

УДК 541.138.3

Ю.К.Пірський, Т.М.Панчишин, О.Р.Барановська

**ЕЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРИ ВІДНОВЛЕННЯ КИСНЮ
НА ОСНОВІ КАРБІДУ ВОЛЬФРАМУ З 3d-МЕТАЛАМИ**

На основі карбіду вольфраму, модифікованого наночастинками 3d-металів Ni, Co, Fe, Zn, Cu та Mn, синтезовані нанодисперсні композиційні матеріали, каталітично активні в реакції електровідновлення кисню. За допомогою плаваючого газодифузійного електрода досліджено їх електрохімічні характеристики в 0.5 М розчині H_2SO_4 , який моделює кисле середовище паливного елемента з протон-провідною мембраною. Встановлено, що найбільшу активність у реакції відновлення кисню мають композиційні WC-електрокаталізатори з залізом та кобальтом.

Ключові слова: електровідновлення кисню, електрокаталіз, електрокаталізатор, композиційні матеріали, карбід вольфраму, синтез.

ВСТУП. Каталітичні властивості карбіду вольфраму в реакціях розряду-іонізації водню та відновлення кисню активно вивчаються з кінця 60-х років минулого століття [1, 2]. Перспективність застосування карбіду вольфраму в якості каталізатора в паливних елементах (ПЕ) обумовлена тим, що він має високу електрокаталітичну активність у реакціях відновлення кисню та окислення водню за кімнатних температур. Враховуючи відносно низьку ціну карбіду вольфраму, високу корозійну стійкість та опірність до дії багатьох каталітичних отрут, можна розглядати його як потенційний замітник платинових каталізаторів. Отже, створення електрокаталізаторів на основі карбіду вольфраму, в тому числі модифікованих перехідними металами, є актуальною темою [3–13].

При застосуванні карбіду вольфраму в якості електродного матеріалу для паливних елементів важлива не тільки його електрокаталітична активність, але й дисперсність матеріалу, використаного при виготовленні електродів, та морфологія поверхні одержаних електродів. Очевидно, що створення електродів з розвиненою поверхнею дасть можливість знизити перенапругу електродного процесу при заданій величині струму. Тому перспективними є електрокаталізатори, виготовлені на основі порошку карбіду вольфраму. Однак при їх створенні виникає ряд проблем. Насамперед, необхідно досягти високого ступеня

диспергування наночастинок металів у каталізаторі, що є складним завданням. Крім того, відомо, що в процесі роботи електрокаталізатора розміри наночастинок металів змінюються — відбувається їх агломерація і дрібні частки перетворюються на кластери. Через це питання стабілізації частинок металів-модифікаторів у структурі каталізатора є важливим. Застосування високотемпературного синтезу електрокаталізаторів дає можливість проводити цей процес контролювано. Поєднання фізико-хімічних властивостей карбіду вольфраму з властивостями металевих наночастинок в одному композиційному матеріалі дозволить створити ефективні електрокаталізатори для воднево-кисневих ПЕ.

Мета даної роботи — синтез нанодисперсного композиційного матеріалу, каталітично активного в реакції електровідновлення кисню, та оцінка можливості його використання в якості каталізатора за допомогою газодифузійного електрода в 0.5 М розчині H_2SO_4 , який моделює кисле середовище паливного елемента з протон-провідною мембраною.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Синтез наноконпозиційних електрокаталізаторів відновлення кисню проводили наступним чином. Для виготовлення електрокаталізаторів на основі карбіду вольфраму застосовували порошок монокарбіду вольфраму WC. Монокарбід вольфраму одер-

жували шляхом карбонізації хлоринової тканини, попередньо насиченої вольфрамат-іонами та обробленою шляхом "хімічної" карбонізації і потім в атмосфері водню при підвищених температурах [14]. Середній розмір зерен порошку карбїду складав близько 3.0 мкм.

Склад і чистоту використаного порошку карбїду вольфраму дослідили за допомогою рентгенівської дифракційної спектроскопії. Рентгенівські дифракційні спектри реєстрували в області кутів 2θ 10–90° на автоматичному дифрактометрі ДРОН-3М з використанням джерела випромінювання $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$). Рентгенограма порошку карбїду вольфраму приведена на рис. 1. Усі зареєстровані на рентгенограмі піки відповідали монокарбїду вольфраму WC, піки будь-яких домішок були відсутні.

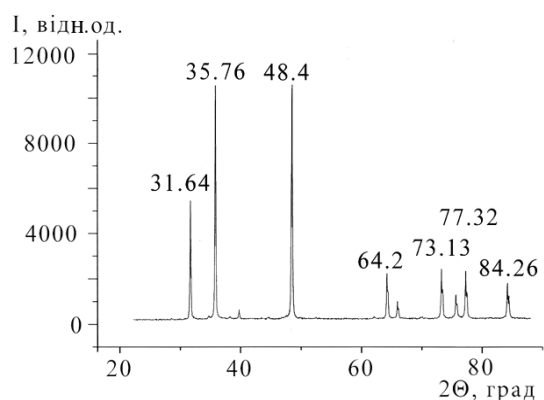


Рис. 1. Рентгенограма порошку карбїду вольфраму.

Для приготування електрокаталізаторів гранули монокарбїду вольфраму перетирали в порошок в агатовій ступці. Подрібнену фракцію WC просівали крізь сито з необхідним розміром для отримання частинок ≤ 50 мкм. Далі 1 г просіяного WC змішували з 2 мл 1 М розчину вольфрамату натрію ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) у фарфоровій чашці, обробляли в ультразвуковій ванні та випарювали на водяній бані близько 1 год. Після охолодження в одержану суміш додавали 2 мл 1 М розчину солі необхідного металу: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Суміш розчину солі металу з твердою фракцією карбїду вольфраму випаровували на водяній бані та охолоджували до кімнатної температури. Отримані сухі зразки знову подрібнювали і зважували на аналітичних терезах.

Приготовані таким чином порошки почергово вносили в трубчасту кварцеву піч, крізь яку постійно пропускали аргон, поступово нагріваючи до 950 °С, витримували протягом 1 год. Після охолодження порошоків в атмосфері аргону було виявлено, що отримані електрокаталізатори є пірофорними. Для їх стабілізації порошки поміщали в герметичний бюкс, заповнений дистильованою водою. Перед електрохімічними вимірюваннями каталізатори доставали з бюкса та висушували у сушильній шафі впродовж 2 год при температурі ~ 100 °С.

Активність синтезованих електрокаталізаторів відновлення кисню дослідили методом поляризаційних потенціостатичних вимірювань на модельному плаваючому газодифузійному електроді в трьохелектродній електрохімічній комірці, заповненій 0.5 М розчином H_2SO_4 (20 °С). Потенціал робочого електрода задавали за допомогою потенціостата ПІ-50-1.1, струм реєстрували мультиметром UNI-T UT71В. Електродом порівняння був хлоридсрібний, а допоміжним — платиновий електрод.

“Плаваючий” газодифузійний електрод мав форму таблетки діаметром близько 10 мм, густиною 0.95 г/см³ і товщиною 1 мм з впресованим нікелевим струмопідводом. Газодифузійний електрод виготовляли з гідрофобізованої 30 % політетрафторетиленом сажі П-803 (П-803 + 30 % ПТФЕ) масою 300 мг, спресованої під тиском 25 кгс/см². На його поверхню наносили моношар частинок дрібнодисперсного досліджуваного електрокаталізатора в кількості 1 мг/см², який підпресовували тиском 50 кгс/см². На електропровідній пористій основі каталізатор тримався за рахунок сил адгезії.

На основі одержаних електрохімічних вольт-амперних потенціостатичних даних були розраховані кінетичні параметри реакції електровідновлення кисню, які наведені в таблиці. Аналіз впливу металів у досліджуваних електрокаталізаторах в реакції відновлення O_2 показує, що для каталізаторів з Mn, Co, Cu і Zn на стаціонарних поляризаційних логарифмічних кривих спостерігаються тафелеві нахили в межах: $b_1 = 0.043$ – 0.066 В, $b_2 = 0.114$ – 0.125 В, струми обміну j_0 мають порядок 10^{-6} А/г. Для електрокаталізаторів з Fe, Ni та Na_2WO_4 тафелеві нахили знаходяться в області: $b_1 = 0.053$ – 0.056 В, $b_2 = 0.128$ – 0.129 В, а струми обміну j_0 в основному мають

Кінетичні параметри електровідновлення кисню каталізаторів на основі WC з 3d-металами в 0.5 М розчині H₂SO₄ при 20 °С

Каталізатор	E _{st} , В	dE/dlgj, В		j ₀ , А/г
		b ₁	b ₂	
П-803 + 30 % ПТФЕ	0.422	0.056	0.121	2.00·10 ⁻⁸
Fe/WC/Na ₂ WO ₄	0.508	0.056	0.129	1.10·10 ⁻⁵
Mn/WC/Na ₂ WO ₄	0.330	0.066	0.114	2.00·10 ⁻⁶
Co/WC/Na ₂ WO ₄	0.424	0.043	0.120	4.00·10 ⁻⁶
Cu/WC/Na ₂ WO ₄	0.281	0.062	0.117	2.00·10 ⁻⁶
Ni/WC/Na ₂ WO ₄	0.400	0.053	0.128	7.94·10 ⁻⁷
Zn/WC/Na ₂ WO ₄	0.186	0.050	0.125	4.00·10 ⁻⁶
WC/Na ₂ WO ₄	0.385	0.054	0.129	2.80·10 ⁻⁵

більшу величину порядку 10⁻⁵ А/г, тільки для каталізаторів з Ni струм обміну зменшується до порядку 10⁻⁷ А/г.

Для всіх наноконпозиційних електрокаталізаторів відновлення кисню на основі карбіду вольфраму спостерігається постійність значення b₁ в межах 0.05—0.06 В, що пов'язано з подібним механізмом електровідновлення кисню. Ймовірно, електровідновлення кисню в них проходить через утворення пероксиду водню, що характерно для вуглецевих матеріалів. На рис. 2 показані логарифмічні залежності вольт-амперних стаціонарних поляризаційних кривих досліджених електрокаталізаторів відновлення кисню. Як видно з рисунка, найбільш активним в реакції відновлення O₂ є електрокаталізатор з залізом. Активність електрокаталізаторів зменшується в ряду: Fe/WC/Na₂WO₄ > Co/WC/Na₂WO₄ > WC/Na₂WO₄ > Ni/WC/Na₂WO₄ > Mn/WC/Na₂WO₄ > Cu/WC/Na₂WO₄ > Zn/WC/Na₂WO₄.

Практично для всіх електрокаталізаторів метал/WC/Na₂WO₄ спостерігається збільшення електрокаталітичної активності в 0.5 М розчині H₂SO₄. Найбільше зміщення потенціалу в реакції електровідновлення кисню відносно газодифузійного електрода (П-803 + 30 % ПТФЕ) має електрокаталізатор на основі карбіду вольфраму, модифікований залізом, та складає приблизно 200 мВ, а найбільші струмові характеристики відновлення кисню має електрокаталізатор з кобальтом Co/WC/Na₂WO₄. Його активність збільшується на три порядки.

Аналізуючи вольт-амперні стаціонарні поляризаційні криві відновлення O₂, представлені на рис. 2, можна розділити всі отримані електрокаталізатори на дві групи. Першу групу представляють наступні електрокаталізатори: Ni/WC/Na₂WO₄, Fe/WC/Na₂WO₄, WC/Na₂WO₄, Co/WC/Na₂WO₄, а другу групу — Cu/WC/Na₂WO₄, Zn/WC/Na₂WO₄, Mn/WC/Na₂WO₄. У першій групі електровідновлення кисню перебігає з меншою перенапругою в порівнянні з другою групою електрокаталізаторів, в якій у каталізатора з цинком перенапруга збільшується приблизно на 150 мВ відносно основи, на яку нанесено електрокаталізатор. Відомо, що електрокаталізатори на основі карбіду вольфраму можуть використовуватися для анодів в паливних елементах. Нами показано, що всі електрокаталізатори збільшують струм електровідновлення кисню на 2–3 порядки, що свідчить про їх високу активність. Це може дозволити використовувати їх як катодні безплатинові електрокаталізатори відновлення кисню у воднево-кисневих паливних елементах.

Морфологію електрокаталізаторів відновлення кисню досліджували за допомогою растрового електронного мікроскопа (рис. 3). На рисунку показані мікрофотографії електрокаталізаторів, що взяті з водного розчину, в якому вони були стабілізовані. Як видно з мікрофотографій, відбува-

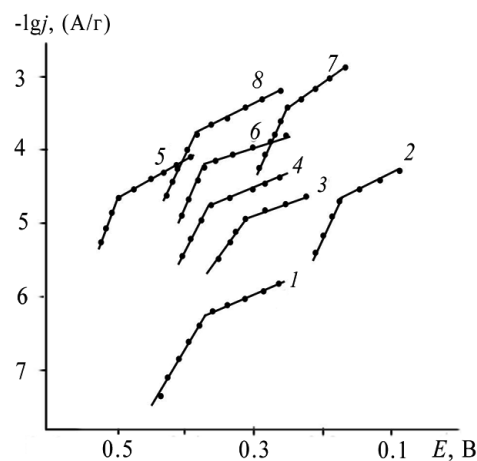


Рис. 2. Вольт-амперні стаціонарні поляризаційні криві відновлення O₂ на каталізаторі П-803 + 30 % ПТФЕ (1) і електрокаталізаторів на основі WC з 3d-металами, синтезованих при температурі 950 °С, зняті в 0.5 М розчині H₂SO₄: Zn/WC/Na₂WO₄ (2), Mn/WC/Na₂WO₄ (3), Ni/WC/Na₂WO₄ (4), Fe/WC/Na₂WO₄ (5), WC/Na₂WO₄ (6), Cu/WC/Na₂WO₄ (7), Co/WC/Na₂WO₄ (8).

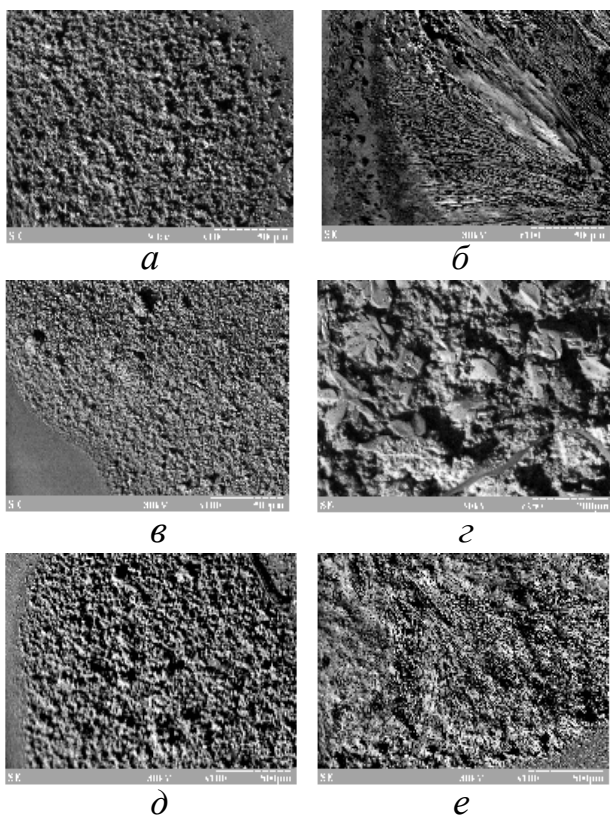


Рис. 3. Мікрофотографії електрокаталізаторів на основі WC з 3d-металами вольфраму, отримані за допомогою растрового електронного мікроскопа: а — Co/WC/Na₂WO₄; б — Cu/WC/Na₂WO₄; в — Fe/WC/Na₂WO₄; г — Mn/WC/Na₂WO₄; д — Ni/WC/Na₂WO₄; е — Zn/WC/Na₂WO₄.

ється агломерація наночастинок у каталізаторів з Cu, Mn і Zn. Такі електрокаталізатори показують і менші характеристики в реакції електровідновлення кисню. Для інших металів Co, Fe, Ni зв'язування частинок між собою не спостерігається, що позначається на активності відповідних синтезованих електрокаталізаторів.

ВИСНОВКИ. На основі електрохімічних досліджень та кінетичних розрахунків показано, що для всіх наноконпозиційних електрокаталізаторів відновлення кисню на основі карбіду вольфраму з 3d-металами (Fe, Co, Cu, Mn, Ni та Zn) метал/WC/Na₂WO₄ спостерігається збільшення електрокаталітичної активності в 0.5 М розчині H₂SO₄. Встановлено, що найбільшу активність в 0.5 М розчині H₂SO₄ при 20 °С, серед WC-електрокаталізаторів відновлення кисню, модифікованих 3d-металами та одержаних при темпера-

турі 950 °С в атмосфері аргону, має електрокаталізатор з залізом. На підставі результатів рентгенофазового аналізу та мікрофотографій растрового мікроскопа була досліджена морфологія синтезованих електрокаталізаторів та показано, що в порошках каталізаторів з Cu, Mn і Zn відбувається агломерація металевих частинок, яка зумовлює зменшення характеристик в реакції електровідновлення кисню. Для інших металів — Co, Fe, Ni у синтезованих електрокаталізаторах зв'язування частинок між собою не спостерігається, що позначається на їх більшій активності в реакції відновлення кисню. Розроблені електрокаталізатори відновлення кисню на основі карбіду вольфраму з 3d-металами, які були одержані за допомогою високотемпературного синтезу, можуть бути перспективними для паливних елементів, що дозволить використовувати їх в деяких випадках як катодні електрокаталізатори відновлення кисню в воднево-кисневих паливних елементах з протонпровідною мембраною.

РЕЗЮМЕ. На основі карбіда вольфраму, модифіцированого металлическими наночастицями 3d-металлов Ni, Co, Fe, Zn, Cu и Mn, синтезированы нанодисперсные композиционные материалы, каталитически активные в реакции электровосстановления кислорода. С помощью плавающего газодиффузионного электрода изучены их электрохимические характеристики в 0.5 М растворе H₂SO₄, который моделирует кислую среду топливного элемента с протонпроводящей мембраной. Установлено, что наибольшую активность в реакции восстановления кислорода имеют композиционные WC-электрокаталитаторы с железом и кобальтом.

Ключевые слова: электровосстановление кислорода, электрокатализ, электрокаталитатор, композиционные материалы, карбид вольфрама, синтез.

SUMMARY. Based on tungsten carbide modified with metallic nanoparticles of 3d-metals (Ni, Co, Fe, Zn, Cu and Mn) nanodisperse composites catalytically active in the reaction of oxygen electroreduction have been synthesized. With the aid of a gas diffusion floating electrode their electrochemical characteristics in 0.5 M H₂SO₄ solution, which simulates the acidic medium of the fuel cell with a proton-exchange membrane have been studied. It has been found that composite WC-electrocatalysts with cobalt and iron have the highest activity in the oxygen reduction reaction.

Keywords: oxygen electroreduction, electrocatalysis, electrocatalysts, composites, tungsten carbide, synthesis.

ЛІТЕРАТУРА

1. Тарасевич М.Р., Жутаева Г.В. // Итоги науки и техники. Сер. "Электрохимия". -М.: ВИНТИ, 1985. -22. -С. 140—204.
2. Цирлина Г.А., Петрий О.А. // Там же. -М.: ВИНТИ, 1987. -24. -С. 154—206.
3. Ping Li, Zhiwei Liu, Liqun Cui et al. // Int. J. Hydrogen Energy. -2014. -39, № 21. -P. 10911—10920.
4. A-Ra Ko, Young-Woo Lee, Je-Suk Moon et al. // Appl. Catal. A: General. -2014. -477, № 5. -P. 102—108.
5. Rahsepar M., Pakshir M., Nikolaev P. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. -2014. -39, № 28. -P. 15706—15717.
6. Weigert E.C., Stottlemeyer A.L., Zellner M.B., Chen J.G. // J. Phys. Chem. C. -2007. -111, № 40. -P. 14617—14620.
7. Liu Y., Mustain W.E. // Int. J. Hydrogen Energy. -2012. -37, № 11. -P. 8929—8938.
8. Elezovic N.R., Babic B.M., Gajic-Krstajic Lj. et al. // Electrochim. Acta. -2012. -69. -P. 239—246.
9. Cui G., Shen P.K., Meng H. et al. // J. Power Sourc. -2011. -196, № 15. -P. 6125—6130.
10. Ko A.R., Oh J.K., Lee Y.W. et al. // Mater. Lett. -2011. -65, № 14. -P. 2220—2223.
11. Hu S., Shi B., Yao G. et al. // Mater. Res. Bull. -2011. -46, № 10. -P. 1738—1745.
12. Yin S., Cai M., Wang C., Shen P.K. // Energy Environ. Sci. -2011. -4, № 2. -P. 558—563.
13. Brady C.D.A., Rees E.J., Burstein G.T. // J. Power Sourc. -2008. -179, № 1. -P. 17—26.
14. А.с. СССР № 1162163, МКИ C01 В, 31/30. -Опубл. 15.02.85.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 15.02.2016