

ПРИМЕНЕНИЕ КУБИЧЕСКОГО КАРБИДА ВОЛЬФРАМА WC_{1-x} , ПОЛУЧЕННОГО С ПОМОЩЬЮ УСКОРИТЕЛЯ ПЛАЗМЫ, В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРА В ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

К.Н. Шатрова

shatrova.xiusha@yandex.ru

Научный руководитель: Сивков А.А., д.т.н., профессор, Томский политехнический университет

Введение

Водородный топливный элемент (ТЭ) представляет собой электрохимическое устройство, преобразующее энергию химической реакции соединения водорода с кислородом напрямую в электричество, минуя малоэффективные процессы горения. Такое электрохимическое превращение позволяет ТЭ достигать КПД до 80 %. Кроме того, ТЭ не производит вредных выбросов, так как единственным продуктом реакции при его работе является вода. Поэтому в настоящее время топливные элементы рассматриваются как перспективные источники электрической энергии, однако их широкому применению препятствует ряд факторов, основным из которых является высокая стоимость. Высокая стоимость ТЭ обусловлена использованием электродов с нанесенным на них платиновым катализатором. Таким образом, разработка недорогих электрокатализаторов с высокой активностью для топливных элементов является ключевой задачей [1–3].

С тех пор как R.B. Levy and M. Boudart [4] обнаружили, что карбид вольфрама обладает каталитическими свойствами, аналогичными металлам платиновой группы для некоторых химических реакций, ученые стали предпринимать попытки его применения в топливных элементах. Однако вскоре было обнаружено, что использование одного карбида вольфрама в качестве катализатора для ТЭ не показывает ожидаемой активности. При этом было замечено, что при взаимодействии платина и карбид вольфрама проявляют синергетический эффект, который заключается в повышении электрокаталитической активности относительно платинового катализатора [5].

В настоящее время предлагаются различные методы получения карбидов вольфрама для использования их в качестве подложки для платины в топливных элементах. Y. Hara, N. Minami and H. Itagaki представили метод получения различных фаз карбидов вольфрама с высокой площадью поверхности. Синтезированные таким образом карбиды показали следующее соотношение электрокаталитической активности для реакции окисления водорода: $WC > WC_{1-x} > W_2C$. При этом добавление небольшого количества Pt к WC способствовало заметному увеличению анодного тока. Кроме того, удельная активность таких карбидов оказалась выше, чем у коммерческого катализатора [5]. Наночастицы карбида вольфрама (WC) были получены на пластинчатых углеродных нановолокнах (p-CNFs) для использования в качестве катализатора в прямых щелочных топливных элементах. Синтезированный материал WC/p-CNFs показал улучшенную каталитическую активность в отношении реакции окисления этанола по сравнению с p-CNFs благодаря синергетическому эффекту между наночастицами WC и нановолокнами p-CNFs, при котором максимальная плотность тока составила $9,0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ [6]. В работе [7] представлен процесс химического синтеза мезопористого композиционного материала, состоящего из платины Pt, карбида вольфрама WC и углерода C. Полученный композит показал улучшенные характеристики процесса окисления метанола, о чем свидетельствовало увеличение максимальной плотности тока по сравнению с использованием угольной пластины (матрицы) с нанесенным коммерческим платиновым катализатором.

В данной работе предлагается метод получения кубической фазы карбида вольфрама WC_{1-x} в процессе прямого плазмодинамического синтеза для дальнейшего его использования в качестве основного компонента электрокатализатора в топливных элементах.

Экспериментальная часть

Предлагаемый способ получения WC_{1-x} основан на использовании коаксиального магнито-плазменного ускорителя (КМПУ) [8]. Подробно методика проведения эксперимента описана в наших предыдущих работах [9, 10].

В качестве исходного реагента использовался микронный порошок вольфрама, который закладывался в зону формирования плазменной структуры сильноточного дугового разряда.

Импульсное электропитание КМПУ осуществлялось от емкостного накопителя энергии емкостью 6,0 мФ и зарядным напряжением 3,0 кВ. При подключении источника питания разрядный ток протекал по порошкообразной вольфрамовой перемычке, материал которой переходил в плазму, которая ускорялась в графитовой коаксиальной системе.

Плазменный выстрел производился в камеру-реактор, заполненную аргоном при нормальных условиях.

Просвечивающая электронная микроскопия (ТЕМ) продукта синтеза выполнена с помощью микроскопа JEOL JEM 2100F.

Электрокаталитические свойства синтезированного карбида вольфрама WC_{1-x} исследовались с помощью электрохимического анализатора Potentiostat CHI760e (CH Instruments).

Результаты аналитических исследований

На рис. 1 представлены результаты просвечивающей электронной микроскопии продукта синтеза. Анализ микроэлектронных снимков показал, что полученный материал состоит из двух типов объектов: первый – округлые темные частицы размером до 60 нм, соответствующие фазе кубического карбида вольфрама; второй – менее плотные объекты, представляющие собой графитовую матрицу [9].

На картине дифракции электронов (рис. 1, б) можно идентифицировать 2 размытых кольца, принадлежащие фазе ультрадисперсного графита, и отдельные максимумы, соответствующие меж-плоскостным расстояниям кубического карбида вольфрама WC_{1-x} .

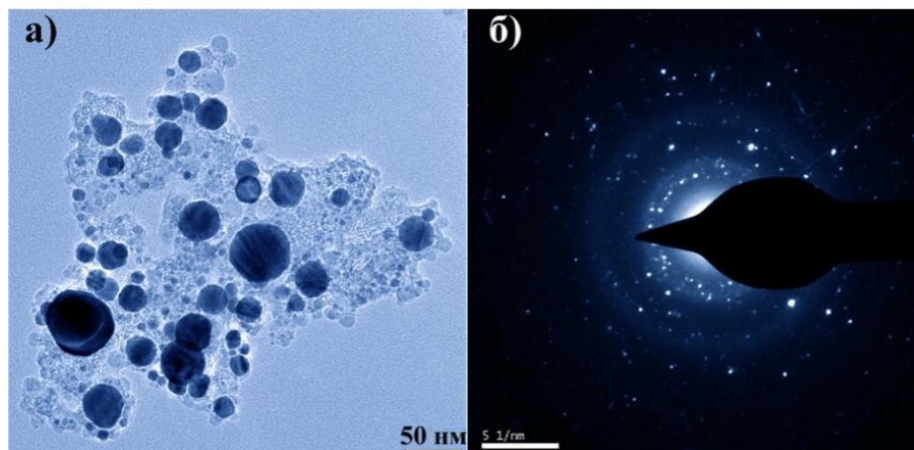


Рисунок 1. Результаты просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения

На рис. 2 представлены графики Тафеля для реакции окисления водорода при использовании только синтезированного WC_{1-x} (WC); смеси 10 % (масс) промышленного платинового катализатора Pt и 90 % (масс) синтезированного WC_{1-x} (10Pt-WC); смеси 20 % (масс) Pt и 80 % (масс) WC_{1-x} (20Pt-WC); промышленного платинового катализатора на углеродном носителе (Pt-C). Были найдены значения тафелевских наклонов для исследуемых образцов: $WC > 20Pt-WC > 10Pt-WC > Pt-C$. Согласно полученному соотношению, скорость переноса зарядов в реакции электроокисления водорода у образца 10Pt-WC практически не отличается от Pt-C, т. е. каталитические активности 10Pt-WC и Pt-C почти одинаковы.

Кроме того, была исследована стабильность WC_{1-x} . На рисунке 3 приведены кривые поляризации, полученные для кубического WC_{1-x} . Эти поляризационные кривые были зафиксированы изначально для свежеприготовленных электродов, а затем после 500 и 1000 потенциальных циклов. Как видно из рисунка 3, мы наблюдаем неожиданный результат: после 1000 циклов активность WC_{1-x} практически не изменилась.

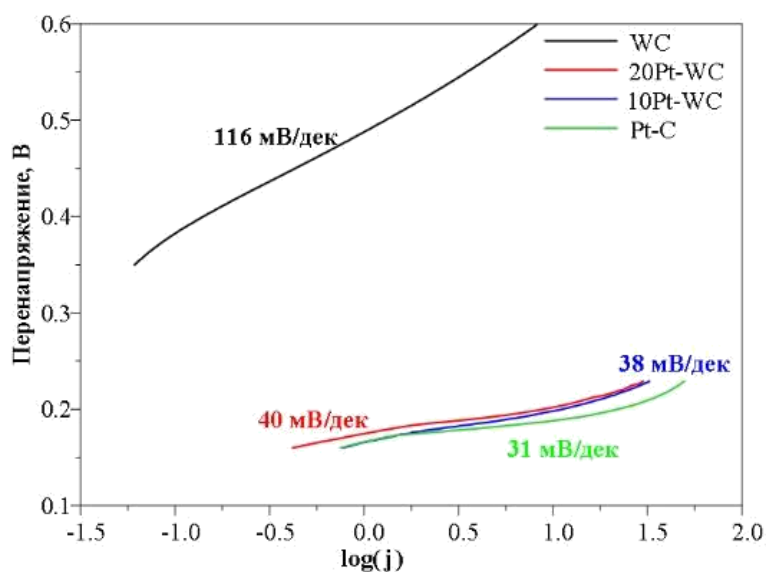


Рисунок 2. Графики Тафеля для реакции окисления водорода

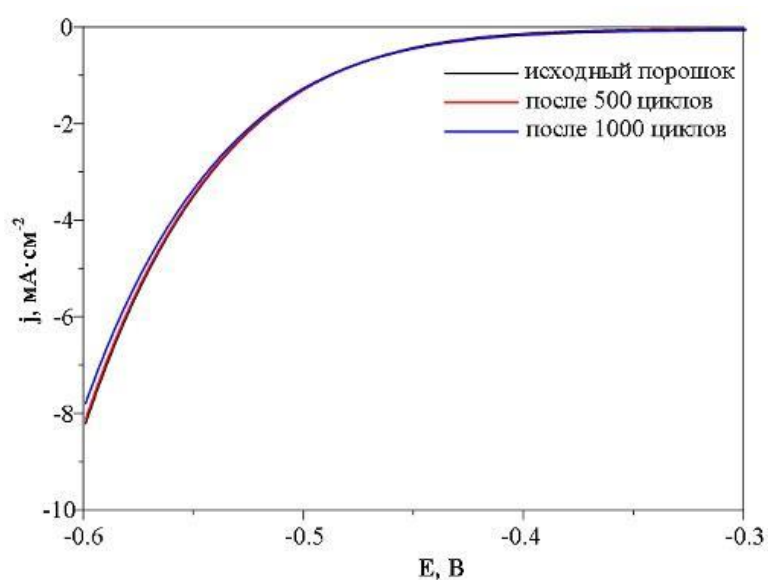


Рисунок 3. Результаты исследования стабильности WC_{1-x}

Закключение

Таким образом, в данной работе показана возможность использования кубического карбида вольфрама, полученного с помощью коаксиального ускорителя плазмы, в качестве альтернативного высокоактивного платинозамещающего катализатора для топливных элементов. А также было обнаружено, что в электрокатализаторе для ТЭ содержание платины может быть снижено до 10 % (масс) за счет замещения кубическим карбидом вольфрама при практически неизменной активности.

Список литературы

1. K. Huang, K. Bi, J.C. Xu, C. Lianga, S. Lin, W.J. Wang, T.Z. Yang, Y.X. Duc, R. Zhang, H.J. Yang, D.Y. Fan, Y.G. Wang, M. Lei // *Electrochimica Acta*, v. 174, p. 172, (2015).
2. A. Hassan, V.A. Paganin, E.A. Ticianelli // *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 165, p. 611, (2015).

3. Ch. Tang, D. Wang, Zh. Wu, B. Duan // International Journal of Hydrogen Energy, v. 40, № 8, p. 3229, (2015).
4. R.B. Levy, M. Boudart // Science, v. 181, p 547, (1973).
5. Y. Hara, N. Minami, H. Itagaki // Applied Catalysis A: General, v. 323, p.86, (2007).
6. Y. Oh, S.-K. Kim, D.-H. Peck, J.-s. Jang, J. Kim, D.-H. Jung // Int. J. of Hydrogen Energy, v. 39, № 28, p.15907, (2014).
7. Ch. Ma, L. Kang, M. Shi, X. Lang, Y. Jiang // J. of Alloys and Compounds, v. 588, p.481, (2014).
8. А.А. Сивков, А.Я. Пак // Патент РФ № 2431947. H05H 11/00, F41B 6/00. Коаксиальный магнито-плазменный ускоритель. Оpubл. 20.10.2011. Бюл. № 29.
9. A. Pak, A. Sivkov, I. Shanenkov, I. Rahmatullin, K. Shatrova // Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials, v. 48, p. 51, (2015).
10. A.A. Sivkov, A.Y. Pak, I.I. Shanenkov, Y.L. Kolganova, K.N. Shatrova // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, v. 66, № 1, p. 012001, (2014).