

Член-корреспондент АН СССР Д. М. ЧИЖИКОВ, Б. С. ГОЛЬДМАН

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОБАЛЬТИТА, ХРОМИТА И АЛЮМИНАТА НИКЕЛЯ С ВОДОРОДОМ

Каталитическая активность и реакционная способность оксидных соединений в значительной степени определяются их электрофизическими свойствами⁽¹⁾.

В настоящей работе исследованы электропроводность и термо-э.д.с. никель-кобальтовой (NiCo_2O_4), никель-хромовой (NiCr_2O_4) и никель-алюминиевой (NiAl_2O_4) шпинелей и их взаимодействие с водородом. Исследование электрофизических свойств соединений было проведено на воздухе по методике, описанной в⁽²⁾. Взаимодействие с водородом изучалось на проточной установке с термокондуктометрическим анализом газовой фазы⁽³⁾.

Синтез NiCr_2O_4 и NiAl_2O_4 осуществлялся в воздушной среде из смеси окислов NiO о.ч., и соответственно Cr_2O_3 и Al_2O_3 ч.д.а. при температуре 1350–1450°С в течение 50 час. NiCo_2O_4 получен из растворов солей $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.) с прокалкой при температуре 350° в течение 20 час. Полученные соединения однофазны и их состав отвечает стехиометрии. Результаты исследования электрофизических свойств представлены на рис. 1.

Электропроводность всех трех соединений имеет полупроводниковый характер. Положительный знак термо-э.д.с. свидетельствует о том, что перенос заряда осуществляется дырками. Энергия активации электропроводности составила (эв):

NiCo_2O_4 0,05 (293–407° К), 0,14 (407–470° К), 0,27 (470–620° К);

NiCr_2O_4 0,17 (290–340° К), 0,71 (340–650° К), 0,25 (650–1200° К);

NiAl_2O_4 0,46 (420–550° К), 0,32 (550–650° К), 0,96 (650–1250° К).

Термо-э.д.с. NiCo_2O_4 практически постоянна (небольшой скачок имеет место в точке Кюри ~410° К) и равна ~35 мкв/град. Термо-э.д.с. NiCr_2O_4 и NiAl_2O_4 уменьшается с повышением температуры.

Температуры начала взаимодействия соединений с водородом равны: для NiCo_2O_4 480° К, NiCr_2O_4 960° К, NiAl_2O_4 1080° К; кажущиеся энергии активации реакции соответственно равны 11,9; 45,7; 33,4 ккал/моль.

На рис. 2 представлена зависимость температуры начала взаимодействия соединений с водородом от величины их удельной электропроводности. Чем меньше электропроводность соединения, тем выше температура начала его взаимодействия с водородом.

Рассматривая связь между температурой начала взаимодействия с восстановителями ряда простых окислов металлов и электропроводностью, авторы работы⁽⁴⁾ указывали на то, что температура начала реакции близка к температуре перелома (изменения энергии активации) на кривых зависимости электропроводности от температуры и связывали начало реакции с моментом перехода к собственной проводимости, т. е. к такому состоянию, когда в решетке появляются собственные, а не примесные электроны: происходит ослабление связей и имеет место резкое возрастание концентрации носителей.

Одних данных по электропроводности недостаточно для того, чтобы судить об изменении концентрации носителей, а увеличение энергии активации проводимости не обязательно свидетельствует об изменении ее характера за счет появления новых носителей заряда.

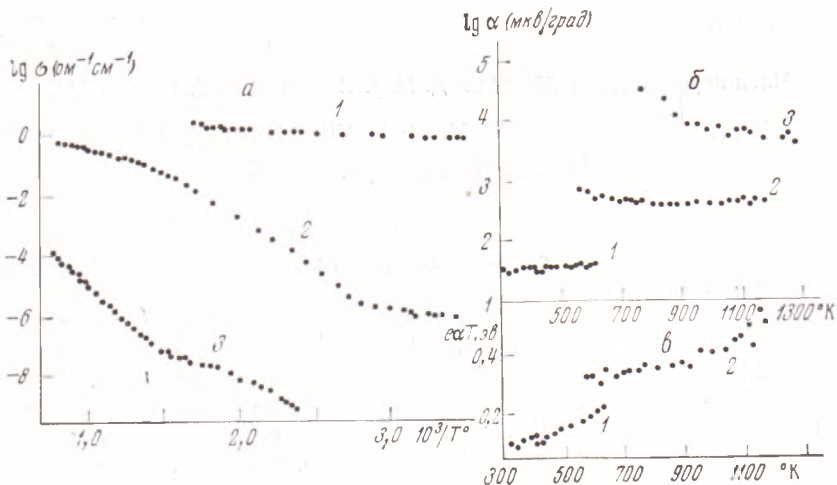


Рис. 1

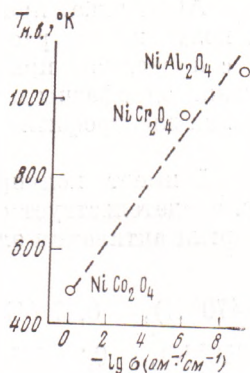


Рис. 2

Концентрацию носителей можно определить из выражения:

$$p = \frac{N}{\exp(E_F/kT) + 1},$$

где N — число состояний, равное количеству катионов в октаэдрических позициях; E_F — положение уровня Ферми, которое для наших соединений может быть записано в виде $(5) E_F = e\alpha T$, где e — заряд электрона, α — термо-э.д.с., T — абсолютная температура.

Зная температурную зависимость термо-э.д.с., можно определить положение уровня Ферми и концентрацию носителей.

Из полученных нами результатов следует, что концентрация носителей в NiCo_2O_4 при температурах, соответствующих температурному интервалу прохождения реакции взаимодействия с водородом, не меняется. В NiCr_2O_4 концентрация носителей значительно возрастает лишь до температуры $\sim 800^\circ\text{K}$ и выше этой температуры практически постоянна. Что касается NiAl_2O_4 , то резкое падение термо-э.д.с. в интервале $800\text{--}1100^\circ\text{K}$ может свидетельствовать о значительном возрастании концентрации носителей.

В соответствии с электронной теорией катализа на полупроводниках (¹), вероятность обмена электронами между твердым телом и водородом будет возрастать с повышением уровня Ферми, т.е. при определенном его смещении реакция взаимодействия соединения с водородом идет с заметной скоростью.

Это явление, видимо, имеет место в случае взаимодействия с водородом NiCo_2O_4 и NiCr_2O_4 и не связано с возрастанием концентрации носителей в объеме твердого тела, что касается NiAl_2O_4 , обладающего очень малой электропроводностью, приближающейся при комнатной температуре к электропроводности диэлектриков, то здесь началу взаимодействия предшествует резкое возрастание концентрации дырок.

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
18 II 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ф. Ф. Волькенштейн, Электронная теория катализа на полупроводниках, М., 1960. ² Б. С. Гольдман, Д. М. Чижиков и др., Сборн. Новые методы исследования процессов восстановления цветных металлов, «Наука», 1973, стр. 30. ³ Ю. И. Куцаев, Ю. В. Цветков, Сборн. Металлургия цветных и редких металлов, «Наука», 1969, стр. 73. ⁴ В. П. Елютин, Ю. А. Павлов и др., Сборн. Физическая химия окислов, «Наука», 1971, стр. 66. ⁵ R. R. Heiks, A. A. Maradudin, R. C. Miller, Ann. Phys., v. 8, № 11–12, 733 (1963).