

УДК 541.138

**А. Д. Андреянов, 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

### ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ТРОЙНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СПЛАВОВ Ni-Cr-V И ЭНЕРГИЯ ФЕРМИ ЭТИХ МЕТАЛЛОВ

Установлена корреляция электрокаталитической активности сплавов Ni-Cr-V при переменном содержании ванадия со значениями энергии Ферми их компонентов. Электрокаталитическая активность сплавов оценивалась по плотностям тока, определенных экстраполяцией тафелевских прямых построенных на основе поляризационных кривых сплавов Ni-Cr-V, изученных 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-V, электрокаталитическая активность, энергия Ферми.

Целью данной работы было установление взаимосвязи между электрокаталитическими активностями тройных дисперсных сплавов Ni-Cr-V и энергиями Ферми металлов, образующих эти сплавы.

Сплавы Ni-Cr-V были получены по методике [1]. Никель и хром образуют твердые растворы, но при этом Ni имеет гранцентрированную кубическую (ГЦК) кристаллическую решетку, а хром и ванадий – объемноцентрированную кубическую (ОЦК). Вследствие этого хром и ванадий создают дефектность кристаллической структуры никеля, увеличивает адсорбционную способность поверхности сплавов, что способствует их каталитической активности. Содержание хрома в сплавах было неизменным и равнялось 6 массовым долям в %. Было интересно изучить на примере ванадия влияние третьего компонента в сплаве на его каталитическую активность. Известно, что ванадий образует твердые растворы на основе никеля в интервале концентраций до 42 мольных %. Поэтому в исследуемых сплавах содержание ванадия варьировали от 5 до 40 масс. %.

Сплавы никель-хром-ванадий, используемые в качестве катализаторов электровосстановления кислорода, были исследованы методом суспензионного кислородного полуэлемента [2]. 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 см<sup>2</sup>, электродом сравнения – окиснортутный 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 (табл. 1).

Таблица 1

**Зависимость электрокаталитической активности сплавов никель-хром-ванадий 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>	190	290	225	200	140	90

В работе [3] показано, что электроны, находящиеся на поверхности Ферми, определяют большинство свойств металлов.

Как известно [3], энергия Ферми ( $\epsilon_F$ ) – это энергия, отделяющая занятые электронами энергетические состояния от свободных при  $T = 0$ . Электронов, находящихся на поверхности Ферми очень мало: в единице объёма их  $n_{эф} \approx n \cdot T/T_{кв}$ , где  $n$  – плотность электронов;  $n_{эф}$  – плотность свободных электронов;  $T$  – температура;  $T_{кв}$  – температура, ниже которой существуют вырожденные газы, т. е. для них в этой области температур справедливы квантовые законы. 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 подчиняются не классическим, а квантовым законам. Электроны, расположенные на поверхности Ферми, обладают энергией, равной  $\epsilon_F$ .

Для расчета  $\epsilon_F$  и скорости электронов ( $v_F$ ) на поверхности Ферми различных металлов использовалась модель Зоммерфельда, в которой распределение электронов по скорости описывается статистикой Ферми-Дирака [4]. Согласно этой модели:

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

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, объём которой равен объёму, 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 см<sup>3</sup>), которая равна:

$$n = 0,6022 \cdot 10^{24} \frac{Z \rho_m}{A},$$

где  $A$  – относительная атомная масса металла,  $Z$  – число электронов на внешнем уровне атома металла,  $\rho_m$  – массовая плотность металла в г/см<sup>3</sup>.

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,  $r_s/a_0$ , энергии Ферми и скорости Ферми для ванадия, хрома и никеля представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, ванадий и хром обладают более низкими значениями энергии Ферми и скорости Ферми электронов по сравнению с никелем.

Никель и хром отличаются от ванадия по ряду физических характеристик: параметр кристаллической решетки “а”, энергия ионизации, атомный радиус, энергия кристаллической решетки, работа выхода электрона.

Таблица 2

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

Металл	$n \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$	$r_s \cdot 10^8 \text{ см}$	$r_s/a_0$	$\epsilon_F, \text{ эВ}$	$v_F \cdot 10^8 \text{ см/с}$
V	14,09	1,19	2,25	9,87	1,86
Cr	8,33	1,42	2,69	6,92	1,56
Ni	18,28	1,09	2,06	11,67	2,04

При этом хром и ванадий обладают одинаковым типом кристаллической решетки и одинаковым значением электроотрицательности по Полингу (табл. 3).

Таблица 3

**Некоторые физические характеристики компонентов сплава Ni-Cr-V [5,6]**

Металл	Тип кристаллической решетки	Параметр решетки “а” нм	Атомный радиус, нм	Энергия ионизации, эВ	Электроотрицательность по Полингу	Работа выхода, эВ
Ni	ГЦК	0,352	0,124	7,635	1,8	4,50
Cr	ОЦК	0,289	0,127	6,765	1,6	4,58
V	ОЦК	0,303	0,131	6,74	1,6	4,12

Такое различие физических характеристик ванадия и никеля объясняет, почему при введении ванадия в кристалл никеля постепенно меняется его структура, возникают в ней искажения. Этому также способствует присутствие хрома в сплаве. Поверхности Ферми ванадия и хрома отличаются от поверхности Ферми никеля [6]. Введение ванадия и хрома в тройную систему благоприятствует увеличению доли более медленных электронов на поверхности Ферми. Это положительно сказывается на электрокаталитической активности сплавов. Но при более высоких концентрациях ванадия сказывается существенное различие вышеуказанных физических характеристик ванадия, никеля и хрома, что приводит к значительной неоднородности сплавов. К тому же значительное увеличе-

ние содержания ванадия разрушающе деформирует структуру тройной системы. В результате это приводит к уменьшению их электрокаталитической активности. Следовательно, должен наблюдаться максимум электрокаталитической активности сплава Ni-Cr-V при не высоком содержании ванадия, что хорошо согласуется с полученными экспериментальными данными.

### Литература

1. А.с. СССР № 1769655 МКИ Н 01 4/90 Катализатор кислородного топливного элемента / Софронков А. Н., Первый Э. Н., Андреянов А. Д. (СССР) — № 4866840; Заявл. 05.07.90; Опубл. 15.06.92.
2. *Легенченко И. А., Первый Э. Н., Семизорова Н. Ф.* Исследование ионизации водорода методом суспензионного полуэлемента // *Электрохимия*. — 1975. — 11, вып. 6. — С. 929–933.
3. *Каганов М. И.* Электроны на поверхности Ферми // *Природа*. — 1981. — № 8. — С. 20–31.
4. *Ашкрофт Н., Мермин Н.* Физика твердого тела. — М: Мир, 1979. — Т. 1. — 399 с.
5. *Краткий справочник по химии / И. Т. Гороновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч* — К.: 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.

### **О. Д. Андриянов, Л. І. Короленко, І. О. Кузнєцова**

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

### **ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ ПОТРІЙНИХ ДИСПЕРСНИХ СПЛАВІВ Ni-Cr-V І ЕНЕРГІЯ ФЕРМІ ЦИХ МЕТАЛІВ**

#### **Резюме**

Встановлено кореляцію електрокаталітичної активності сплавів Ni-Cr-V за змінного вмісту ванадію зі значеннями енергії Фермі їхніх компонентів. Електрокаталітична активність сплавів оцінювалась за щільностями струму, що визначалися екстраполяцією тафелівських прямих, побудованих на основі поляризаційних кривих сплавів Ni-Cr-M, що вивчалися методом суспензійного півелемента. Для розрахунку енергії Фермі різних металів використовувалась модель Зомерфельда, у якій розподіл електронів за швидкістю описується статистикою Фермі-Дірака.

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

**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](mailto:ralaxmail@rambler.ru)

**ELECTROCATALYTIC ACTIVITY OF THE TRIPLE DISPERSED Ni-Cr-V ALLOYS AND THE FERMI ENERGY OF THESE METALS**

**Summary**

It was established the correlation of the electrocatalytic activity of alloys Ni-Cr-V at the variable contents of the vanadium with values of Fermi energy of their components. Electrocatalytic activity of alloys was estimated by density of the current, determined by extrapolation of Tafel straight lines, constructed on the basis of polarizing curve alloys Ni-Cr-V investigated 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.

**Keywords:** alloys Ni-Cr-V, the electrocatalytic activity, Fermi energy.