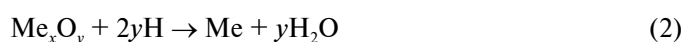
Исследования проводили в электрохимической ячейке в растворе гидроксида калия с концентрацией 0,1 моль/л при барботаже кислорода. Объем раствора в ячейке был равен 0,07 л, масса катализатора — 1 г. Катализатор перемешивали на магнитной мешалке. Рабочим электродом служила платиновая пластинка площадью 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 0,03В. По величине плотности тока, переносимого суспензией, образованной дисперсным сплавом и раствором гидроксида калия, оценивали электрокаталитическую активность этих сплавов. Сплав с содержанием цинка, с его массовой долей равной 10%, имеет наибольшую электрокаталитическую активность (табл. 1).

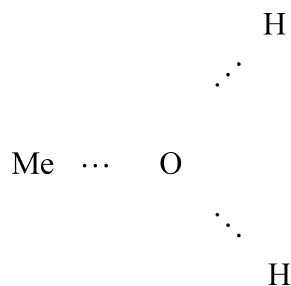
Таблица 1
Зависимость электрокаталитической активности сплавов никель-хром-цинк от содержания цинка

№ сплава	1	2	3	4	5	6
Содержание цинка в сплаве, масс. %	5	10	15	20	25	30
Активность на 1 г сплава, $A \cdot 10^6$	200	310	230	125	90	80

Согласно термодинамическим принципам подбора катализатора он должен химически взаимодействовать хотя бы с одним из компонентов реакции [5]. Процесс катализа реакции: $H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$ 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, хром и цинка, следует отметить, что цинк отличается и от никеля и от хрома практически по всем приведенным физическим характеристикам [2, 6] (табл. 2).

Поэтому введение его в тройной сплав усиливает дефектность кристаллической структуры никеля, обусловленную наличием хрома, увеличивает адсорбционную способность поверхности сплавов, что способствует их каталитической активности. Это также должно отразиться на термодинамических свойствах сплава. Среди металлов, входящих в состав сплава, цинк имеет наибольшую стандартную энтропию образования [2]: $S_f^\circ(Ni) = 29,86$ Дж/моль·К, $S_f^\circ(Cr) = 23,76$ Дж/моль·К, $S_f^\circ(Zn) = 41,59$ Дж/моль·К. Из-за этого при добавлении цинка в сплав увеличивается энтропия тройной системы. Вследствие чего тройная сис-

тема становится более реакционноспособной, что подтверждается значениями ΔS° , ΔH° и ΔG° химических реакций (1) и (2):

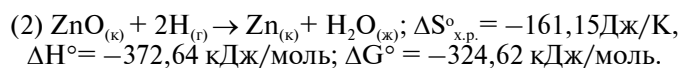
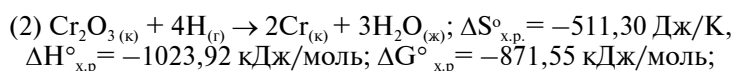
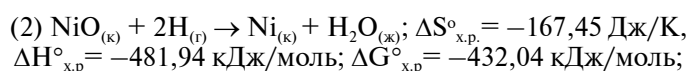
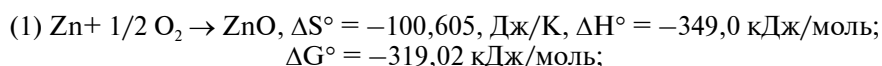
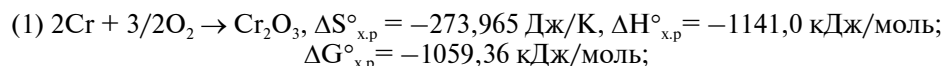
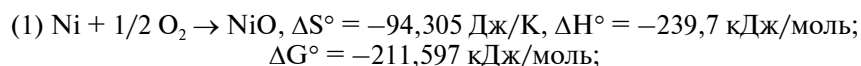


Таблица 2

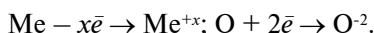
Некоторые физические характеристики компонентов сплава Ni-Cr-Zn

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
Zn	ГЕК	0,266	0,137	9,394	1,6	130	4,24

Так как содержание хрома в изучаемых сплавах неизменно, рассмотрим влияние термодинамических факторов только в реакциях с участием никеля и цинка. По изменению энтропии в реакции (1) и (2) можно сделать вывод, что в присутствии цинка энтропийный фактор способствует реакции (2) в большей степени (наблюдается наименьшая убыль энтропии в случае цинка) и практически не оказывает влияние на реакцию (1) (изменения энтропии практически одинаковы в реакциях с Ni и Zn). Энтальпийный фактор в реакциях (1) благоприятствует образованию оксида цинка в большей степени, чем оксидов никеля. Значения энергии Гиббса в реакциях (1) показывают, что более термодинамически вероятна реакция с цинком, 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 цинка, что согласуется с экспериментальными данными.

Наличие максимума электрокаталитической активности сплавов при изменении содержания цинка обусловлено не только энтальпийным и энтропийным факторами, но и электронным фактором. В реакции (1) металл предоставляет электроны кислороду при образовании оксида:



Из атомов Ni, Cr и Zn, являющихся компонентами тройного дисперсного сплава, в этом процессе наиболее активно принимают участие атомы хрома и никеля: они имеют меньшее значение энергии ионизации, чем цинк (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 Zn (см. табл. 2). Поэтому дальнейшее повышение содержания цинка 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 цинка в нём термодинамические факторы способствуют ускорению реакции (1) и замедлению реакции (2), что подтверждается соответствующими значениями ΔG реакции (1) и (2). Воздействие электронного фактора замедляет реакции (1) и (2) при увеличении содержания в сплаве цинка. Как при отдаче электронов металлами, то есть при образовании поверхностных оксидов, так и при приёме электронов, то есть при восстановлении соответствующих оксидов, этот процесс осуществляется эффективнее в случае Ni (подтверждение значениями энергии ионизации и электроотрицательности).

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

Литература

1. А.с. СССР № 1769655 МКИ Н 01 4/90 Катализатор кислородного электрода топливного элемента / А. Н. Софронков, Э. Н. Первый, А. Д. Андреев (СССР) — №4866840; Заявл. 05.07.90.; Оpubл. 15.06.92.
2. Краткий справочник по химии / И. Т. Горюновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч. — К.: Наукова думка, 1987. — 829 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. Сокольский Д. В., Друзь В. А. Введение в теорию гетерогенного катализа. — М.: Высшая школа, 1981. — 215 с.
6. Физические величины: Справочник / А. П. Бабичев, Н. А. Бабушкина, А. М. Братковский и др.; Под ред. И. С. Григорьевой, Е. З. Мейлихова. — М.: Энергоатомиздат, 1991. — 1232 с.

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

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

ЕНТАЛЬПІЙНИЙ ТА ЕНТРОПІЙНИЙ ЧИННИКИ ТА ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ ПОТРІЙНИХ ДИСПЕРСНИХ СПЛАВІВ Ni-Cr-Zn

Резюме

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

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

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

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 ENTHALPY AND THE ENTROPY FACTORS AND THE ELECTROCATALYTIC ACTIVITY OF THE TRIPLE DISPERSED Ni-Cr-Zn ALLOYS

Summary

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

Keywords: alloys Ni-Cr-Zn, the electrocatalytic activity, enthalpy factor, entropy factor, Gibbs energy, electronic factor.