

УДК 661.68

**Разработка метода синтеза электрокаталитических материалов
на основе карбида кремния**

С.А. Битенко, Д.С. Никитин, И.И. Шаненков

Научный руководитель: к.т.н. Ю.Л. Шаненкова

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

E-mail: sab51@tpu.ru

**Development of a method for the synthesis of electrocatalytic materials
based on silicon carbide**

S.A. Bitenko, D.S. Nikitin, I.I. Shanenkov

Scientific Supervisor: Ph.D. Yu.L. Shanenkova

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: sab51@tpu.ru

Abstract. *As a result of the research, a nano-sized product containing silicon carbide was obtained through carbonization and plasma dynamic synthesis from rice husk. The product, when modified with 5% platinum, is able to reach the electrocatalytic activity comparable to the commercial sample.*
Key words: *silicon carbide, plasma dynamic synthesis, electrocatalytic activity.*

Введение

Карбид кремния (SiC) известен науке как материал, который обладает множеством полезных свойств, таких как высокая твердость и износостойкость, высокая температура плавления и теплопроводность, а также низкая плотность [1]. Кроме того, наноструктуры карбида кремния обладают значительным прикладным потенциалом. Благодаря своей большой площади поверхности нано-SiC может использоваться в качестве вспомогательного материала для электрокаталитических реакций. Он способен демонстрировать более высокую проводимость, чем монокристаллический SiC. К сожалению, нано карбид кремния не обладает достаточной электропроводимостью для его прямого применения в чистом виде в топливных элементах [2].

В настоящий момент процесс синтеза нано-SiC по-прежнему остается достаточно сложным. Это соединение получают в электрических печах при восстановлении кварцевого песка углеродом. Помимо этого существует множество методов получения наноструктур карбида кремния, таких как высокоэнергетическая шаровая мельница, синтез горением [3], лазерная абляция, карботермическое восстановление, химическое травление, золь-гель процесс, CVD. В частности, некоторые из них могут использовать в качестве исходных веществ различные виды отходов, в том числе, отходы сельского хозяйства с высоким содержанием кремния [4].

Таким образом, одной из фундаментальных научных задач современного материаловедения является разработка новых методик получения наноструктур карбида кремния. В то же время, такой прекурсор как биомасса решает и проблему утилизации отходов, и получения соединения SiC. В настоящей работе предлагается осуществлять синтез наноструктурированного карбида кремния путем плазмодинамического синтеза.

Экспериментальная часть

В качестве исходного материала для получения карбида кремния использовались сельскохозяйственные отходы в виде рисовой шелухи. Измельченная шелуха подвергалась термической обработке путем окислительной карбонизации при пониженной температуре в 460 градусов Цельсия.

Карбонизированный материал, обогащенный кремнием, смешивали с углеродом до достижения стехиометрического соотношения и использовали в качестве прекурсора в процессе плазмодинамического синтеза. Полученная смесь биочара с углеродом помещались в канал формирования плазменной структуры коаксиального магнетоплазменного ускорителя с графитовыми электродами. При электропитании ускорителя от емкостного накопителя энергии с зарядными параметрами (при максимальной энергии заряда $W = 360$ кДж, максимальной емкости $C = 28,8$ мФ и максимальном зарядном напряжении $U = 5$ кВ) происходило формирование дугового разряда с сопутствующей возгонкой исходной порошкообразной смеси до жидкофазного состояния. Полученная плазменная структура ускоряется и в головном скачке уплотнения реализуются экстремальные условия, необходимые для синтеза карбида кремния. Благодаря высокой скорости охлаждения синтезированный материал формируется в наноразмерном состоянии в виде порошка на стенках камеры-реактора. Рис. 1 отображает достижение необходимых энергетических условий для синтеза нано карбида кремния.

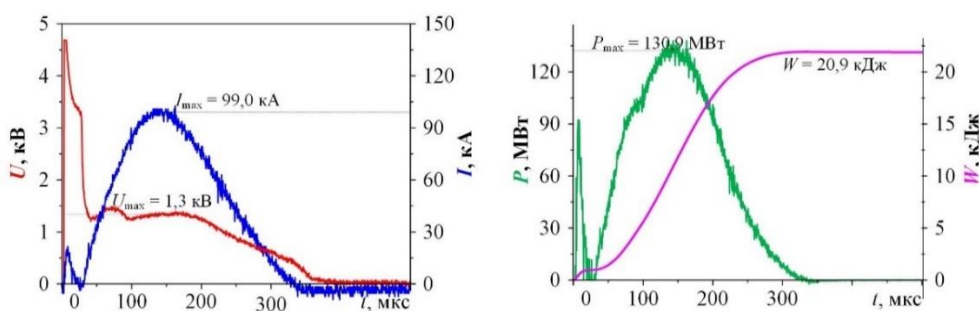


Рис. 1. Типичные осциллограммы тока и напряжения на электродах ускорителя, кривые мощности разряда и выделяемой энергии

С целью изучения микроструктуры исходных материалов, биочара и продуктов синтеза использовались методы сканирующей электронной микроскопии (микроскоп ТМ-3000 и Apreo S LoVac). Элементный анализ образцов изучали методом рентгенофлуоресцентного анализа (последовательный спектрометр XRF-1800). Фазовый состав биоуглей изучали методом рентгеновской дифрактометрии (дифрактометр XRD-7000).

После плазмодинамического синтеза были исследованы электрокаталитические свойства методом трехэлектродной ячейки (электрохимический анализатор Potentiostat CHI604e). Данная процедура заключается в следующем: нанопорошок карбида кремния добавляли к раствору дистиллированной воды и водного раствора Nafion, далее диспергировали полученную смесь и наносили ее на поверхность рабочего электрода.

После высыхания капли проверяли каталитическую активность материала в трехэлектродной ячейке. Для получения финального заключения это свойство нано карбида кремния оценивали путем сравнения таких основных характеристик, как перенапряжение и наклон Тафеля. Синтезированные порошки были улучшены платиной методом мокрой пропитки.

Результаты

Для анализа полученного продукта производились аналитические исследования исходных материалов. За основу были взяты такие сельскохозяйственные отходы, как рисовая шелуха. Согласно CHNS-О анализу, химический состав исходной рисовой шелухи следующий: С–51,6 %, Н–6,8 %, N–0,1 %, О–41,5 %. В дальнейшем рисовая шелуха обрабатывалась в процессе карбонизации для получения золы, которая выделяется высоким содержанием кремния. Полученный биочар частично сохраняет микроструктуру исходного органического сырья, и, благодаря высокой доле кремния, возможен процесс синтеза карбида

кремния при добавлении углеродного прекурсора, в качестве которого был использован материал сибунит. В результате плазмодинамического синтеза формируется нанодисперсный порошок, содержащий карбид кремния с кристаллической структурой гексагональной фазы с возможностью появления кубической. На рисунке 2 представлены микроснимки синтезированного порошка, по которому очевидно формирования наноразмерной структуры.

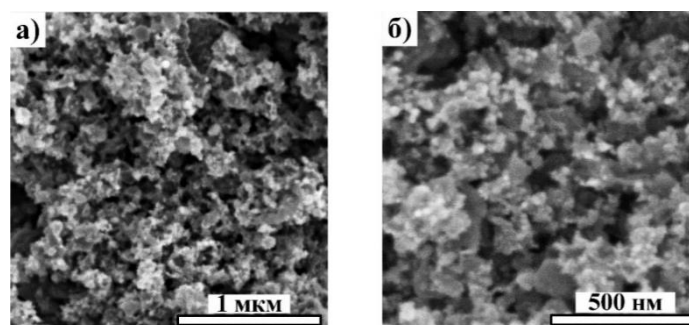


Рис. 2. Результаты сканирующей электронной микроскопии продуктов плазмодинамического синтеза

В таблице 1 приведены результаты испытаний полученных материалов в качестве электрокатализаторов. Представлены данные по испытанию продукта в исходном виде (SiC) и модифицированном платиной (5Pt/SiC). В сравнении с коммерческим материалом на основе платины (Pt/C, Hispec 3000), продукт синтеза в чистом виде отличается невысокой каталитической активностью, судя по величине η_{10} , однако даже после добавления малого количества платины (5 %) становится сравним по своим характеристикам с коммерческим образцом.

Таблица 1

Результаты испытаний каталитической активности

Образец	η_1 , мВ	η_{10} , мВ	η_{100} , мВ	b , мВ/дек
SiC	351 ± 26	494 ± 14	652 ± 31	125 ± 30
5Pt/SiC	-	24 ± 4	93 ± 5	34 ± 2
Pt/C (Hispec 3000)	-	21 ± 3	118 ± 5	30 ± 2

Заключение

В результате проведенных исследований получен наноразмерный продукт, содержащий карбид кремния, путем последовательных карбонизаций и плазмодинамического синтеза из рисовой шелухи. Продукт при модификации 5 % платины способен проявлять электрокаталитическую активность, сравнимую с коммерческим образцом.

Исследование выполнено при поддержке Государственного задания № FEWZ -2024-0013.

Список литературы

1. Papanasam E., Prashanth K.B., Chanthini B., Manikandan E., Agarwal L. A comprehensive review of recent progress, prospect and challenges of silicon carbide and its applications // Silicon. – 2022. – Vol. 14. – P. 12887–12900.
2. Fang L., Huang X.P., Vidal-Iglesias F.J., Liu Y.P., Wang X.L. Preparation, characterization and catalytic performance of a novel Pt/SiC // Electrochem. Commun. – 2011. – Vol. 13. – P. 1309–1312.
3. Li F., Cui W., Tian Z., Zhang J., Du S., Chen Z., Zhang S., Chen K., Liu G. Controlled preparation of core-shell SiC/graphene powders by combustion synthesis // Mater. Today Commun. – 2022. – Vol. 33, Article 104610.
4. Wang Y., Dong S., Li X., Hong C., Zhang X. Synthesis, properties, and multifarious applications of SiC nanoparticles: a review // Ceram. Int. – 2022. – Vol. 48. – P. 8882–8913.