

УДК 541.138

А. Д. Андреянов, И. А. Кузнецова

Одесская национальная академия пищевых технологий,
кафедра неорганической и общей химии,
ул. Канатная, 112, 65039, Одесса-39, Украина,
e-mail: ralax@te.net.ua

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

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

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

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

Сплавы Ni-Cr-Mn были получены по методике [1]. Никель и хром, также как никель и марганец образуют твердые растворы, но при этом Ni имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК) кристаллическую решетку, марганец – кубическую (куб), а хром – объемноцентрированную кубическую (ОЦК) [2]. 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 на его каталитическую активность. 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 [3]. 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 0,03В. По величине плотности тока, переносимого суспензией, образованной дисперсным сплавом и раствором гидроксида калия, оценивали электро-

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

Таблица 1

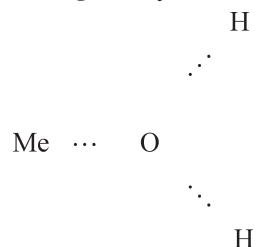
Зависимость электрокаталитической активности сплавов никель-хром-марганец от содержания марганца

№ 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

Согласно термодинамическим принципам подбора катализатора он должен химически взаимодействовать хотя бы с одним из компонентов реакции [4]. 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, Me можно рассматривать как переносчик кислорода на водород по реакциям (1) и (2). При этом должен образовываться промежуточный активированный комплекс:



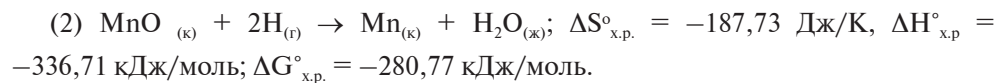
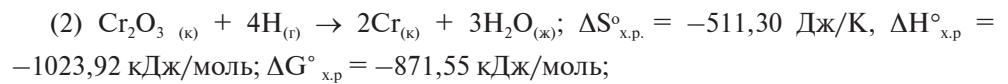
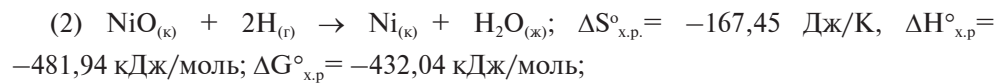
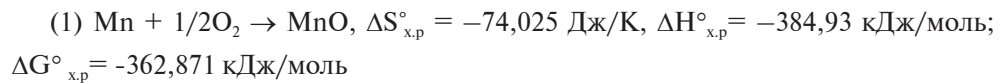
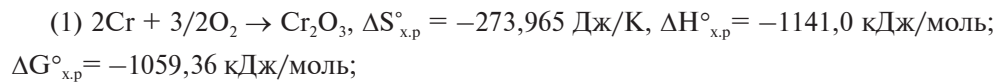
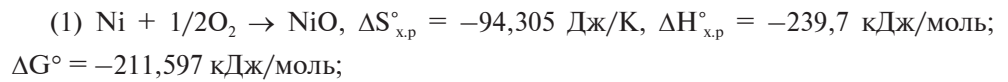
Сравнивая физические характеристики никеля, хром и марганца, следует отметить, что марганец отличается и от никеля и от хрома практически по всем приведенным физическим характеристикам. [5,6] (табл. 2).

Таблица 2

Некоторые физические характеристики компонентов сплава Ni-Cr-Mn

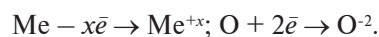
Металл	Тип кристаллической решетки	Параметр решетки а, нм	Атомный радиус, нм	Энергия ионизации, эВ	Электроотрицательность по Полингу	Энергия решетки, кДж/моль	Работа выхода, эВ
Ni	ГЦК	0,352	0,124	7,637	1,8	360	4,50
Cr	ОЦК	0,288	0,127	6,766	1,6	354,3	4,58
Mn	КУБ	0,889	0,130	7,434	1,5	239,1	3,83

Поэтому введение его в тройной сплав создает дефектность кристаллической структуры никеля, увеличивает адсорбционную способность поверхности сплавов, что способствует их каталитической активности. Это также должно отразиться на термодинамических свойствах сплава. Среди металлов, входящих в состав сплава, марганец имеет наибольшую стандартную энтропию образования [6]: $S_{f}^{\circ}(\text{Ni}) = 29,86$ Дж/моль·К, $S_{f}^{\circ}(\text{Cr}) = 23,76$ Дж/моль·К, $S_{f}^{\circ}(\text{Mn}) = 31,76$ Дж/моль·К. Из-за этого при добавлении марганца в сплав увеличивается энтропия тройной системы. Вследствие чего тройная система становится более реакционноспособной, что подтверждается значениями ΔS_{e} , ΔH° и ΔG° химических реакций (1) и (2):



По изменению энтропии в реакции (1) и (2) для марганца, никеля и хрома можно сделать вывод, что энтропийный фактор способствует реакциям с участием Mn (наблюдается наименьшая убыль энтропии в случае марганца). Энтальпийный фактор в реакциях (1) благоприятствует образованию оксида хрома в гораздо большей степени, чем оксидов никеля и марганца. Значения энергии Гиббса в реакциях (1) показывают, что энтальпийный фактор вносит больший вклад в пользу образования оксида хрома и марганца (наименьшее значение энергии Гиббса в реакциях (1) в случае Cr_2O_3 и MnO). Но в реакциях (2) энтальпийный и энтропийный факторы благоприятствуют образованию Cr, энтропийный фактор способствует образованию Ni, что также подтверждается значениями энергии Гиббса в этих реакциях (наименьшее значение ΔG° реакции образования Cr и Ni). Вследствие этого должен наблюдаться максимум активности тройного сплава при изменении концентрации марганца, что согласуется с экспериментальными данными.

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



Из атомов Ni, Cr и Mn, являющихся компонентами тройного дисперсного сплава, в этом процессе наиболее активно принимают участие атомы хрома

и марганца: они имеют меньшее значение энергии ионизации, чем никель (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 Mn (см. таблицу 2). Поэтому дальнейшее повышение содержания марганца в сплаве тормозит протекание реакции (2) и снижает электрокаталитическую активность сплава.

Таким образом, учитывая, что концентрация хрома в сплаве была неизменной, с увеличением содержания марганца в нём термодинамические факторы способствуют ускорению реакции (1) и замедлению реакции (2), что отражено в соответствующих значениях ΔG реакции (1) и (2). В этом же направлении сказывается воздействие электронного фактора: при отдаче электронов металлами, то есть при образовании поверхностных оксидов, это происходит эффективнее в случае Mn (подтверждение значениями энергии ионизации), а при приёме электронов, то есть при восстановлении соответствующих оксидов, этот процесс осуществляется эффективнее в случае Ni (подтверждение значениями электроотрицательности).

В результате этого максимальное значение электрокаталитической активности тройного сплава Ni-Cr-Mn достигается при небольшой концентрации неодима, равной 10 масс. %.

Литература

1. А.с. СССР № 1769655 МКИ Н 01 4/90 Катализатор кислородного электрода топливного элемента / Софронков А. Н., Первий Э. Н., Андреянов 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. Легенченко И. А., Первий Э. Н., Семизорова Н. Ф. Исследование ионизации водорода методом суспензионного полуэлемента // Электрохимия. — 1975. — 11, вып. 6. — С. 929–933.
4. Сокольский Д. В., Друзь В. А. Введение в теорию гетерогенного катализа. — М.: Высшая школа, 1981. — 215 с.
5. 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.
6. Краткий справочник по химии / И. Т. Горонковский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч — К.: Наукова Думка, 1987. — 829 с.

О. Д. Андріянов, І. О. Кузнєцова

Одеська національна академія харчових технологій,
кафедра неорганічної та загальної хімії
вул. Канатна, 112, г. Одеса, 65039, Україна,
e-mail: ralax@te.net.ua

**ТЕРМОДИНАМІЧНІ ЧИННИКИ ТА ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ
ПОТРІЙНИХ ДИСПЕРСНИХ СПЛАВІВ Ni-Cr-Mn**

Резюме

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

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

A. D. Andreyanov, I. A. Kuznyetsova

Odessa National Academy of Food Technologies,
Faculty of Inorganic and General Chemistry,
Kanatna St., 112, Odessa, 65039 Ukraine
e-mail: ralax@te.net.ua

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

Summary

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

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

Thank you for evaluating AnyBizSoft PDF Splitter.

A watermark is added at the end of each output PDF file.

To remove the watermark, you need to purchase the software from

<http://www.anypdftools.com/buy/buy-pdf-splitter.html>