

Работа выполнена при поддержке программы Государственного задания вузам (проект № FSWW-2022-0018).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tripathy H. High temperature thermophysical properties of spark plasma sintered tungsten carbide // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2022. – V. 104. – № 105804.
2. Uhlmann E. Application of Additive Manufactured Tungsten Carbide Tool Electrodes in EDM // Procedia CIRP. – 2018. – V. 68 – P. 86–90.
3. Pak A.Y. Vacuumless synthesis of tungsten carbide in a self-shielding atmospheric plasma of DC arc discharge // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials – 2020. – V. 93. – № 105343.
4. Medeiros F. F. P. Synthesis of tungsten carbide through gas–solid reaction at low temperatures // Materials Science and Engineering A315. – 2001. – P. 58–62.
5. Polini R. Toward Greener Synthesis of WC Powders for Cemented Tungsten Carbides Manufacturing // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2021. – Vol. 9. – P. 8458–8466.

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ

А.А. Суховеев

*Томский политехнический университет,
ИШЭ 5AM23*

Научный руководитель: Ю. Л. Шаненкова к.т.н., доцент НИ ТПУ

Карбид кремния представляет интерес, поскольку обладает высокой температурой плавления, твёрдостью, износостойкостью, а также химической стойкостью. Все эти свойства позволяют применять материалы из карбида кремния в различных сферах деятельности и используется в различных областях производства, от абразивных материалов, износостойкой и жаростойкой керамики до радиационно-стойких композитов, также представляют интерес наноструктуры на основе SiC, которые потенциально могут проявлять высокий эффект в катализе. При всем обилии разнообразных техник для синтеза нанокарбида кремния, существует проблема полноценного использования уникальной совокупности физических характеристик SiC вследствие сложности получения качественных наноструктур, загрязнений и грубой дисперсности получаемого продукта, энергозатратности и многостадийности используемых методик. В связи с этим фундаментальной научной задачей является разработка новой методики получения наноструктур карбида кремния, пригодных для использования в качестве катализаторов.

В данной работе предлагается осуществлять синтез композитного материала на основе наноструктурированного карбида кремния путем переработки отходов сельскохозяйственной продукции – РШ, ШО, СО. Предварительно осуществлялась карбонизация исходной биомассы. Полученные биочары обрабатывались в высокоскоростной струе плазмы дугового разряда. Конечный синтезированный композитный материал исследовался в качестве катализатора и сокатализатора платины в реакции выделения водорода (HER).

Преимущество подхода заключается в экологичности, поскольку биомасса содержит углерод и зачастую кремнезем, обеспечивая почти идеальный исходный материал для синтеза кристаллов карбида кремния. При этом также решается задача утилизации отходов, т. к. ежегодно в мире производится миллионы тонн.

Указанные типы биомассы подвергались термообработке обработке путем окислительной карбонизации в реакторе с кипящим слоем катализатора при пониженной температуре (460 °С) для достижения необходимых соотношений углерода и кремния и формирования материала, пригодного для использования в плазменном процессе.

Основой плазмодинамического синтеза является применение КМПУ с графитовыми электродами. В канал формирования плазменной структуры закладываются исходные прекурсоры – смесь биочара и углерода. При замыкании силового ключа начинает протекать ток разряда. Происходит возгонка прекурсоров в плазменное состояние с образованием сильнооточного дугового разряда, который ускоряется вдоль ускорительного канала. При выходе плазменной структуры в пространстве камеры-реактора (1 атм), заполненной аргоном (инертный газ), формируется сверхзвуковая плазменная струя, в условиях которой происходит синтез карбида кремния, в виде нанокристаллических частиц. (из жидкого кристаллизуется). В результате получен нанодисперсный материал, содержащий гексагональный карбид кремния. Содержание побочных фаз SiO₂ и C возможно регулировать посредством изменения соотношения с сибунитом.

Электропитание ускорителя обеспечивается ЕНЭ при указанных на слайде зарядных параметрах. На рисунке приведены осциллограммы I и U на электродах ускорителя, а также кривые мощности разряда и выделившейся энергии, которые показывают достижение таких энергетических условий, при которых обычно происходит синтез SiC из прекурсоров в виде коммерчески доступных кремния и углерода. В качестве углерода предложено использовать материал сибунит с высокой удельной поверхностью, что позволяет повысить реакционную способность смеси прекурсоров. (добавление углеродного прекурсора для осуществления реакции соединения кремния и углерода, повышения проводимости смеси прекурсоров и повышения эффективности процесса их возгонки).

По результатам элементного анализа в состав биочаров отходов сельскохозяйственной продукции входит достаточно высокая доля кремния (35–50 мас. %), что позволяет использовать биочары в качестве прекурсоров синтеза карбида кремния.

В презентации на рисунке будут приведены микроснимки исходных образцов биомассы в виде биологических элементов растительной ткани злаковых культур (наружный эпидермис выглядит неровным и представляет собой сильно ребристую структуру с выступами), а также микроснимки карбонизированного сырья, по которым видно частичное сохранение микроструктуры исходного органического сырья и протекание термической деструкции.

Также будут приведены рентгеновские дифрактограммы продуктов плазмодинамического синтеза. Судя по форме дифрактограмм, биочары обладают сходным фазовым составом. Во всех случаях, судя по соответствующим максимумам интенсивности, происходит формирование кристаллической фазы гексагонального карбида кремния. Наибольшее количество SiC образуется в случае использования в качестве прекурсора биочара рисовой шелухи. Сканирующие микроснимки, показывают формирование высокодисперсного продукта в процессе синтеза, с агломератами до нескольких десятков нанометров.

Электрокаталитические свойства исследовались известным методом трехэлектродной ячейки с использованием электрохимического анализатора Potentiostat CHI604e (CH Instruments). В процессе съемки на электроды программно подается напряжение, а прибор регистрирует протекающий в цепи потенциостата ток, по величине которого можно судить о каталитической активности материала путем сравнения основных характеристик: перенапряжения η_1 , η_{10} , тафельского наклона b . Раствор – стандарт.

Также будут представлены кривые вольтамперометрии (LSV – Linear sweep voltammetry). Результаты приведены в сравнении с коммерческим образцом Pt/C HISPEC 3000. С использованием полученных данных были построены графики Тафеля, для указанных образцов с целью определения Тафельского наклона b и сравнения их кинетической активности в ре-

акции выделения водорода. Идеальный катализатор должен обладать как можно меньшим значением b , то есть давать прирост по току и, соответственно, по количеству производимого водорода при наименьшем изменении напряжения.

Для получения материала с более высокой электрокаталитической активностью производилась модификация платиной, на выходе получался продукт, с осажженной на поверхности частиц платиной 5 мас. %. Как видно из представленных данных, все полученные образцы после модификации даже 5 мас. % платины становятся сравнимы по своим характеристикам с коммерческим образцом, а по показателю перенапряжения при 100 мА/см² (η_{100}) даже превосходят его. Это свидетельствует о перспективности использования разработанного способа плазмодинамического синтеза карбида кремния из сельскохозяйственных отходов для получения материалов, которые в качестве сокатализаторов могут быть сопоставимы по своим характеристикам с коммерческими образцами.

Выводы

1. По итогу работы произведен синтез наноструктурированного карбида кремния из сельскохозяйственных отходов плазмодинамическим методом.
2. Полученный материал может использоваться в качестве катализатора и сокатализатора платины в реакции выделения водорода (HER).
3. Синтезированный материал обладает высокой каталитической активностью, сравнимой с активностью коммерческой платины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андриевский Р. А. Наноразмерный карбид кремния: синтез, структура, свойства // Успехи химии, 2009.
2. Пат. 2431947 РФ. Н05Н 11/00, F41В 6/00. Коаксиальный ускоритель / Сивков А.А., Пак А.Я.

ПРИМЕНЕНИЕ ГИДРАТА МЕТАНА ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ГОРЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО ЖИДКОГО ТОПЛИВА

П.С. Нагибин, Н.Е. Шлегель

*Томский политехнический университет,
ИШЭ, НОЦ И.Н. Бутакова, гр. 5БМ33*

Научный руководитель: Н.Е. Шлегель, к.т.н., инженер-исследователь, ИШФВП ТПУ

Несмотря на активное развитие систем получения энергии из возобновляемых источников, потребление ископаемых ресурсов составляет более 80 % [1]. Одними из наиболее вредных факторов использования ископаемых топлив являются выбросы парниковых газов, которые влекут за собой увеличение темпов глобального потепления. Добыча угля открытым способом приводит к загрязнению близлежащих территорий мелкодисперсной пылью, транспорт нефти и нефтепродуктов нередко сопровождается их утечкой в лито- и гидросферу, а утечки природного газа в атмосферу оказывают существенное влияние на темпы глобального потепления [2]. Другой проблемой, связанной с использованием ископаемых топлив, является их интенсивная исчерпаемость. Решением данных проблем служит вовлечение угольных, промышленных и коммунальных отходов, биомассы и других горючих компонентов в энергетический сектор путем создания композиционных жидких топлив [3]. Объемы таких отходов, ежегодно формирующихся во всем мире, значительно превышают возможности существующих технологий по их переработке и утилизации [4].