ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 11, с. 1638–1646

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.6+544.022

КАТОДНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА НА МЕХАНОСИНТЕЗИРОВАННЫХ КАРБИДНЫХ ЧАСТИЦАХ ВОЛЬФРАМА И ЖЕЛЕЗА: WC, Fe_3C, Fe_3W_3C, Fe_6W_6C

© 2023 г. Н. В. Лялина[a,*], А. В. Сюгаев[a], М. А. Еремина[a,], С. Ф. Ломаева[a]**

[a]*Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН, 426067, Ижевск, Россия*

**e-mail: nvlyalina@udman.ru*

***e-mail: mrere@mail.ru*

Поступила в редакцию 23.03.2023 г.
После доработки 20.04.2023 г.
Принята к публикации 24.04.2023 г.

Изучена электрокаталитическая активность в реакции выделения водорода ряда механоактивированных/механосплавленных карбидных фаз железа и вольфрама, а также биметаллических карбидов Fe_3W_3C и Fe_6W_6C. Электрокатализаторы готовили прессованием карбидных частиц с проводящим полимером (полианилин). Наибольшей активностью характеризовались нанокристаллические частицы Fe_3C и WC. Наличие металлических фаз в составе частиц значительно снижало скорость реакции выделения водорода. Дополнительный отжиг таких частиц приводил к превращению металлических фаз в биметаллические карбиды, что повышало скорость водородной реакции. Активность фаз биметаллических карбидов Fe_3W_3C и Fe_6W_6C в реакции выделения водорода достаточно высока, хотя они уступают нанокристаллическим частицам Fe_3C и WC.

Ключевые слова: реакция выделения водорода, электрокаталитическая активность, механоактивация, механосинтез, карбиды железа и вольфрама

DOI: 10.31857/S0044453723110213, **EDN:** OOBRFK

ВВЕДЕНИЕ

Современный переход к декарбонизированной экономике требует разработки и внедрения новых технологий накопления и преобразования энергии. Среди них особенно перспективно использование водородного топлива, единственным продуктом окисления которого является вода, при этом выделяется максимальное количество энергии на единицу массы топлива. Производство водорода методом электролиза воды отличается высокими затратами, что связано, в том числе, с высоким перенапряжением реакции выделения водорода (РВВ) для большинства доступных материалов. Идеальными электрокатализаторами для РВВ являются благородные металлы (Pt, Pd), но они дефицитны и отличаются высокой стоимостью.

По этой причине в настоящее время активно разрабатываются эффективные и доступные электрокатализаторы РВВ среди различных соединений неблагородных металлов, например, сплавов и интерметаллидов [1], фосфидов [2, 3], сульфидов [4, 5], селенидов [6], теллуридов [7], нитридов [8], карбидов [9, 10]. Создаются сложные структуры с углеродными материалами, такими как графен [11], углеродные нанотрубки [12], двумерные структуры и частицы со структурой оболочка/ядро [13, 14]. Используются различные часто довольно сложные многоступенчатые подходы к синтезу, различные методы обработки поверхности и нанесения высокоактивных слоев и кластеров, например, электрохимическое осаждение, химическое осаждение паров и плазменное напыление [15–17]. При создании электрокатализаторов требуется высокая электропроводность материала, развитая поверхность и стабильность каталитически активных центров при продолжительном протекании процесса выделения водорода.

Карбиды железа и вольфрама отличаются высокой активностью и стабильностью свойств [14, 17–19]. Имеются возможности по увеличению активности этих карбидов в РВВ путем модификации другими переходными металлами [10, 18, 20]. Для этого чаще всего используется стандартный метод термического разложения соответствующих солей на углеродных носителях, позволяющий получать каталитически активные наночастицы в углеродных оболочках [9, 10, 14, 18, 19].

Таблица 1. Условия получения и условные обозначения карбидных частиц

Образец	Состав исходного порошка, ат. %	Среда измельчения	$\tau_{МС/МА}$, ч	T, °C	$\tau_о$, ч
МС_Fe/C	Fe : $C_{гр}$ – 75 : 25	Ar	16	–	–
ОТ_Fe/C	Fe : $C_{гр}$ – 75 : 25	Ar	16	500	1
МС_Fe/кс	Fe – 100	кс	52	–	–
ОТ_Fe/кс	Fe – 100	кс	52	500	1.5
МС_Fe/Cr/C	Fe : Cr : $C_{гр}$ – 68 : 7 : 25	Ar	16	–	–
WC	WC – 100	–	–	–	–
МА_WC	WC – 100	Ar	18	–	–
МА_WC/пэ	WC – 100	пэ	40	–	–
МС_W/C	W : $C_{гр}$ – 50 : 50	Ar	18	–	–
ОТ_W/C	W : $C_{гр}$ – 50 : 50	Ar	18	1000	2
МС_2W/C	W : $C_{гр}$ – 67 : 33	Ar	18	–	–
ОТ_2W/C	W : $C_{гр}$ – 67 : 33	Ar	18	1000	2
ОТ_W/Fe-1	W : Fe – 85 : 15	пэ	6	800	0.5
ОТ_W/Fe-2	W : Fe – 73 : 27	пэ	6	800	0.5
ОТ_W/Fe-3	W : Fe – 63 : 37	пэ	6	800	0.5
ОТ_W/Fe-4	W : Fe – 50 : 50	пэ	6	800	0.5
ОТ_W/Fe-5	W : Fe – 41 : 59	пэ	6	800	0.5

Обозначения: МС – механосплавление/механосинтез без проведения дополнительного отжига частиц; ОТ – дополнительный отжиг полученных частиц; МА – образцы после механоактивации, $C_{гр}$ – графит, кс – *орто*-ксилол, пэ – петролейный эфир; T – температура отжига, $\tau_о$ – время отжига, $\tau_{МС/МА}$ – время МС/МА.

Альтернативным методом модификации и легирования карбидных фаз являются методы механохимической активации (МА) и механосплавления/механосинтеза (МС), позволяющие менять структуру сплава, размер и форму структурных составляющих, а также синтезировать различные карбиды [21–23]. Имеются примеры успешного синтеза электрокатализаторов с помощью этих методов [24, 25].

Как было показано в наших предыдущих работах [26, 27] компактирование механосинтезированных карбидных порошков позволяет получить материалы с высокой электрокаталитической активностью в РВВ. Однако, компактирование требует повышенных температур и давления, которые влияют на структурно-фазовое состояние частиц.

В данной работе мы исследовали электрокаталитическую активность порошковых материалов на основе карбидов железа и вольфрама непосредственно после механоактивации/механосплавления, а также после температурных обработок. Использование матрицы проводящего полимера дало возможность получить композиты с наполнением карбидными частицами и избежать воздействия повышенных температур и давления, неизбежных при компактировании карбидов. Цель работы заключалась в изучении влияния фазового состава карбидов на электрокаталитическую активность в РВВ.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Синтез карбидных частиц

Механохимический синтез и обработку карбидных частиц осуществляли в шаровой планетарной мельнице Fritsch P7. Сосуды (45 $см^3$) и шары (16 штук, диаметр 12 мм) были изготовлены из упрочненной стали ШХ15, содержащей 1.5 мас. % хрома и 1.0 мас. % углерода. В барабан мельницы загружали 10 г порошка исходных веществ, остальной объем сосуда заполняли либо аргоном, либо жидким углеводородом (орто-ксилол марки “ч.”, петролейный эфир марки “ч.д.а.”).

В качестве исходных порошков были использованы порошки графита марки “ЭУН”, карбонильного железа марки “ОСЧ-13-2”, хрома марки “Х99”, вольфрама марки “ПВТ” и карбида вольфрама марки “WC-50”. Время механической обработки для получения различных карбидных частиц варьировалось от 6 до 52 ч (табл. 1). При МС карбидов в *о*-ксилоле, петролейном эфире источником углерода являлась органическая среда. Термообработку полученных карбидных порошков осуществляли в трубчатой электропечи в атмосфере аргона при температуре 500, 800 и 1000°C. Температура отжига определялась термической стабильностью карбидных фаз.

Обозначения частиц, условия их получения представлены в табл. 1. Полученные образцы

можно условно разделить на три группы: 1) на основе цементита (образцы Fe/C, Fe/кс, Fe/Cr/C); 2) на основе карбидов вольфрама WC и W_2C (образцы WC, WC/пэ, W/C, 2W/C); 3) на основе биметаллических (или η-карбидов) карбидов вольфрама и железа (серия образцов W/Fe).

Получение композитов карбид-полимер

Для исследования электрокаталитических свойств карбидных частиц готовили композиты с проводящими полимерами – полианилином в виде эмеральдиновой соли и полипирролом. Полианилин был синтезирован традиционным способом, заключающимся в окислении анилина персульфатом аммония в водной среде. В случае полипиррола проводили окисление пиррола красной кровяной солью. Химическая структура полученных полимеров была подтверждена ИК-фурье-спектрами. Смеси порошков карбидных частиц и полимеров в различных объемных соотношениях тщательно смешивались в фарфоровой ступке, после чего проводили прессование (5 мин) под давлением 200 бар в пресс-форме из вспененного полиэтилена. Полученные образцы имели форму диска диаметром 1 см и толщиной ~1 мм.

Методы исследования

Исследования методом рентгеновской дифракции выполнены на дифрактометре Rigaku Mini Flex в CoK_α-излучении. Качественный и количественный рентгенофазовый анализ, провели с использованием пакетов программ PHAN% [28] и FullProf [29]. Погрешность определения количественного состава – ±3 мас. %. Размер зерна оценен исходя из диаметра областей когерентного рассеяния по формуле Вильямсона–Холла. Расчеты проведены с помощью программы Excel с использованием результатов полнопрофильной подгонки дифрактограмм в программе FullProf. Исследования микроструктуры образцов выполнены на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Thermo Fisher Scientific(FEI) Quattro S с приставкой для энергодисперсионного анализа.

Электрохимические измерения были выполнены на потенциостате Pi-50-Pro в стеклянной трехэлектродной ячейке с разделенным катодным и анодным пространством при комнатной температуре в условиях естественной аэрации. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорид-серебряный электрод, вспомогательного – платиновый. Все потенциалы приведены относительно стандартного водородного электрода, токи пересчитаны на геометрическую площадь поверхности. Нерабочую поверхность образцов вместе с токосъемником тщательно изолировали парафином. Электрохимические характеристики изучали в 0.5 М растворе H_2SO_4. Перед электрохимическими измерениями образцы выдерживали в растворе в течение 10 мин, после чего в потенциодинамическом режиме записывали кривую от стационарного потенциала до –800 мВ при скорости развертки потенциала 0.5 мВ/с. Хроноамперометрические кривые записывали в течение 8 ч при заданном катодном потенциале –800 мВ.

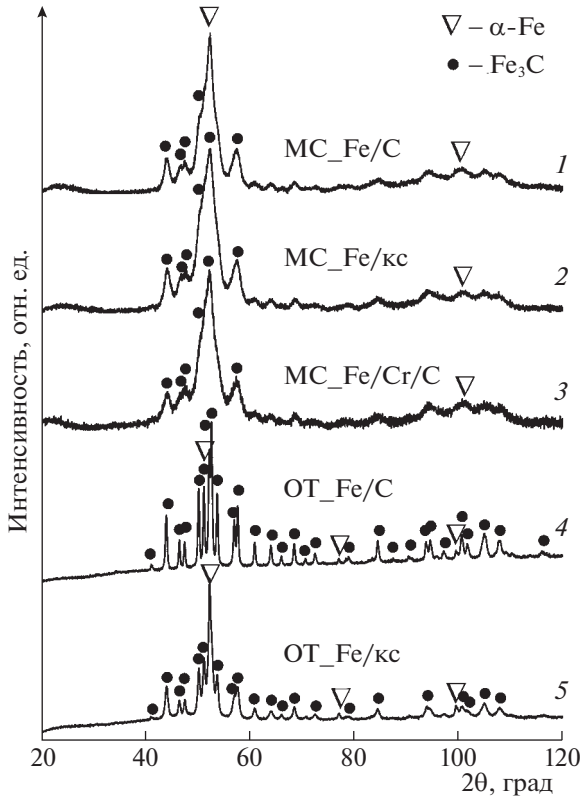


Рис. 1. Дифрактограммы порошков на основе карбидов железа: *1* – MC_Fe/C, *2* – MC_Fe/кс, *3* – MC_Fe/Cr/C, *4* – OT_Fe/C, *5* – OT_Fe/кс. Здесь и далее сокращения названий образцов расшифрованы в табл. 1. Количественный состав см. в табл. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Структурно-фазовый состав карбидных частиц

Дифрактограммы карбидных частиц на основе железа после МС и отжига представлены на рис. 1.

Дифрактограммы МС порошков, полученных разными способами, характеризуются близким качественным фазовым составом (рис. 1, кривые *1–3*) – наблюдаются сильно уширенные линии α-Fe и цементита Fe_3C. В [30] показано, что в используемых условиях уже после 1 ч измельчения ОЦК-железо переходит в нанокристаллическое состояние, а более длительная обработка приводит к формированию твердых растворов углерода

Таблица 2. Фазовый состав (мас. %) и размер зерна (нм) порошков на основе карбидов железа (см. рис. 1, кривые *4* и *5*)

Образец	α-Fe		Fe_3C	
	Доля фазы	Размер зерна	Доля фазы	Размер зерна
OT_Fe/C	4	–	96	60
OT_Fe/кс	13	41	87	26

в α-Fe, нестехиометрических фаз внедрения Fe-C, нанокристаллических карбидных фаз, количество которых увеличивается с увеличением времени обработки. Процесс карбидообразования в органических жидкостях идет медленнее, чем при МС с графитом, поэтому длительность обработки больше (см. табл. 1).

После отжига в фазовом составе образцов преобладает Fe_3C. В образце OT_Fe/кс доля α-Fe в три раза больше (рис. 1, кривые *4* и *5*, табл. 2). Также следует отметить, что в этом образце линии карбида остаются достаточно широкими, что свидетельствует о сохранении нанокристаллического состояния – размер зерна порядка 30 нм.

На рис. 2а представлены дифрактограммы порошков исходного карбида вольфрама (кривая *1*), а также после его механоактивации в аргоне (кривая *2*) и петролейном эфире (кривая *3*).

После МА наблюдается уширение линий, свидетельствующее о формировании нанокристаллического состояния – размер зерна для образца MA_WC составляет 5 нм, для образца MA_WC/пэ – 19 нм. Еще одной особенностью является наличие гало в области углов 30–60 градусов, что связано с появлением наноструктурных и разупорядоченных соединений железа в обрабатываемой системе. В условиях, когда механообработка твердых частиц карбида вольфрама проводится с использованием стальных шаров и контейнеров, происходит намол железа, и чем больше время обработки, тем больше намол. Гало гораздо более выражено на дифрактограмме образца MA_WC/пэ, поскольку время обработки в этом случае больше. Железо натирается на поверхность частиц карбида вольфрама, частично может сформировать высокодисперсные карбидные фазы в условиях механоактивации.

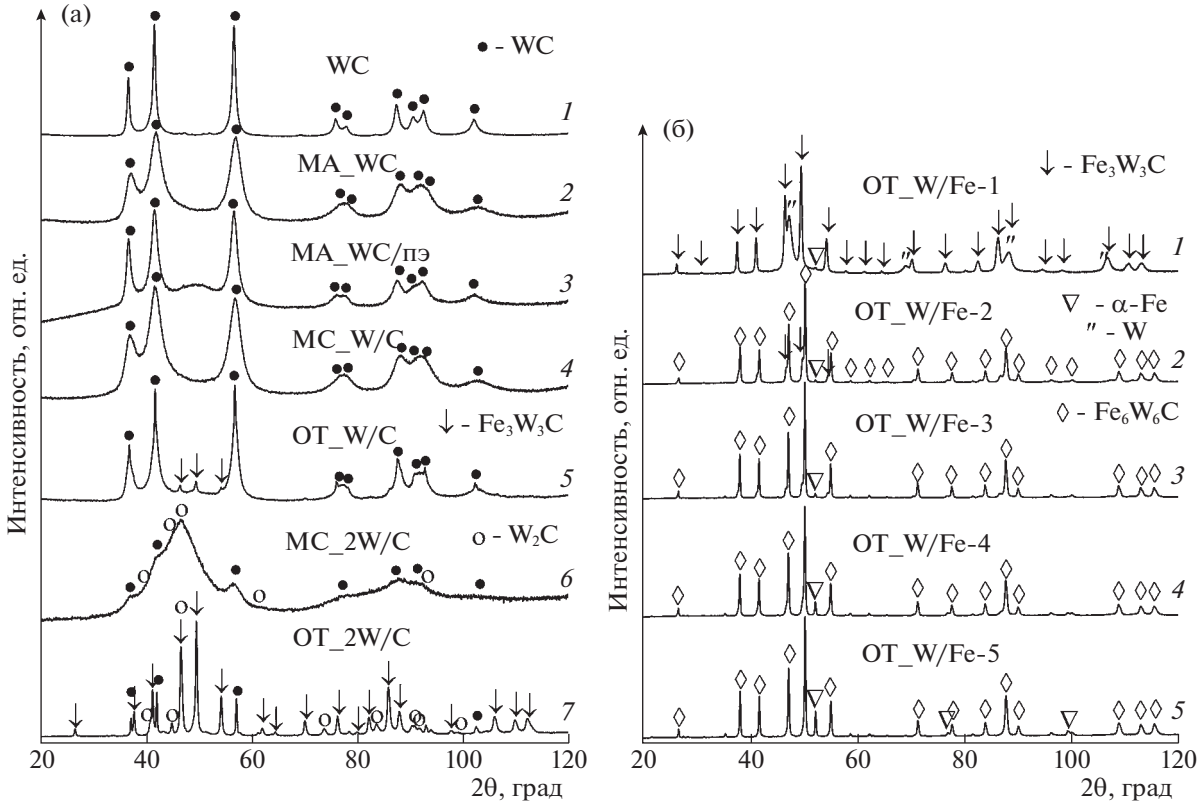


Рис. 2. Дифрактограммы порошков на основе (а) карбидов вольфрама: *1* – WC, *2* – MA_WC, *3* – MA_WC/пэ, *4* – MC_W/C, *5* – OT_W/C, *6* – MC_2W/C, *7* – OT_2W/C; (б) биметаллических карбидов W-Fe-C: *1* – OT_W/Fe-1, *2* – OT_W/Fe-2, *3* – OT_W/Fe-3, *4* – OT_W/Fe-4, *5* – OT_W/Fe-5. Количественный состав см. в табл. 3.

Таблица 3. Фазовый состав (мас. %) и размер зерна (нм) порошков на основе карбидов вольфрама (см. рис. 2 а,б)

Образец	W	α-Fe	WC		W_2C	Fe_3W_3C		Fe_6W_6C		$Fe_3W_3C + Fe_6W_6C$
	I	I	I	II	I	I	II	I	II	I
OT_W/C	–	–	89	25	–	11	–	–	–	11
OT_2W/C	–	–	8	–	11	81	–	–	–	81
OT_W/Fe-1	25	4	–	–	–	71	31	–	–	71
OT_W/Fe-2	–	1	–	–	–	26	100	73	70	99
OT_W/Fe-3	–	2	–	–	–	14	–	84	81	98
OT_W/Fe-4	–	8	–	–	–	11	–	81	~140	92
OT_W/Fe-5	–	12	–	–	–	4	–	84	~140	88

Обозначения: I – доля фазы, II – размер зерна.

Дифрактограммы *4*, *6* на рис. 2а характеризуют порошки, полученные механосплавлением вольфрама с графитом. Количество элементов было выбрано в соответствии со стехиометрией WC (кривая *4*) и W_2C (кривая *6*). Если в первом случае WC сформировался и дифрактограмма этого образца практически не отличается от образца MA_WC (кривая *2*), то во втором случае дифрактограмма представляет собой набор перекрывающихся и сильно уширенных линий от фаз WC, W_2C и гало от железосодержащих карбидов.

После отжига в фазовом составе образца OT_W/C содержится почти 90 мас. % WC, остальное – биметаллический карбид Fe_3W_3C (табл. 3). Линии на дифрактограмме остаются достаточно широкими, что свидетельствует о сохранении нанокристаллического состояния – размер зерна фазы WC равен 25 нм. Размер зерна Fe_3W_3C оценить не удалось из-за малой доли фазы.

В образце OT_2W/C сформировалось всего 11 мас. % W_2C и в фазовом составе преобладает биметаллический карбид Fe_3W_3C. По-видимому, в условиях недостаточного количества графита в первую очередь формируются сплавы вольфрама с намолотым железом, на основе которых потом формируются биметаллические карбиды. Исходя из результатов количественного фазового анализа в образце OT_W/C появилось 3 мас. % Fe, а в образце OT_2W/C – 19 мас. %. Более значительный намол железа в образце OT_2W/C, несмотря на одинаковое время механообработки, может быть связан с меньшим количеством графита, который играет роль графитовой смазки, предотвращающей трение и износ стальных стенок сосудов и шаров.

Таким образом, во всех полученных образцах на основе карбида вольфрама присутствует железо в разных формах и количествах – после МА и МС в виде железа или разупорядоченных карбидных фаз, после дополнительного отжига – преимущественно в виде карбида Fe_3W_3C.

Чтобы выяснить роль биметаллических карбидов в электрокаталитических процессах, был проведен МС вольфрама с железом в петролейном эфире. Условия получения образцов представлены в табл. 1, дифрактограммы – на рис. 2б, фазовый состав – в табл. 3. Закладываемое количество железа – 5–30 мас. % (15–59 ат. %), однако с учетом намола содержание железа в порошках увеличилось и составило 20–34 мас. %. В фазовом составе образцов преобладают карбиды Fe_3W_3C и Fe_6W_6C. С увеличением количества Fe в механосплавляемой смеси формируется больше Fe_6W_6C. При 20 мас. % Fe (образец OT_W/Fe-1) остается в избытке вольфрам, при 30–34 мас. % – железо (образцы OT_W/Fe-4 и OT_W/Fe-5). Образцы OT_W/Fe-2 и OT_W/Fe-3 (24 и 26 мас. % Fe) содержат практически 100% карбидов.

Электрохимические свойства композитов карбид-полимер

При изготовлении композитов на основе цементита и карбида вольфрама с 40 об. % карбидной фазы провели испытания с двумя проводящими матрицами, на основе полианилина и полипиррола (рис. 3). В случае полипиррола (кривые *3* и *4*) скорость выделения водорода оказалась на 1–2 порядка ниже, чем для аналогичных частиц в матрице полианилина (кривые *1* и *2*). Это можно объяснить блокировкой полипироллом активных центров на поверхности карбидных частиц, возможно, вследствие его высокой адгезии к поверхности частиц. В случае полианилина наблюдались достаточно высокие катодные токи для композитов с Fe_3C и WC. По этой причине все дальнейшие измерения выполнены для композитов с полианилином в качестве проводящей полимерной матрицы.

На рис. 4а приведены вольтамперные кривые для композитов с разным объемным процентом карбидных частиц (MC_Fe/C), на рис. 4б – зависимость плотности тока от времени при потенци-

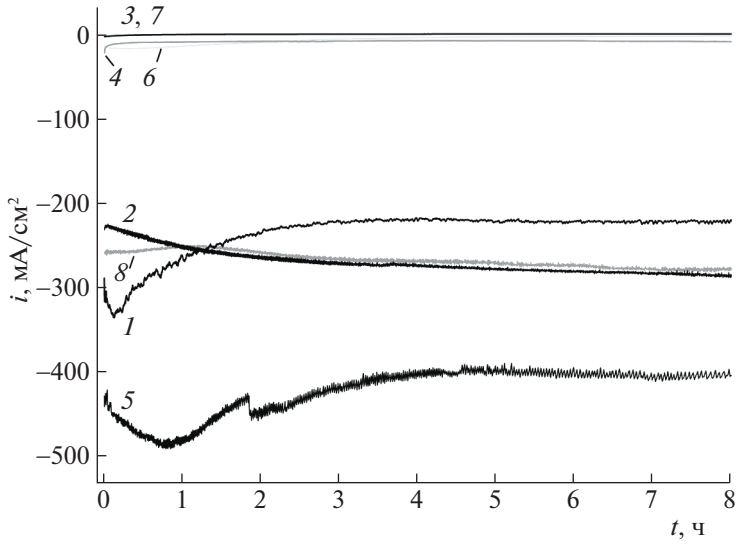


Рис. 3. Зависимости плотности тока от времени выдержки при потенциале -800 мВ для композитов на основе полианилина (*1*, *2*, *5*–*8*) и полипиррола (*3*, *4*) с 40 об. % частиц: *1*, *3* – MC_Fe/кс; *2*, *4* – *WC*; *5* – MC_Fe/C; *6* – OT_Fe/C; *7* – OT_Fe/кс; *8* – MC_Fe/Cr/C.

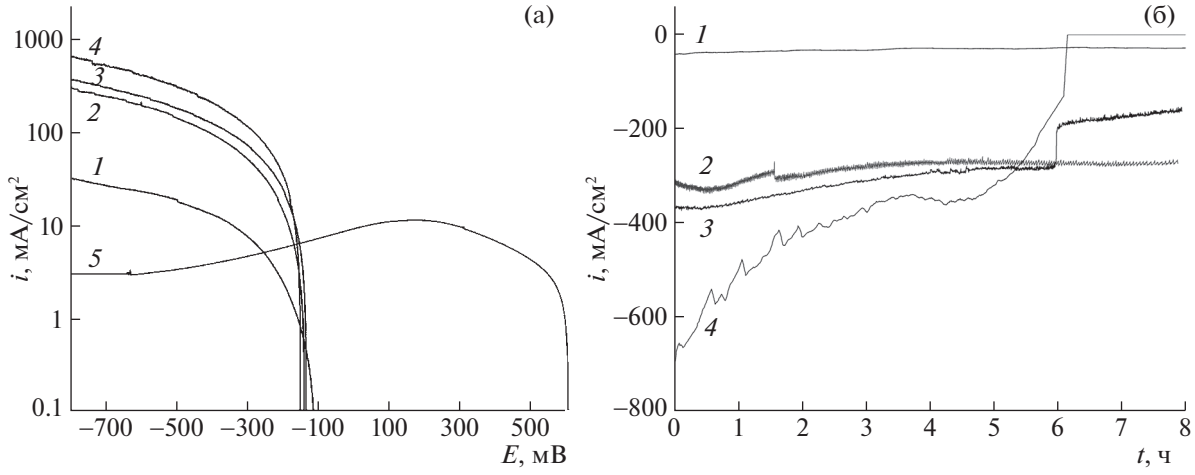


Рис. 4. Вольтамперные кривые (а) и зависимость катодного тока от времени выдержки при потенциале –800 мВ (б) для композитов MC_Fe/C с полианилином с разным объемным содержанием карбидных частиц: *1*, *2*, *3*, *4* – 20, 40, 60 и 80% соответственно; *5* – вольтамперная кривая исходного полианилина.

але –800 мВ, характеризующая стабильность композита при протекании РВВ. Хорошо видно, что электрохимическая активность полимерной матрицы без добавок карбидных частиц низка. Небольшой пик на вольтамперной кривой связан с восстановлением эмеральдиновой соли полианилина до лейкоэмеральдина. Заметного выделения водорода на поверхности полианилина не наблюдалось. Добавление 20 об. % карбидных частиц значительно увеличивает катодные токи, а при 40 об. % наблюдается их скачкообразное увеличение. Наиболее высокими значениями каталитической активности обладают композиты с долей карбидных частиц 60 и 80 об. %. Однако при длительной выдержке в условиях РВВ они разрушаются под действием выделяющегося водорода, что ведет к снижению катодных токов. Оптимальные характеристики – достаточно высокую активность и стабильность, имеет композит с 40 об. % карбидной фазы. Все дальнейшие исследования выполнены на композитах с наполнением карбидными частицами 40 об. %.

Типичное изображение композитов в исходном состоянии и после продолжительного выделения водорода приведено на рис. 5. Там же для сравнения приведено электронно-микроскопи-

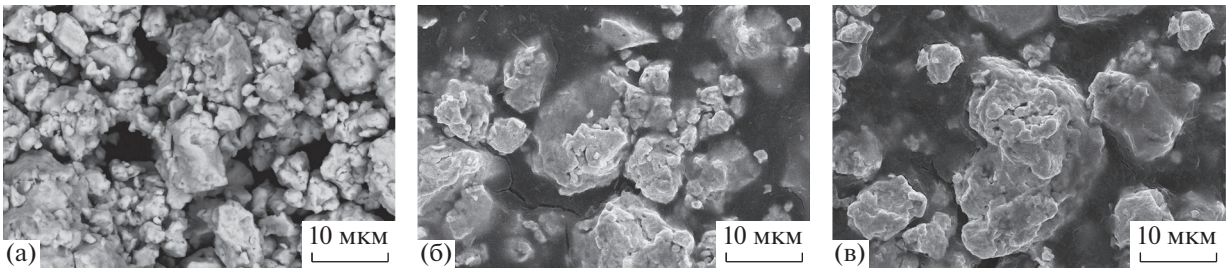


Рис. 5. СЭМ-изображения частиц порошка OT_W/Fe-1 (а); композита с полианилином на его основе в исходном состоянии (б) и после восьмичасовой выдержки в условиях интенсивного выделения водорода (в).

ческое изображение частиц порошка, из которого был изготовлен композит (рис. 5а). Наблюдаются как отдельные камневидные частицы размером порядка 1 мкм, так и крупные агломераты в несколько десятков микрометров. При этом размер зерна карбидных фаз в частицах составляет около 30 нм (см. табл. 3). Размеры частиц близки для всех полученных образцов. На изображениях композитов эти частицы хорошо видны на фоне темной полимерной матрицы. Форма и размеры частиц не изменяются после продолжительного выделения водорода, частицы не выкрашиваются.

Влияние структурно-фазового состояния карбидных частиц на электрокаталитическую активность в РВВ

Зависимости катодного тока от времени выдержки при потенциале -800 мВ для частиц на основе Fe_3C приведены на рис. 3.

Наилучшими характеристиками обладает композит MC_Fe/C (кривая *5*) с частицами, полученными МС железа с графитом в среде аргона. Скорость РВВ на композите с отожженными частицами OT_Fe/C значительно уменьшается (кривая *6*). Аналогичное понижение каталитической активности наблюдалось и для OT_Fe/кс (кривые *1* и *7*). Существенное снижение каталитической активности после отжига может быть связано как с переходом материала в более стабильное состояние (уменьшение количества дефектов – снятие внутренних напряжений, рост зерна и т.п.), так и с образованием на поверхности частиц менее каталитически активных фаз – углерода, α-Fe, которые приводят к экранированию активных центров. Так, в образце MC_Fe/кс, полученном в *о*-ксилоле, количество α-Fe в 3 раза больше (табл. 2), чем в более активном образце MC_Fe/C. Добавка хрома (образец MC_Fe/Cr/C) также снизила активность цементита (образец MC_Fe/C, кривая *8*).

Зависимости плотности тока от времени при –800 мВ для группы образцов на основе карбида вольфрама приведены на рис. 6а. Для удобства на диаграмме (рис. 6б) приведены катодные токи после 8 ч выдержки образцов при –800 мВ. Изменения в свойствах наиболее вероятно связаны с намолом железа (материал сосудов и шаров планетарной мельницы) и намазывания его на поверхность частиц карбида вольфрама. Этим можно объяснить заметное падение активности композитов MA_WC и MA_WC/пэ по сравнению с порошком WC, не подвергавшемуся обработке.

Образцы MC_W/C и MC_2W/C, полученные механосплавлением вольфрама и графита, судя по рентгеноструктурному анализу, находятся в нанокристаллическом состоянии, и по аналогии с образцами MC_Fe/C должны были продемонстрировать повышенную активность. Однако, присутствие железа сказалось негативно, причем чем больше в системе намол железа (образец MC_2W/C), тем меньше активность. Отжиг порошков привел к увеличению скорости РВВ в два раза. Для образца OT_W/C она такая же, как и для MC_Fe/C. Высокая активность карбидных частиц OT_W/C по сравнению с исходным WC может быть связана как с малым размером зерна в этом образце, так и с формированием в процессе отжига карбида Fe_3W_3C. Для исследования активности биметаллических карбидов в РВВ методом МС с последующим отжигом была получена серия образцов OT_W/Fe (табл. 1). Полученные результаты (см. рис. 7, диаграмму на рис. 6б) свидетельствуют, что карбиды Fe_3W_3C, Fe_6W_6C (образцы OT_W/Fe-2, OT_W/Fe-3) обладают меньшей каталитической активностью по сравнению с образцами MC_Fe/C и OT_W/C, однако их активность близка к активности исходного крупнокристаллического карбида вольфрама (образец WC). Наименьшую активность показывают композиты, в составе частиц которых помимо биметаллических карбидов присутствуют металлические фазы.

В большинстве случаев токи возрастают и стабилизируются с увеличением времени выдержки в условиях РВВ (см. рис. 6а). Энергодисперсионный анализ частиц в композитах до и после РВВ

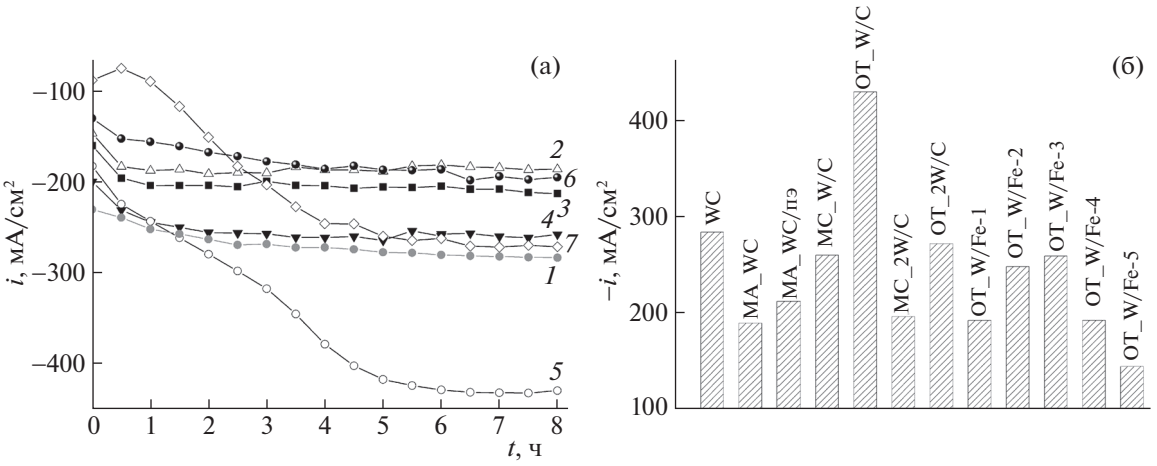


Рис. 6. Зависимости плотности тока от времени выдержки при потенциале −800 мВ для композитов с частицами на основе карбида вольфрама (а): *1*, *2*, *3*, *4*, *5*, *6* и *7* – WC, MA_WC, MA_WC/пэ, MC_W/C, OT_W/C, MC_2W/C, OT_2W/C соответственно; значения катодных токов после 8 ч выдержки при −800 мВ(б).

показал уменьшение содержания азота в 2 раза. Это свидетельствует об удалении с поверхности карбидных частиц полимера, что повышает скорость реакции. При этом соотношение железа и вольфрама в карбидных частицах практически не меняется, что свидетельствует о высокой стабильности карбидных частиц в условиях РВВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые исследована электрокаталитическая активность в реакции выделения водорода из сернокислого электролита ряда механоактивированных/механосплавленных карбидных фаз железа и вольфрама, а также биметаллических карбидов Fe_3W_3C и Fe_6W_6C. Прессованием карбидных частиц (40 об. %) с полианилином (60 об. %) получены стабильные в условиях выделения водорода карбид-полимерные композиты без использования повышенных температур и высоких давлений, что позволило сохранить структурно-фазовое состояние механосинтезированных карбидных частиц и изучить его влияние на протекание реакции.

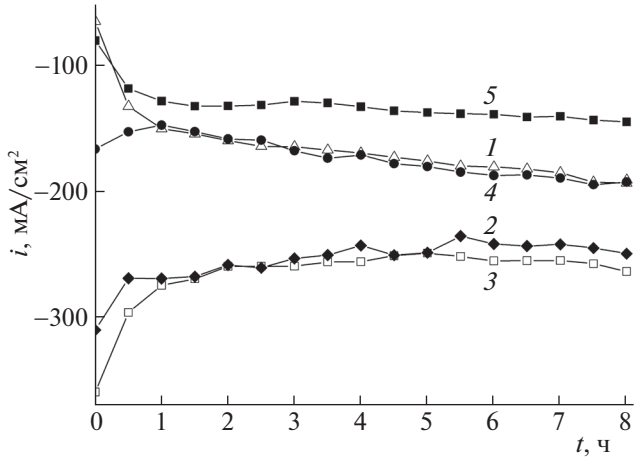


Рис. 7. Зависимость плотности тока от времени выдержки при потенциале −800 мВ для композитов с частицами на основе биметаллических карбидов: *1*, *2*, *3*, *4* и *5* – OT_W/Fe-1, OT_W/Fe-2, OT_W/Fe-3, OT_W/Fe-4 и OT_W/Fe-5 соответственно.

Показано, что наибольшей электрокаталитической активностью в реакции выделения водорода характеризуются нанокристаллические частицы Fe_3C и WC. Появление металлических фаз в карбидных частицах, например, α-Fe при отжиге, намола железа при механоактивации карбида вольфрама, непрореагировавших при механосплавлении металлических фаз, отрицательно сказывается на электрокаталитической активности частиц. Переход железа с поверхности МА и МС частиц карбида вольфрама после отжига в фазы биметаллических карбидов приводит к значительному повышению активности. Активность фаз биметаллических карбидов в реакции выделения водорода является сопоставимой с активностью крупнокристаллического карбида вольфрама, но уступает нанокристаллическим частицам Fe_3C и WC.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственный регистрационный номер 121030100003-7).

Авторы выражают благодарность с.н.с. А.И. Чукавину (УдмФИЦ УрО РАН) за проведение исследований методом сканирующей электронной микроскопии.

Исследование выполнено с использованием оборудования центра коллективного пользования “Центра физических и физико-химических методов анализа и изучения свойств и поверхностных характеристик наноструктур, материалов и изделий” УдмФИЦ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Safizadeh F., Ghali E., Houlach G.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. V. 40. P. 256 https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.10.109
2. *Du Y., Zang M., Wang Z. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 8602. https://doi.org/10.1039/C9TA00557A
3. *Zhou M., Sun Q., Shen Y. et al.* // Electochimica Acta. 2019. V. 306. P. 651. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.160
4. *Bentley C.L., Andronescu C., Smialkowski M. et al.* // Angewandte Chemie Int. Ed. 2018. V. 57. P. 4093. https://doi.org/10.1002/anie.201712679
5. *Seo B., Jung G.Y., Kim J.H. et al.* // Nanoscale. 2018. V. 10. P. 3839. https://doi.org/10.1039/C7NR08161H
6. *Nguyen Q.T., Nguyen P.D., Nguyen D.N. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. P. 8659. https://doi.org/10.1021/acsami.7b18675
7. *De Silva U., Masud J., Zhang N. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. P. 7608. https://doi.org/10.1039/C8TA01760C
8. *Tang S., Zhang Z., Xiang J. et al.* // Front. Chem. 2022. V. 10. P. 1073175. https://doi.org/10.3389/fchem.2022.1073175
9. *Chen Y.-Y., Zhang Y., Jiang W.-J. et al.* // ACS Nano. 2016. V. 10. P. 8851. https://doi.org/10.1021/acsnano.6b04725
10. *Yang C.C., Zai S.F., Zhou Y.T. et al.* // Adv. Funct. Mater. 2019. V. 29. P. 1901949. https://doi.org/10.1002/adfm.201901949
11. *Tang Y., Lan K., Li F., Jiang P. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. P. 9328. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.115
12. *Liu Y.-R., Hu W.-H., Li X. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2016. V. 384. P. 51. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.05.007
13. *Dong T., Zhang X., Cao Y. et al.* // Inorg. Chem. Front. 2019. V. 6. P. 1073. https://doi.org/10.1039/C8QI01335G
14. *Wang X.-L., Tang Y.-J., Huang W. et al.* // ChemSusChem. 2017. V. 10. P. 2402. https://doi.org/10.1002/cssc.201700276
15. *Su J., Zhou J., Wang L. et al.* // Sci. Bull. 2017. V. 62. P. 633. https://doi.org/10.1016/j.scib.2016.12.011
16. *Ma Y., Guan G., Hao X. et al.* // Renew. Sust. Energ. Rev. 2017. V. 75. P. 1101. https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.092
17. *Ko Y.-J., Cho J.-M., Kim I. et al.* // Appl. Catal. B. Environmental. 2017. V. 203. P. 684. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.10.085
18. *Ma Y.-Y., Lang Z.-L., Yan L.-K. et al.* // Energy Environ. Sci. 2018. V. 11. P. 2114. https://doi.org/10.1039/C8EE01129J
19. *Song C., Wu S., Shen X. et al.* // J. Colloid Interf. Sci. 2018. V. 524. P. 93. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.04.026
20. *Li S., Ren P., Yang C. et al.* // Sci. Bull. 2018. V. 63. P. 1358. https://doi.org/10.1016/j.scib.2018.09.016
21. *Болдырев В.В.* // Успехи химии. 2006. Т. 73. № 3. С. 203. (*Boldyrev V.V.* // Russian Chemical Reviews. 2006. V. 75. № 3. P. 177). https://doi.org/10.1070/rc2006v075n03abeh001205
22. *Syugaev A.V., Lyalina N.V., Lomayeva S.F. et al.* // J. Solid State Electrochem. 2015. V. 19. P. 2933. https://doi.org/10.1007/s10008-015-2903-y
23. *Syugaev A.V., Lyalina N.V., Lomayeva S.F. et al.* // J. Solid State Electrochem. 2016. V. 20. P. 775. https://doi.org/10.1007/s10008-015-3108-0
24. *Wu Z., Fang B., Bonakdarpoun A. et al.* // Appl. Catal. B: Environ. 2012. V. 125. P. 59. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.013
25. *Ambrosi A., Chia X., Sofer Z. et al.* // Electrochem. Commun. 2015. V. 54. P. 36. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2015.02.017
26. *Сюгаев А.В., Лялина Н.В., Ломаева С.Ф. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. С. 429 (*Syuagev A.V., Lyalina N.V., Lomayeva S.F. et al.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2012. V. 48. P. 515). https://doi.org/10.1134/S2070205112050127
27. *Сюгаев А.В., Ломаева С.Ф., Решетников С.М.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. С. 74 (*Syuagev A.V., Lomayeva S.F., Reshetnikov S.M.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2010. V. 46. P. 82). https://doi.org/10.1134/S2070205110010120
28. *Shelekhov E.V., Sviridova T.A.* // Met. Sci. Heat Treat. 2000. V. 42. P. 309. https://doi.org/10.1007/BF02471306
29. https://www.ill.eu/sites/fullprof/
30. *Ломаева С.Ф.* // ФММ. 2007. Т. 104. С. 403 (*Lomayeva S.F.* // Phys. Met. Metallogr. 2007. V. 104. P. 388). https://doi.org/10.1134/S0031918X07100092