

СЕКЦИЯ 7.
ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫХ СИСТЕМ
В ЭЛЕКТРОСНАБЖЕНИИ

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ
КУБИЧЕСКОГО КАРБИДА ВОЛЬФРАМА WC_{1-x} И ИССЛЕДОВАНИЕ
ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

П.А. Малофеева¹, Ю.Л. Шаненкова², И.И. Шаненков²
Томский политехнический университет^{1,2}
ЭНИН, ЭПП, группа 5А63¹

В данной работе показана возможность получения редкой кубической модификации карбида вольфрама WC_{1-x} с помощью уникальной системы на основе коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ). Синтезированный материал был исследован методами XRD и ТЕМ, а также изучена его каталитическую активность в реакции получения водорода. Установлено, что модификация образца небольшим количеством платины приводит к значительному увеличению каталитической активности сравнимой с активностью промышленного платинового катализатора.

Полученный впервые в 1893 г карбид вольфрама существует в трех кристаллических модификациях: гексагональный WC, W_2C и кубический WC_{1-x} . [1]. Кубический WC_{1-x} (также известный как β -WC) считается метастабильным и обладает уникальными свойствами. До настоящего времени, он остается основным компонентом металлокерамических твердых сплавов и играет важную роль в промышленности из-за высоких показателей таких как: температура плавления, твердость по Виккерсу, модуль Юнга, вязкость разрушения, хорошей износостойкости и низкого коэффициента теплового расширения [2-3]. Благодаря этим свойствам вольфрамовые карбиды широко используются для создания режущего инструмента, износостойких материалов и т.д [4]. Кроме того, высокая поверхностная реакционная способность наночастиц карбида вольфрама позволяет использовать его в качестве катализатора для электрокаталитического получения водорода. Проблема состоит в том, что кубическая фаза WC_{1-x} существует только в узком диапазоне температурной стабильности, что затрудняет получение по сравнению с гексагональными WC и W_2C . Известен метод получения нанопорошков на основе установки коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ), с помощью которого удалось получить и сохранить при нормальных температурах кубическую фазу карбида вольфрама [5]. В данной работе показана возможность получения кубической фазы карбида вольфрама WC_{1-x} , полученного прямым плазмодинамическим синтезом и особое внимание уделяется исследованию его каталитических свойств.

Получение нанодисперсного порошка карбида вольфрама реализуется в КМПУ (используемые параметры накопителя энергии: емкость 6,0 мФ и зарядное напряжение 3,0 кВ) с графитовыми электродами по методике, представленной в статье [5]. Исходный вольфрам и углерод (сажа) в виде порошков (сум-

марной массой 0,75 г, в соотношении W/C=2:1 масс) закладываются в зону формирования плазменной струи. Выстрел производится в герметичную камеру-реактор, заполненную технически чистым аргонem при нормальных давлении и температуре. Рабочие энергетические параметры в опыте были следующие: $U_m=1,31$ кВ, $I_m=118,86$ кА, $P_m=123,88$ МВА $W=17,47$ кДж. В результате эксперимента был получен нанопорошок карбида вольфрама массой 0,485г. Синтезированный материал исследовался методами рентгеновской дифрактометрии (XRD) (дифрактометр Shimadzu XRD7000, CuK_{α} -излучение) и просвечивающей электронной микроскопии (TEM) (электронный микроскоп Philips SM 12).

На рисунке 1 представлена рентгеновская дифрактограмма синтезированного материала, который состоит из нескольких фаз: вольфрама W, карбидов вольфрама W_2C и WC_{1-x} и графита gC. Фазовый анализ продукта проведен с помощью программы Powder-Cell и базы структурных данных PDF 4.

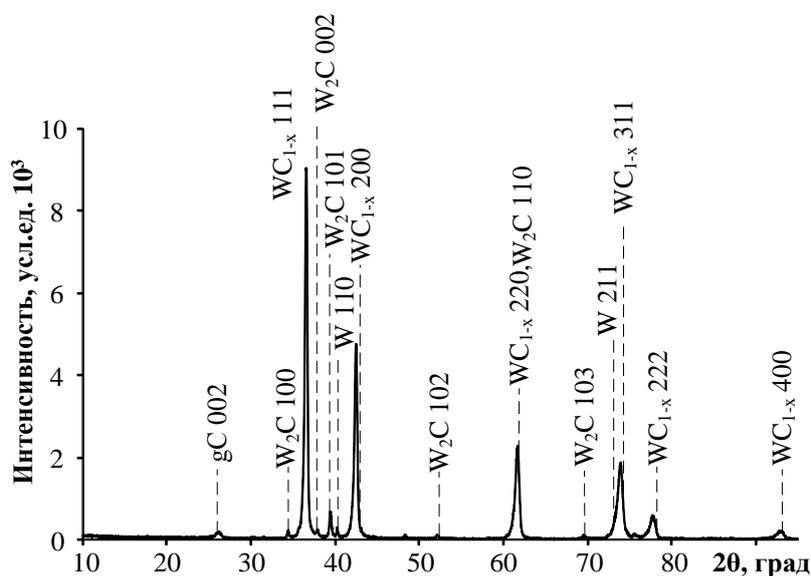


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма продукта синтеза

На рисунке 2 представлены результаты электронной просвечивающей микроскопии продукта синтеза. Анализ микроэлектронных снимков показал, что полученный продукт состоит из двух типов объектов (рисунок 2а, б). Первый – округлые частицы размером от 30 до 500 нм, темные, не пробивающиеся электронным пучком, как видимо, соответствующие фазам карбида вольфрама. Второй – менее плотные объекты с неразличимой морфологией представляющие собой графитовую матрицу. На картине дифракции электронов (рисунок 2в) можно идентифицировать 2 размытых кольца, как видимо, принадлежащие фазе ультрадисперсного графита, и отдельные максимумы, соответствующие межплоскостным расстояниям фаз карбида вольфрама. На рисунке 2г приведен HRTEM-снимок отдельной частицы карбида вольфрама размером около 30 нм. Объект имеет форму правильного многоугольника, который окружен оболочкой, предположительно, графитовой. Оболочка состоит из приблизительно 12-15 атомных слоев с межплоскостным расстоянием около 3,5 Å. Эта величина с

учетом возможных погрешностей определения межплоскостного расстояния по HRTEM-снимку может быть отнесена к $d_{002}=3,395 \text{ \AA}$ фазы графита.

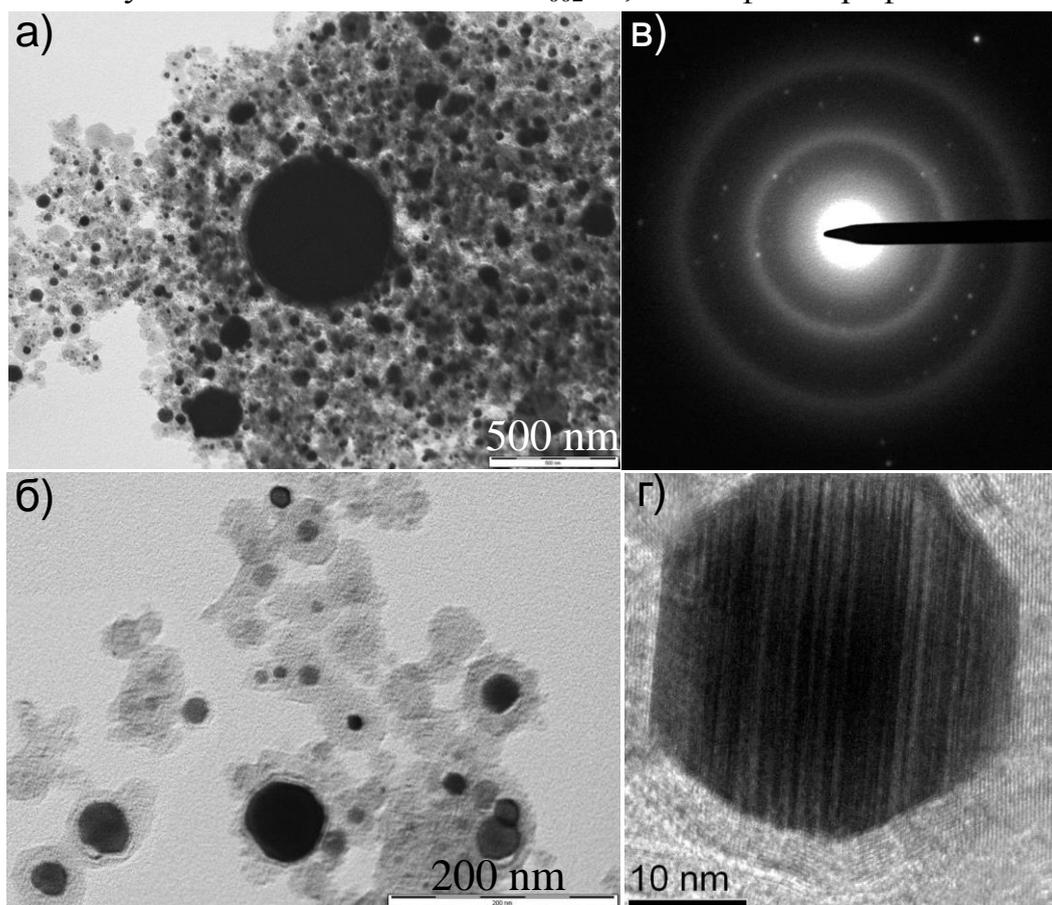


Рис. 2. Результаты просвечивающей электронной микроскопии синтезированного продукта плазмодинамического синтеза а, б, г – светлопольные снимки, в – электронная микродифракция

В дальнейшем электрокаталитические свойства синтезированного карбида вольфрама WC_{1-x} исследовались с помощью электрохимического анализатора Potentiostat CHI760e (CH Instruments). Для эксперимента было подготовлено 4 образца, представляющие собой синтезированный кубический карбид вольфрама WC_{1-x} , кубический карбид вольфрама, модифицированный 10 % (10Pt- WC_{1-x}) и 20 % платины (20Pt- WC_{1-x}), а также промышленный каталитический материал HiSPEC 3000, состоящий из наночастиц платины, расположенных на частицах сажи с массовой долей платины в 20% (Pt-C).

Согласно вольтамперным характеристикам, представленным на рисунке 3, кубический карбид вольфрама WC_{1-x} проявляет слабые каталитические свойства, однако модифицированный 10 % и 20 % платины он показывает почти такую же активность, что и промышленный платиновый катализатор.

Таким образом, результаты исследования показывают возможность синтеза ультрадисперсных фаз карбида вольфрама, графита и вольфрама в плазмодинамической системе гиперскоростной струи вольфрам-углеродной электро-разрядной плазмы. Также было доказано, что кубический карбид вольфрама может использоваться в роли катализатора для получения водорода из воды. Было обнаружено, что катализатор, состоящий из кубического карбида воль-

фрама, модифицированного 10 % платины, имеет практически такую же активность, что и промышленный каталитический материал.

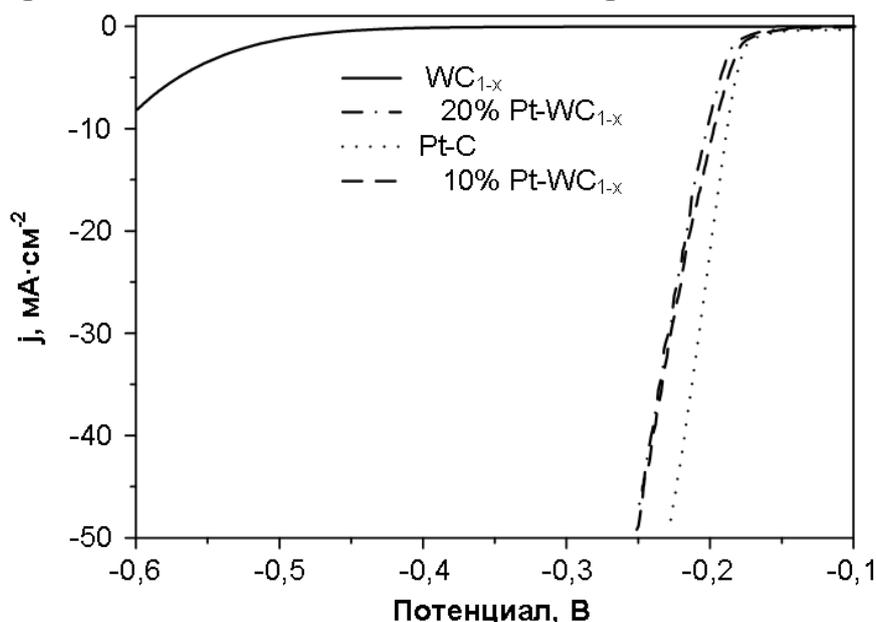


Рис. 3. Вольтамперные характеристики синтезированного карбида вольфрама WC_{1-x} , карбид вольфрама, модифицированного 10 % (10Pt- WC_{1-x}) и 20 % платины (20Pt- WC_{1-x})

ЛИТЕРАТУРА:

1. Yang Gao, Xiaoyan Song, Xuemei Liu, Chongbin Wei, Haibin Wang, Guangsheng Guo. On the formation of WC_{1-x} in nanocrystalline cemented carbides // Scripta Materialia. - 2013. – V.68. - P. 108-110.
2. M. Razavi, M.R. Rahimpour, R. Yazdani-Rad. A novel technique for production of nano-crystalline mono tungsten carbide single phase via mechanical alloying. Journal of Alloys and Compounds. 2011. № 509. P. 6683-6688.
3. He C., Meng H., Yao X., Shen P.K. Rapid formation of nanoscale tungsten carbide on graphitized carbon for electrocatalysis // Int. Journal of Hydrogen Energy. – 2012. – No. 37. – P. 8154–8160.
4. Kurlov A. S., Gusev A. I. Tungsten Carbides and W–C Phase Diagram // Inorganic Materials. – 2006. – V. 42. – No. 2. – P. 121–127
5. Сивков А.А., Сайгаш А.С., Пак А.Я., Евдокимов А.А. Прямое получение нанодисперсных порошков и композиций в гиперскоростной струе электроразрядной плазмы// Нанотехника. – 2009. - N 2(18).- С. 38-44.

Научный руководитель: А.А. Сивков, д.т.н., профессор каф. ЭПП ЭНИН ТПУ.