

Научная статья
УДК 544.654.076.324.2+66.097+544.653
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.060

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАРБИДОВ ХРОМА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ БЕСТОКОВОГО ПЕРЕНОСА НА УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНАХ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ

Даниил Сергеевич Слесарев¹, Владимир Сергеевич Долматов²

¹Апатитский филиал Мурманского арктического университета, Апатиты, Россия

²Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

¹daneelser@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0009-8076-0571>

²v.dolmatov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5545-6481>

Аннотация

Изучена кинетика реакции электрокаталитического разложения пероксида водорода H_2O_2 на композиционных материалах «карбид хрома — углеродное волокно» (Cr_3C_2/C и Cr_7C_3/C), полученных методом бестокового переноса в среде расплавленных солей. Рассчитаны энергии активации этой реакции, протекающей на композитах Cr_3C_2/C и Cr_7C_3/C . Проведено сравнение полученных данных с результатами исследований других каталитических систем.

Ключевые слова:

бестоковый перенос, покрытие карбида хрома, углеродное волокно, кинетика реакции, разложение пероксида водорода, электрокатализ

Для цитирования:

Слесарев Д. С., Долматов В. С. Исследование электрокаталитических свойств карбидов хрома, синтезированных методом бестокового переноса на углеродных волокнах в расплавленных солях // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 361–365. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.060.

Original article

STUDY OF ELECTROCATALYTIC PROPERTIES OF CHROME CARBIDES SYNTHESIS BY CURRENTLESS TRANSPORT METHOD ON CARBON FIBERS IN MOLTEN SALTS

Daniil. S. Slesarev¹, Vladimir S. Dolmatov²

¹Apatity Branch of Murmansk Arctic University, Apatity, Russia

²I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of RAS, Apatity, Russia

¹daneelser@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0009-8076-0571>

²v.dolmatov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5545-6481>

Abstract

The kinetics of the reaction of electrocatalytic decomposition of hydrogen peroxide H_2O_2 on composite materials "chromium carbide — carbon fiber" (Cr_3C_2/C and Cr_7C_3/C) obtained by currentless transfer in a molten salt medium has been studied. The activation energies of this reaction occurring on Cr_3C_2/C and Cr_7C_3/C composites were calculated. The obtained data were compared with the results of studies of other catalytic systems.

Keywords:

currentless transfer, chromium carbide coating, carbon fiber, reaction kinetics, decomposition of hydrogen peroxide, electro catalysis

For citation:

Slesarev D. S., Dolmatov V. S. Study of electrocatalytic properties of chrome carbides synthesis by currentless transport method on carbon fibers in molten salts // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 361–365. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.060.

Введение

Карбиды тугоплавких металлов, имеющие высокие температуры плавления и которым присуща жаропрочность и высокая микротвёрдость, широко применяются в качестве защитных покрытий для улучшения эксплуатационных характеристик узлов и деталей различных агрегатов [1–2]. Карбиды

тугоплавких металлов обладают также каталитическими и электрокаталитическими свойствами [3]. Нанесение карбидов тугоплавких металлов на подложки с более развитой поверхностью, например на углеродные волокна, может повысить эффективность таких каталитических систем.

Использование электрокатализа имеет ряд преимуществ, в том числе способность проведения разнообразных реакций при различных условиях — от восстановительных до сильно окислительных. Возможность точной регулировки потенциала позволяет управлять ходом реакции. От обычного катализа электрокаталитические реакции отличаются тем, что продукты не содержат реагентов в форме оксидов, гидроксидов или солей. В электрохимических процессах в качестве восстановителя или окислителя выступает электрон, поэтому образуются продукты высокой чистоты [4]. Окислительные реакции являются одними из наиболее используемых в промышленности, но продукты данных реакций зачастую опасны для человека и природы.

Ранее уже были синтезированы карбид ниобия NbC, полукарбид молибдена Mo₂C и карбид тантала TaC на углеродных волокнах методом бестокового переноса в расплавленных солях и изучены их электрокаталитические свойства в реакции разложения пероксида водорода [5–8]. Карбиды хрома ещё не исследовались в электрокаталитической реакции разложения пероксида водорода в качестве электродного материала.

Поэтому целью данной работы было изучение кинетики реакции электрокаталитического разложения пероксида водорода на углеродных волокнах с покрытиями карбидов хрома Cr₃C₂ и Cr₇C₃ и сравнение их электрокаталитической активности с композиционными материалами Mo₂C/C, TaC/C и NbC/C, а также с медью и платиной.

Эксперимент

Для исследования кинетики реакции электрокаталитического разложения пероксида водорода использовали композиционные материалы Cr₃C₂/C и Cr₇C₃/C, синтезированные на углеродном волокне в течение 16 и 12 ч при температуре 850 и 950 °C соответственно методом бестокового переноса в расплаве солей NaCl-KCl-CrCl₃-Cr [9].

Для определения скорости электрокаталитического разложения пероксида водорода применялся метод, основанный на измерении объёма выделяющегося газа — кислорода. Измерение объёма выделившегося газа производилось в единицу времени.

В качестве катода использовалось исходное углеродное волокно марки Карбопон-В-22, в качестве анода служил электрод из углеродного волокна с покрытиями карбидов хрома Cr₃C₂/C и Cr₇C₃/C.

В стакан опускались вверх дном мерные цилиндры ёмкостью 25 мл, заполненные пероксидом водорода. В цилиндры были введены электроды с использованием резиновых пробок таким образом, чтобы во время погружения в цилиндры не попадал воздух и в то же время через резиновые пробки пероксид водорода мог сообщаться с раствором в стакане. Таким образом, два цилиндра представляли собой сообщающиеся сосуды, а электрический ток мог протекать между двумя электродами. Энергию активации процесса рассчитывали, исходя из экспериментальных данных, полученных при различной температуре (30, 40 и 50 °C).

Результаты и обсуждение

Для определения порядка реакции разложения пероксида водорода были использованы два интегральных метода: метод подстановки (расчёт констант скоростей реакции по уравнениям для различных порядков реакции) и графический (построение графиков функций различных зависимостей объёма от времени и определение прямолинейной зависимости одной из них). Константу скорости реакции определяли по тангенсу угла наклона прямой в соответствующих координатах.

Кинетические зависимости электрокаталитического разложения пероксида водорода на углеродном волокне с покрытиями карбидов хрома Cr₇C₃ при температуре 30 °C в различных координатах для нулевого, первого, второго и третьего порядков реакции представлены на рис. 1. Данные зависимости позволяют определить графическим методом порядок реакции, они представлены в виде

функций: $(V_{\text{беск}} - Vt) - t$, $\ln(V_{\text{беск}} - Vt) - t$, $(V_{\text{беск}} - Vt)^{-1} - t$, $(V_{\text{беск}} - Vt)^{-2} - t$. Поскольку график зависимости $(V_{\text{беск}} - Vt) - t$ является линейным, то реакция разложения пероксида водорода на карбидах хрома имеет нулевой порядок реакции.

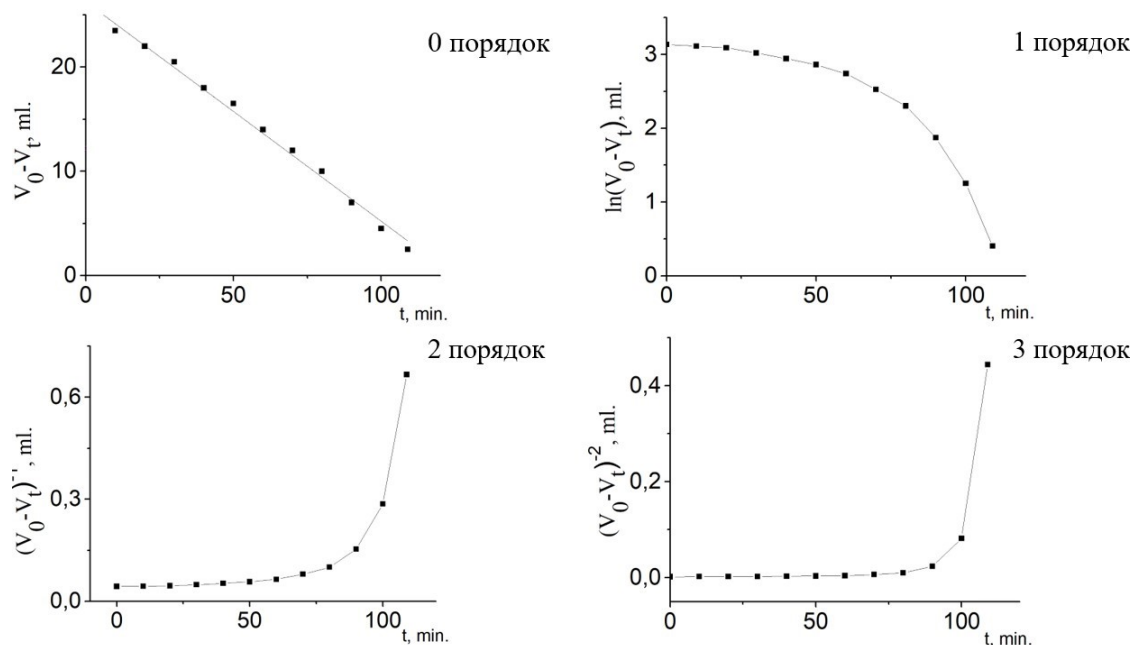


Рис. 1. Интегральный графический метод определения порядка реакции электрокаталитического разложения пероксида водорода на композиционном материале $\text{Cr}_7\text{C}_3/\text{C}$

Реакция электрокаталитического разложения пероксида водорода описывается уравнением нулевого порядка и характеризуется кинетическим уравнением $v = k$. Схожие зависимости наблюдаются при температурах 40 и 50 °C для композитов $\text{Cr}_7\text{C}_3/\text{C}$, а также при 30, 40 и 50 °C — для композитов $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{C}$. Кинетические зависимости электрокаталитического разложения пероксида водорода, полученные на электродах $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{C}$ и $\text{Cr}_7\text{C}_3/\text{C}$ при 30 °C, представлены на рис. 2.

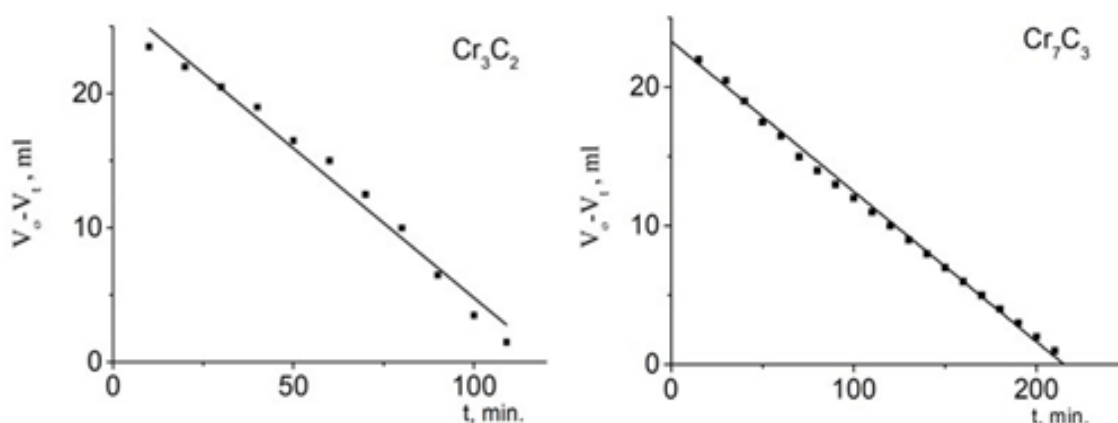


Рис. 2. Кинетические зависимости электрокаталитического разложения пероксида водорода, полученные на электродах $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{C}$ и $\text{Cr}_7\text{C}_3/\text{C}$ при температуре 30 °C

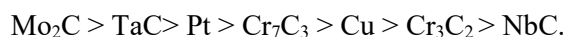
Проведено сравнение результатов исследования электрокаталитической активности покрытий карбидов хрома на углеродном волокне в реакции разложения пероксида водорода с результатами исследования электрокаталитической активности других материалов: $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$, TaC/C и NbC/C , а также таких традиционных катализаторов, как медь и платина. Скорость реакции возрастает в следующем ряду $\text{Mo}_2\text{C} < \text{TaC} < \text{Pt} < \text{Cr}_7\text{C}_3 < \text{Cu} < \text{Cr}_3\text{C}_2 < \text{NbC}$ [5–7, 10].

С использованием значений констант скорости реакции разложения пероксида водорода при различной температуре по уравнению Аррениуса были рассчитаны величины энергии активации данной реакции на $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{C}$ и $\text{Cr}_7\text{C}_3/\text{C}$ электродах, составившие 45,56 и 68,54 кДж/моль соответственно.

По полученным данным можно дать следующую кинетическую классификацию реакции разложения пероксида водорода. Реакция является мономолекулярной, так как число молекул, участвующих в элементарном акте реакции, равно 1. Скорость реакции постоянна во времени, не зависит от концентрации реагирующих веществ, а только от константы скорости. В случае большинства гетерогенных реакций, скорость диффузии реагентов к поверхности меньше скорости их химического превращения. Данная электрокаталитическая реакция по степени сложности является необратимой.

Заключение

Исследована кинетика реакции электрокаталитического разложения пероксида водорода H_2O_2 на композиционных материалах $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{C}$ и $\text{Cr}_7\text{C}_3/\text{C}$, и рассчитаны энергии активации. Проведено сравнение полученных данных с результатами предыдущих исследований других каталитических систем. Построен ряд, в котором энергия активации реакции разложения H_2O_2 уменьшается:



Список литературы

1. Stulov Y. V., Dolmatov V. S., Kuznetsov S. A. Protective ceramic coatings on the base of the refractory metals carbides // ECS Trans. 2016. Vol. 75, No. 15. P. 409–415. doi:10.1149/07515.0409ecst.
2. Кузнецов С. А., Глаголевская А. Л., Кузнецова С. В. Получение покрытий карбидов тугоплавких металлов в расплавленных солях с использованием реакций диспропорционирования // Журнал прикладной химии. 1990. Т. 63, № 9. С. 2078–2080.
3. Goti A., Cardona F. Hydrogen Peroxide in Green Oxidation Reactions: Recent Catalytic Processes // Green Chemical Reactions. NATO Science for Peace and Security Series. 2008. P. 191–212. (Series C: Environmental Security).
4. Электрохимия: Прошедшие 30 и будущие 30 лет: пер. с англ. / под ред. Г. Блума и Ф. Гутмана. М.: Химия, 1982. 368 с.
5. Miklashov D. G., Dolmatov V. S., Kuznetsov S. A. The currentless synthesis of tantalum and niobium carbide coatings on the carbon fibers and their electrocatalytic activity for the hydrogen peroxide decomposition reaction // J. Phys.: Conf. Ser. 1281. 2019. P. 012054.
6. Лунева С. О., Долматов В. С. Синтез и свойства композиционного материала « Mo_2C — углеродное волокно» // Труды Кольского научного центра РАН. 2021. Т. 12, № 2 (5). С. 159–163.
7. Dolmatov V. S., Kuznetsov S. A. Synthesis of Refractory Metal Carbides on Carbon Fibers in Molten Salts and Their Electrocatalytic Properties // J. Electrochemical Society. 2021. No. 168. P. 122501.
8. Romaniuk M. S., Dolmatov V. S., Kirillova E. V. Creation of Composite Materials “Refractory Metal Carbide — Carbon Fiber” in Molten Salts and Study Their Electrical Double Layer in Hydrogen Peroxide and Sodium Sulfate Solutions // ECS Transactions. 2022. Vol. 109, Is. 14.
9. Грязнов А. Н., Слесарев Д. С., Долматов В. С. Бестоковое получение карбидов хрома на углеродных волокнах в расплаве $\text{NaCl-KCl-CrCl}_3\text{-Cr}$ // Труды Кольского научного центра РАН. 2023. № 5. С. 29–32.
10. Synthesis of refractory metal carbides on carbon fibers in molten salts and their electrochemical and electrocatalytic properties / D. G. Miklashov [et al.] // ECS Transactions. 2020. P. 14686.

References

1. Stulov Yu. V., Dolmatov V. S., Kuznetsov S. A. Protective ceramic coatings on the base of the refractory metals carbides. ECS Transactions, 2016, Vol. 75, No. 15, pp. 409–415. doi:10.1149/07515.0409ecst.
2. Kuznetsov S. A., Glagolevskaya A. L., Kuznetsova S. V. Poluchenie pokrytij karbidov tugoplavkih metallov v rasplavlennykh solyah s ispol'zovaniem reakcij disproportcionirovaniya [Obtaining coatings of refractory metal carbides in molten salts using disproportionation reactions]. Zhurnal prikladnoj himii [Journal of Applied Chemistry], 1990, Vol. 63, No. 9, pp. 2078–2080. (In Russ.).
3. Goti A., Cardona F. Hydrogen Peroxide in Green Oxidation Reactions: Recent Catalytic Processes. Green Chemical Reactions. NATO Science for Peace and Security Series (Series C: Environmental Security), 2008, pp. 191–212.
4. Elektrohimiya: Proshedshie 30 i budushchie 30 let [Electrochemistry: The past 30 and the future 30 years]. Moscow, Himiya, 1982, 368 p.
5. Miklashov D. G., Dolmatov V. S., Kuznetsov S. A. The currentless synthesis of tantalum and niobium carbide coatings on the carbon fibers and their electrocatalytic activity for the hydrogen peroxide decomposition reaction. J. Phys.: Conf. Ser. 1281. 2019, pp. 012054.
6. Luneva S. O., Dolmatov V. S. Sintez i svoystva kompozitsionnogo materiala “Mo₂C — uglerodnoe volokno” [Synthesis and properties of the composite material “Mo₂C carbon fiber”]. Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN [Proceedings of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences], 2021, Vol. 12, No. 2 (5), pp. 159–163. (In Russ.).
7. Dolmatov V. S., Kuznetsov S. A. Synthesis of Refractory Metal Carbides on Carbon Fibers in Molten Salts and Their Electrocatalytic Properties. Journal of The Electrochemical Society, 2021, Vol. 168, pp. 122501.
8. Romaniuk M. S., Dolmatov V. S., Kirillova E. V. Creation of Composite Materials “Refractory Metal Carbide — Carbon Fiber” in Molten Salts and Study Their Electrical Double Layer in Hydrogen Peroxide and Sodium Sulfate Solutions. ECS Transactions, 2022, Vol. 109, Is. 14.
9. Gryaznov A. N., Slesarev D. S., Dolmatov V. S. Bestokovoe poluchenie karbidov hroma na uglerodnykh voloknah v rasplave NaCl-KCl-CrCl₃-Cr [Currentless production of chromium carbides on carbon fibers in a NaCl-KCl-CrCl₃-Cr melt]. Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN [Proceedings of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences], 2023, No. 5, pp. 29–32. (In Russ.).
10. Miklashov D. G., Luneva S. O., Dolmatov V. S., Kuznetsov S. A. Synthesis of refractory metal carbides on carbon fibers in molten salts and their electrochemical and electrocatalytic properties. ECS Transactions, 2020, pp. 14686.

Информация об авторах

Д. С. Слесарев — студент;

В. С. Долматов — кандидат химических наук, научный сотрудник.

Information about the authors

D. S. Slesarev — Bachelor Student;

V. S. Dolmatov — Ph.D. (Chemistry), Researcher.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.