

МИНИСТЕРСТВО НАРОДНОГО ОБРАЗОВАНИЯ УКРАИНЫ

ОДЕССКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ

ПИЩЕВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

с различными... связано с возможностью целенаправленно... при изготовлении сплава по Л. Полингу [3] нахождение d-характеристики связано с определением магнитного момента насыщения и на основании теорий гибридизации d-орбиталей и резонанса электронных структур в металле. Наиболее устойчивы dsp-орбитали (у Cu и Ni) - d^2sp^2 и d^2sp^3 . d-характеристика с учетом того, что каждый из атомов никеля представлен соответствующим статистическим весом, равна:

$$\delta = \frac{30 \cdot 2}{6} + \frac{30 \cdot 7}{7} = 40 \%$$

УДК
ГРНТИ

541.6

что делает магнитный момент насыщения равным $0,6 \text{ A}^m$. Колунтаева Т.И., Колунтаева О.И., Петросян В.П., Софронков А.Н. ики существенно различаются [4, 5].

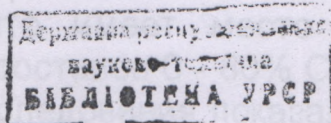
Сплав Ni - Cu: магнитные и каталитические свойства

Деп. в ННТБ Украины 14.06.99

Поверхностная d-характеристика для данного металла будет иметь вид: $R_n = \frac{1,6 - 0,1 Z}{a}$ где R_n - экспериментальная величина, определяемая рентгенографически (или электронографически) - из параметра кристаллической решетки. Так, например, для граноцентрированной решетки никеля $R_n = 2 \cdot \sqrt{a} / 4$, где a - параметр решетки; n - дробный индекс связи - величина, различная для поверхности и объема кристалла; Z - число электронов сверх оболочки аргона.

Сплавы Ni - Cu, с различными атомными процентами меди (10, 20, 40, 50, 60, 70, 80, 95) получали в индукционной печи. Фазовый состав полученных сплавов изучали двойко - с помощью рентгенофазового метода [9] на установке УРС - 60, на фильтрованном $\text{Cu}_K\alpha$ излучении и электронографически на электронографе ЭГ - 100 А. Из полученных результатов видно, что сплав однофазен во всем интервале концентраций.

Изменение термодинамических параметров - энергии Гиббса образования сплава Ni - Cu - в зависимости от концентрации меди в сплаве, измерено электрохимическим методом [7]. Из полученных результатов следует существование двухфазной области в интервале... сплава Ni 20% - Cu 80% и чистый никель. Наши исследования подтверждают, что кристаллы состоят из Ni, покрытом слоем сплава Ni 20% - Cu 80%. Такие же результаты были получены В. Вехтлером на пленках данной системы [5]. В этом интервале составов поверхность имеет постоянный состав (сплав Ni 20% - Cu 80%).



Одесса 1998 г.

№ 160 - Ук 99

Магнитные свойства сплава Ni - Cu изучены достаточно полно [1,2]. Интерес представляет изучить связь магнитных свойств сплава Ni - Cu с различным содержанием меди, с каталитическими, что связано с возможностью целенаправленно изменять d - характеристику при изготовлении сплава: по Л. Полингу [3] нахождение d - характеристики связано с определением магнитного момента насыщения и на основании теории гибридизации d - орбиталей и резонанса электронных структур в металле.

Наиболее устойчивы dsp- орбитали (у Cu и Ni) - d^3sp^2 и d^2sp^3 .

d-характеристика с учетом того, что каждый из атомов никеля представлен соответствующим статистическим весом, равна:

$$\delta = \frac{30 * 2}{6} + \frac{30 * 7}{7} = 40 \%$$

При рассмотрении сплавных катализаторов можно использовать зонную модель. Сущность модели состоит в том, что атом (разбавитель), что делает магнитный момент насыщения равным $0,6 A^*m$.

Однако, поверхностная и объемная d - характеристики существенно различаются [4, 5].

Поверхностная d-характеристика для данного металла будет иметь вид:

$$\delta = \frac{1,825 - R_n - 0,3 \ln n - 0,043 Z}{1,6 - 0,1 Z} * 10^2$$

где R_n - экспериментальная величина, определяемая рентгенографически (или электронографически) из параметра кристаллической решетки. Так, например, для гранецентрированной решетки никеля $R_n = 2 * \sqrt{a} / 4$, где a - параметр решетки; n - дробный индекс связи - величина, различная для поверхности и объема кристалла; Z - число электронов сверх оболочки аргона.

Сплавы Ni - Cu , с различными атомными процентами меди (10, 20, 40, 50, 60, 70, 80, 95) получали в индукционной печи. Фазовый состав полученных сплавов изучали двойко- с помощью рентгенофазового метода [9] на установке УРС - 60, на фильтрованном $Cu_{K\alpha}$ излучении и электро-нографически на электронографе ЭГ - 100 А. Из полученных результатов видно, что сплав однофазен во всем интервале концентраций.

Изменение термодинамических параметров - энергии Гиббса образования сплава Ni - Cu - в зависимости от концентрации меди в сплаве, изменено электрохимическим методом [7]. Из полученных результатов следует, что имеет место существование двухфазной области в интервале составов 0 - 80% Cu - сплава Ni 20% - Cu 80% и чистый никель. Наши исследования показали, что кристаллы состоят из Ni, покрытом слоем сплава Ni 20 % - Cu 80%. Такие же результаты были получены В.Захтлером на пленках данной системы [5]. В этом интервале составов поверхность имеет постоянный состав (сплав Ni 20% - Cu 80%)

и, когда доля сплава становится небольшой (так, что сплав покрывает лишь часть кристаллов никеля) на поверхность выходит сплав Ni 20% - Cu 80%. Тем не менее, видимо, следует отметить, что в каждом конкретном случае состав поверхности сплава Ni - Cu зависит от условий получения и термической обработки [9]. Наличие в системе различного числа фаз, полученных двумя независимыми методами, не являются неожиданными: рентгенофазовый анализ позволяет идентифицировать фазу при содержании ее ~ 5% в системе.

Анализ адсорбционных, физических и каталитических свойств биметаллических катализаторов требует учесть два эффекта, возникающих при добавлении одного металла к другому: 1 - геометрический фактор, 2 - электронный фактор.

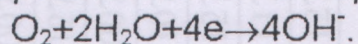
При рассмотрении сплавных катализаторов можно использовать зонную модель. Сущность модели состоит в том, что атом (разбавитель), например, никеля, попадая в решетку другого металла (меди) теряет свою индивидуальность и его электронные уровни попадают в общую d - зону сплава. Эта модель хорошо описывает магнитные свойства сплавов при небольших количественных добавках [10].

Из полученных фоторентгеновских спектров сплава Ni - Cu видно, что форма и ширина линий валентной зоны d - полосы никеля мало меняется при добавлении меди. d - полоса никеля при всех концентрациях меди в сплаве пересекает уровень Ферми, что свидетельствует о свободных d - уровнях, приводящих к увеличению активности. Электронное взаимодействие с атомами меди мало.

Электрохимические свойства сплавов исследованы по стандартной методике [11] двумя методами: кривых заряжения и поляризационных кривых.

На основании снятия поляризационных кривых были построены тафелевские кривые, из которых вычислили ток обмена. Соответствующие данные приведены в таблице.

Оценочные расчеты показали, сплавы с малым содержанием меди (до 15 ат.%) являются хорошими катализаторами реакции $H \rightarrow H^+ + e$, а с большими (~20 ат. %) - хорошими катализаторами реакции



Из полученных результатов следует, что наиболее активным катализатором электровосстановления молекулярного кислорода является сплав 20% Cu - 80% Ni, что находится в хорошем соответствии с развиваемой теорией поверхностной d - характеристики.

Значення стаціонарних потенціалів, токи обміну, енергія активації процесу і d-характеристики електронів на основі сплаву Ni-Cu

Склад сплаву		φ, В	i ₀ , А/см ²	Енергія активації, кДж/моль, при η, В		Об'ємна	Поверхнева	Стала кристалічної решітки, А°
				0,2	0,8	d-характеристика %	d-характеристика %	
5	95	0,117	3,90	0,90	61,9	39,8	26,0	3,52
10	90	0,147	1,50	0,90	56,3	39,6	26,8	3,54
20	80	0,007	2,60	0,90	49,0	39,2	28,0	3,55
40	60	0,127	2,3	1,50	50,0	38,4	27,3	3,50
50	50	0,007	2,00	2,30	58,3	38,0	25,9	3,54
60	40	0,107	3,30	3,30	61,6	37,6	24,7	3,56
70	30	0,127	1,35	7,45	49,3	37,2	23,9	3,56
80	20	0,117	0,30	5,30	58,3	36,8	22,1	3,57
95	5	0,127	1,40	4,75	56,0	36,2	22,0	3,59

ЛІТЕРАТУРА

1. Зейц, Современная теория твердого тела. М. - Л., издательство техническая литература, 1948, 736 с.
2. Юм - Розери В., Атомная теория для металлургов, М., научно - техническое издательство по черной и цветной металлургии, 1955, 332 с.
3. Pauling I., Proc. Roy. Soc., A 196, 343, 1949
4. Давтян О.К., Мисюк Э. Г., Семизорова Н.Ф., Софронков А.Н., Армянский химический журнал, 23, 881, 1970
5. Давтян О.К., Кинетика и катализ химических и электродных процессов, издательство АН Ар. ССР, Ереван, 1984, 385 с.
6. Мильбурн Г. Рентгеновская кристаллография, М., МИР, 1975, 256с.
7. Методы измерений в электрохимии / Под редакцией Э.Егера и А.Залкинда. - М., МИР, 1977 ; т. 1, 475 с.
8. Sachtber W.M., Van der Plank P., Catalysis, 18, 62, 1969
9. Helms C.R., Surf. Scient., 52, 217. 1975
10. Вонсовский С.В., Магнетизм, Наука, М., 1971, 615 с.
11. Феттер К., Электрохимическая кинетика, - М.: химия, 1967, 856