

ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КУБИЧЕСКОГО КАРБИДА ВОЛЬФРАМА – ПЕРСПЕКТИВНОГО СОКАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА

И.И. Шаненков, А.А. Сивков, А.С. Ивашутенко, Д.С. Никитин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: shanenkovii@tpu.ru

В последнее время рост потребления энергии, постепенное истощение запасов углеводородного топлива и загрязнение окружающей среды привели к быстрому развитию водородной энергетики. Однако по-прежнему существуют проблемы в области получения водорода в количестве, необходимом для удовлетворения имеющихся потребностей. На сегодняшний день известно несколько новых технологий, включая фотокаталитическое и электрокаталитическое расщепление воды, в основе которых лежит реакция выделения водорода (HER). Электрокаталитическое расщепление воды считается одним из наиболее перспективных направлений. Тем не менее низкая кинетика реакции HER обуславливает необходимость применения катализаторов для повышения общей эффективности процесса, среди которых выделяются драгоценные металлы и, в частности, платина, существенная стоимость и дефицит которой негативно сказываются на цене производимого водорода. Таким образом, поиск и получение недорогих и высокоактивных материалов, которые могут заменить или значительно уменьшить количество используемых драгоценных металлов, являются актуальной научной задачей.

В связи с этим многие из последних работ были сосредоточены на изучении каталитической активности различных неблагородных материалов, включая карбиды переходных металлы. Более того, известно, что каталитическая активность может быть дополнительно увеличена путем комбинирования этих материалов с материалами на основе углерода, представленном в различных формах [1]. Однако, несмотря на значительные достижения в разработке катализаторов без использования благородных металлов, многие исследователи также отмечают, что они все еще не позволяют достичь таких же рабочих характеристик, что и материалы на основе Pt. Таким образом, композиты на основе переходных металлов с незначительной добавкой платиной могут демонстрировать почти такие же каталитические свойства, что и коммерческие образцы платины, и отвечать имеющимся практическим требованиям.

Поскольку было предсказано, что карбид вольфрама может иметь свойства, аналогичные свойствам металлов платиновой группы [2], были проведены обширные исследования его каталитических свойств. Многие авторы наблюдали повышение каталитической активности гексагональных карбидов вольфрама WC и W₂C даже при небольшом добавлении Pt в реакции HER [2]. В то же время известно [3], что в системе «вольфрам-углерод» также может существовать кубическая модификация (WC_{1-x}), которая, как теоретически предсказано, может иметь наибольшую каталитическую активность в сравнении с гексагональными фазами. Однако её синтез возможен только при нагреве до температуры ~ 3000 К и последующем охлаждении из расплава со скоростью кристаллизации ~ 10⁸-10¹¹ К/с. Такие условия синтеза ограничивают возможность её получения в чистом виде большинством известных методов и затрудняют проведения исследований её каталитических свойств.

С помощью разработанного в Томском политехническом университете метода плазмодинамического синтеза впервые удалось сформировать композиты, содержащие монокристаллический наноразмерный кубический карбид вольфрама, внедренный в углеродную матрицу (WC_{1-x}@C), электрокаталитические свойства которого были тщательно изучены в реакции HER. Установлено, что использование такого материала, как сокатализатора реакции HER, позволяет значительно (как минимум в 2 раза) снизить использование платины без существенной потери качества, причем в качестве платиносодержащего прекурсора можно использовать недорогой нитрат Pt(NO₃)₂.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00120).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu C., et al. Facile in-situ formation of high efficiency nanocarbon supported tungsten carbide nanocatalysts for hydrogen evolution reaction // Int. J. Hydrogen Energy. – 2018. – Vol. 43. – P. 15650-15658.
2. Levy R.B., Boudart M. Platinum-like behavior of tungsten carbide in surface catalysis // Science. – 1973. – Vol. 181. – P. 547-549.
3. Kurlov A.S., Gusev A.I. Phase equilibria in the W-C system and tungsten carbides // Russian Chemical Reviews. – 2006. – Vol. 75. – P. 617-636.