

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

ТРОЙНЫЕ СПЛАВЫ Ni-Ti-V: ИХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ И ЭНЕРГИЯ ФЕРМИ ИХ КОМПОНЕНТОВ

Установлена связь электрокаталитической активности сплавов Ni-Ti-V при переменном содержании ванадия со значениями энергии Ферми их компонентов. Электрокаталитическая активность сплавов оценивалась по величине плотности тока методом суспензионного полу-элемента. Для расчета энергии Ферми различных металлов использовалась модель Зоммерфельда, в которой распределение электронов по скорости описывается статистикой Ферми-Дирака.

Ключевые слова: сплавы Ni-Ti-V, электрокаталитическая активность, энергия Ферми.

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

Сплавы Ni-Ti-V 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 решетке никеля [2]. Никель имеет гранцентрированную кубическую (ГЦК), титан – гексагональную (ГЕК), а ванадий – объёмноцентрированную кубическую (ОЦК) кристаллическую решетку. Вследствие этого ванадий 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 9,5 мольных %, а ванадий – в гораздо большем интервале концентраций: до 42 мольных % [3]. Поэтому в исследуемых сплавах, содержание титана было небольшим (6 масс. %), а содержание ванадия варьировали от 5 до 40 масс. %.

Это позволило выявить влияние содержания ванадия на электрокаталитическую активность тройных сплавов и определить его оптимальное содержание.

Сплавы никель – титан – ванадий, используемые в качестве катализаторов электровосстановления кислорода, были исследованы методом суспензионного кислородного полуэлемента [4]. Опыты проводили в электрохимической ячейке в растворе гидроксида калия с концентрацией 0,1 моль/дм³ при барботаже кислорода. Объем раствора в ячейке был равен 0,07 дм³, масса катализатора – 1 г. Катализатор перемешивали на магнитной мешалке. Рабочим электродом служила платиновая пластинка площадью 1 см², 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, перене-

симого суспензией, образованной дисперсным сплавом и раствором гидроксида калия, оценивали электрокаталитическую активность этих сплавов. Сплав с содержанием ванадия, с его массовой долей равной 10%, имеет наибольшую электрокаталитическую активность (табл. 1).

Таблица 1
Зависимость электрокаталитической активности сплавов никель-титан-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·106 | 205 | 300 | 240 | 210 | 150 | 95 |

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

Как известно [5], энергия Ферми (ε_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 объёма их $n_{эф} \approx n \cdot T/T_{кв} \ll n$, где n — плотность электронов; $n_{эф}$ — плотность свободных электронов; T — температура; $T_{кв}$ — 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.) $T_{кв} = 10^5$. Это означает, что в обычных условиях при комнатной температуре электроны подчиняются не классическим, а квантовым законам. Электроны, расположенные на поверхности Ферми, обладают энергией, равной ε_F .

Для расчета ε_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, 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 вычисляют по формуле:

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

где n — плотность электронов проводимости (число электронов на 1 см³), 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, ρ_m — массовая плотность металла (г/см³).

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 Ni, Ti и V представлены в табл.2.

Таблица 2

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

| Металл | $n \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ | $r_s \cdot 10^8 \text{ см}$ | r_s/a_0 | ε_F , эВ | $v_F \cdot 10^8 \text{ см/с}$ |
|--------|-----------------------------------|-----------------------------|-----------|----------------------|-------------------------------|
| V | 14,09 | 1,19 | 2,25 | 9,87 | 1,86 |
| Ti | 11,33 | 1,28 | 2,42 | 8,53 | 1,73 |
| Ni | 18,28 | 1,09 | 2,06 | 11,74 | 2,03 |

Как видно из табл. 2, ванадий обладает меньшими значениями энергии Ферми и скорости Ферми по сравнению с никелем. Никель и титан отличаются от ванадия по ряду физических характеристик: тип кристаллической решетки, параметр кристаллической решетки “а”, энергия ионизации, атомный радиус, электроотрицательность, энергия кристаллической решетки, работа выхода электрона (табл. 3).

Таблица 3

Некоторые физические характеристики компонентов сплава Ni-Ti-V [2,7,8]

| 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 |
| V | ОЦК | 0,303 | 0,131 | 6,74 | 1,6 | 501 | 4,12 |

Такое различие ванадия и никеля объясняет, почему при введении ванадия в кристалл никеля постепенно меняется его структура, возникают в ней искажения. Этому также способствует присутствие титана в сплаве. Поверхности Ферми ванадия и титана отличаются от поверхности Ферми никеля [6]. Введение ванадия 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 значительно увеличивается содержание ванадия при этом разрушающе деформирует структуру тройной системы, как и в случае с титаном. Вследствие этого максимум электрокаталитической активности сплавов Ni-Ti-V

должен соответствовать невысокой концентрации ванадия, 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., Первий Э.Н., Андріянов 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., Первий 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.Григорьева, Е.З.Мейлихова. – М.; Энерго атомиздат, 1991. – 1232 с.
8. Краткий справочник по химии / И.Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф.Некряч – Киев: 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

ПОТРІЙНІ СПЛАВИ NI-TI-V: ЇХ ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ І ЕНЕРГІЯ ФЕРМІ ЇХ КОМПОНЕНТІВ

Резюме

Встановлено зв'язок електрокаталітичної активності сплавів Ni-Ti-V за змінного вмісту V 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 по швидкості описується статистикою Фермі - Діраку.

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

A. D. Andreyanov, I. A. Kuznyetsova

Odessa National Academy of Food Technologies,
Faculty of Inorganic and General Chemistry,
Kanatna, 112, Odessa, 65039

THE TRIPLE ALLOYS NI-TI-V: THEIR ELECTROCATALYTIC ACTIVITY AND THE FERMI ENERGIES OF THEIR COMPONENTS

Summary

It was established the dependence of the electrocatalytic activity of alloys Ni-Ti-V at the variable contents of the V 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.

Keywords: alloys Ni-Ti-V, the electrocatalytic activity, Fermi energy. *Тройные сплавы Ni-Ti-V..*

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>