УДК 544.642

СОВМЕСТНОЕ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ ВОЛЬФРАМА, ЗОЛОТА (ПЛАТИНЫ) И ДИОКСИДА УГЛЕРОДА ПОД ИЗБЫТОЧНЫМ ДАВЛЕНИЕМ В ИОННЫХ РАСПЛАВАХ

Адамокова М.Н., Кушхов Х.Б., Маржохова М.Х.

ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова», Нальчик, e-mail: lab126@mail.ru

В работе представлены результаты исследований по совместному электровосстановлению ионов вольфрама, золота (платины) и диоксида углерода под избыточным давлением в ионных расплавах на основе эвтектической системы NaCl-KCl-CsCl при температуре 550 °C. Исследование процессов совместного электровосстановления ионов вольфрама, золота (платины) и диоксида углерода проводили методом циклической вольтамперометрии. Источником хлоридных комплексов золота (платины) были золотохлороводородная кислота и платинохлороводородная кислота, соответственно. Исследование процессов электровосстановления ионов вольфрама, золота (платины) и диоксида углерода изучали на платиновом и стеклоуглеродном электродах. Идентификацию полученных катодных осадков проводили методами рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализа. Установлен механизм совместного электровосстановления ионов вольфрама, золота (платины) и диоксида углерода из ионных расплавов. Показана возможность получения фаз Au и W, а также Pt и Pt_2W в хлоридных расплавах и композиций W_2C-Au и W_2C, Pt_2W, C.

Ключевые слова: электровосстановление, ионы вольфрама, золота и платины, ионные расплавы, электрокатализаторы

JOINT ELECTRODEPOSITION OF TUNGSTEN, AURUM (SILVER) IONS AND CARBON DIOXIDE AT EXCESS PRESSURE IN OF AURUM AND PLATINUM IONS IN IONIC MELTS

Adamokova M.N., Kushkhov H.B., Marzhohova M.H.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik, e-mail: lab126@mail.ru

In this work results of the joint electroreduction of tungsten, aurum (platinum) ions and carbon dioxide at the excess pressure in ionic melts on basic of eutectic NaCl-KCl-CsCl system at 550 °C are presented. The investigation of tungsten, aurum (platinum) ions and carbon dioxide electroreduction processes was carried out by the method of cyclic voltammetry. Aurum-chloride acid and platinum-chloride acid were as the source of aurum and platinum ions. The investigations of tungsten, aurum (platinum) ions and carbon dioxide electroreduction were studied on platinum and glasscarbon electrodes. The identification of cathode deposits were carried out by X-Ray and X-ray fluorescence analyses. The mechanism of joint tungsten, aurum (platinum) ions and carbon dioxide electroreduction in ionic melts was established. Possibility of synthesis of phases Au and W, Pt and Pt_2W in chloride eutectic melts and compositions W_2C-Au and W_2C, Pt_2W, C were established.

Keywords: electroreduction, tungsten, aurum and platinum ions, ionic melts, electrocatalyst

К настоящему времени установлено, что карбиды вольфрама подобно благородным металлам обладают каталитической активностью в реакциях электроокисления и электровыделения водорода, что обусловлено близкими характеристиками их электронной структуры [4, 5].

Венкатараманом Р. с сотрудниками в работе [6] были исследованы четыре тройных катализатора, содержащих Pt, Ru и третий компонент, Au, Ag, Rh или W_2C. Эти третьи компоненты выбраны в качестве сокализаторов, которые помогают в окислении и адсорбции CO, изменяя электродную структуру, как это наблюдалось с Pt-Sn сплавами. При небольших скоростях поляризации Pt-Ru-W_2C катализатор показал каталитическую активность в два раза выше, чем Pt-Ru катализатор. Было найдено, что карбид вольфрама является хорошим катализатором и достаточно устойчивым к CO в фосфорно-кислотных топливных элементах, работающим на неочищенном метане с производительностью выше, чем 100 мА/см^2 при 0,5 В с использованием воздушных катодов. Катализатор Pt-Ru-W_2C также окисляет CO при более низких потенциалах, чем Pt-Ru катализатор (менее 200 мВ), что установлено проведением линейных вольтамперных исследований. Присутствие W_2C облегчает окисление CO.

Результаты экспериментальной проверки электрокаталитических свойств наноструктурных карбидов вольфрама позволяют рассматривать их как весьма перспективный катализатор для нового поколения топливных элементов и электролизеров, обладающих значительно меньшей стоимостью благодаря отказу от использования дорогостоящих благородных металлов [1].

Создание топливных элементов и электролизеров с новым электрокатализатором на основе карбидов вольфрама требует

проведения фундаментальных исследований, включающих поиск сочетания физико-химических свойств карбида вольфрама (химический, фазовый состав, удельная поверхность и др.) для достижения оптимальных электрокаталитических характеристик. С этой точки зрения представляется весьма перспективным для повышения электрокаталитической активности карбида вольфрама легирование WC или W_2C металлами платиновой группы (платина, золото).

В ранее опубликованных наших работах была показана возможность получения порошков карбидов вольфрама высокой дисперсности [2, 3]. В данной работе приведены результаты по получению композиций карбидов вольфрама с золотом (платиной).

Цель исследования: получение интерметаллических соединений вольфрама и золота (платины) из расплавов $KCl–NaCl–CsCl–AuCl_3$ ($PtCl_4$) $–Na_3WO_3F_3$, а также композиций карбидов вольфрама и золота (платины) под избыточным давлением диоксида углерода.

Материал и методы исследования

Для исследования механизма электровосстановления ионов вольфрама, золота (платины) и диоксида углерода, а также для анализа катодных продуктов использовали следующие методы:

– циклическая вольтамперометрия при различных скоростях поляризации (стационарный и нестационарный режим) (PAR 2273);

– потенциостатический и гальваностатический электролиз (PAR 2273);

– рентгенофазовый метод изучения фазового состава продуктов (ДРОН-6);

– рентгенофлуоресцентный элементный анализ (Спектроскан МАКС-GV).

Для изучения процесса электровосстановления ионов вольфрама, золота (платины) и диоксида углерода использовали высокотемпературную трехэлектродную ячейку. В качестве индикаторного электрода использовали платиновые и стеклоуглеродные игольчатые электроды. Электродом сравнения служил квазиобратимый платино-кислородный электрод. Анодом и одновременно контейнером для расплавленного электролита – стеклоуглеродный тигель.

Результаты исследования и их обсуждение

Исследование совместного электровосстановления ионов золота, вольфрама и диоксида углерода проводили на фоне эвтектического расплава KCl–NaCl–CsCl. В начале в расплаве задавали определенную концентрацию ионов золота, вольфрама, а затем создавали избыточное давление диоксида углерода над расплавом. При подаче диоксида углерода под избыточным давлением над этим расплавом происходит рост волн восстановления хлоридного комплекса золота и фтороксивольфрамат-иона (рис. 1, кривая). Повышение давления диоксида углерода приводит к линейному росту токов пиков восстановления комплексов золота и вольфрама (рис. 1, кривые 3–6). При потенциале –1,45 В относительно платино-кислородного электрода сравнения появляется новая волна восстановления, соответствующая электровосстановлению диоксида углерода.

Данные результатов рентгенофазового анализа продуктов катодного цикла при потенциале – 1,3 В показывают наличие фаз: W_2C, Au (рис. 2). Таким образом, электролизом расплава $KCl–NaCl–CsCl–Na_3WO_3F_3–AuCl_3–CO_2$ возможно получение смеси фаз W_2C и металлического Au.

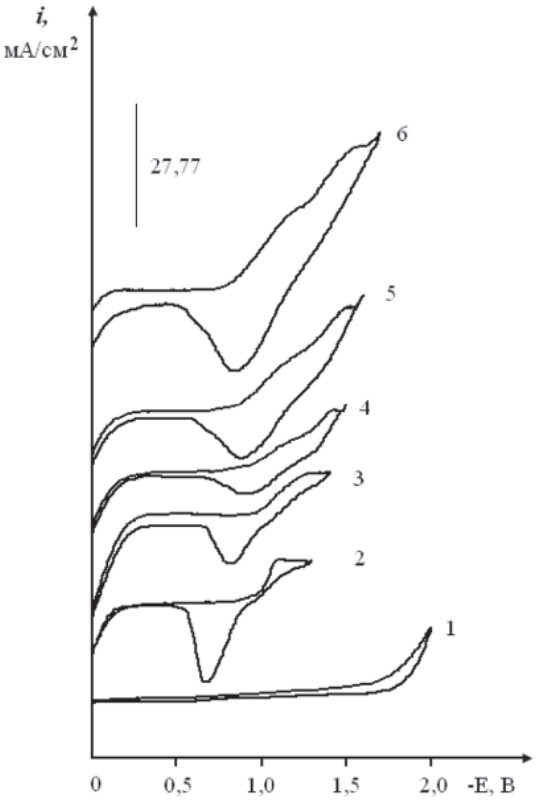

Рис. 1. Вольтамперограммы расплаваKCl-NaCl-CsCl-$Na_3WO_3F_3$-$AuCl_3$-CO_2: кривая 1 – фоновая кривая эвтектического расплава KCl-NaCl-CsCl; кривые 2–6 – C ($Na_3WO_3F_3$) = = $2,0·10^{-4}$ моль/см³C($AuCl_3$) = $2,0·10^{-4}$ моль/см³; кривая 3 – P(CO_2) = 2 атм., кривая 4 – P(CO_2) = 4 атм., кривая 5 – P(CO_2) = 8 атм., кривая 6 – P(CO_2) = 12 атм. Катод – стеклоуглерод, температура 550 °С. Скорость поляризации 0,1 В/с

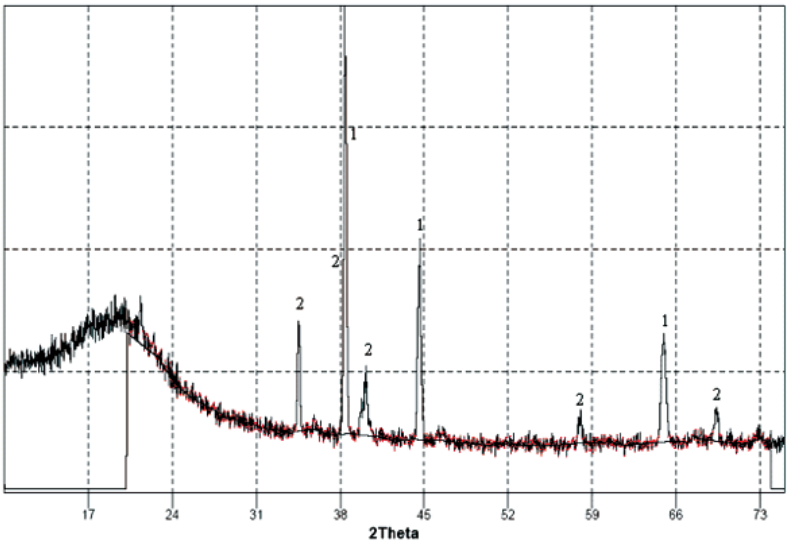

Рис. 2. Рентгенограмма катодных осадков, полученных электролизом расплава $KCl–NaCl–CsCl–AuCl_3–Na_3WO_3F_3–CO_2$ при потенциале –1,3 В:%
1 – стандартные линии металлического Au; 2 – стандартные линии W_2C.
Катод – стеклоуглерод. T = 550 °C

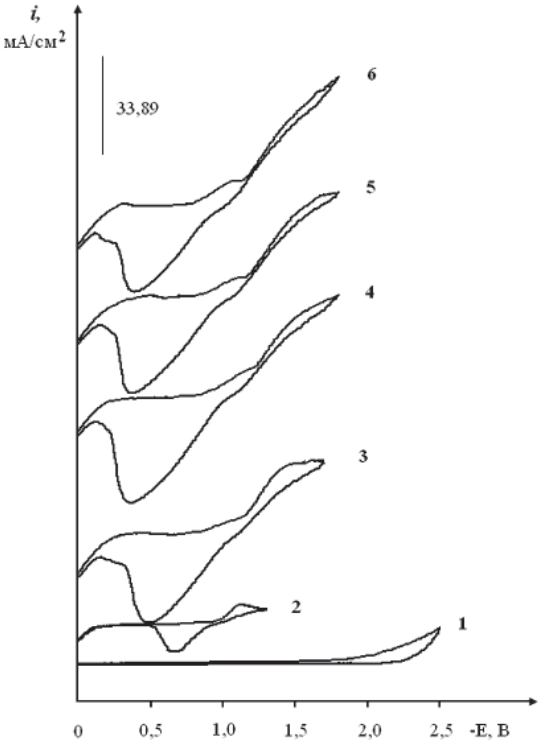

Рис. 3. Вольтамперограммы расплава $KCl–NaCl–CsCl–Na_3WO_3F_3–PtCl_4–CO_2$: кривая 1 – фоновая кривая эвтектического расплава KCl–NaCl–CsCl; кривые 2–6 – C ($Na_3WO_3F_3$) = $2{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см³ C($PtCl_4$) = $2{,}0\cdot10^{-4}$ моль/см³; кривая 3 – P(CO_2) = 2 атм., кривая 4 – P(CO_2) = 4 атм., кривая 5 – P(CO_2) = 8 атм., кривая 6– P(CO_2) = 12 атм. Катод – стеклоуглерод, температура 550 °C. Скорость поляризации 0,1 В/с

При создании избыточного давления диоксида углерода над этим расплавом происходит рост волн восстановления, соответствующих по потенциалу процессам восстановления хлоридного комплекса платины и фтороксивольфрамат-иона (рис. 3). Повышение давления диоксида углерода приводит к линейному росту токов пиков восстановления комплексов золота и вольфрама (рис. 3, кривые 4–6), а также растягиванию всей вольтамперной кривой по оси потенциалов. Дополнительных волн на вольтамперных кривых не проявляется.

Данные результатов рентгенофазового анализа продуктов катодного цикла при потенциале –1,3 В показывают наличие фаз: W_2C, C, Pt_2W (рис. 4).

Таким образом, электролизом расплава $KCl–NaCl–CsCl–Na_3WO_3F_3–PtCl_4–CO_2$ возможно получение соединений W_2C, C, Pt_2W в виде композиций.

Выводы

1. Установлено, что потенциалы выделения металлического вольфрама и золота (платины) из оксидно-фторидных комплексов разнятся более чем на 0,7–0,8 В в эвтектическом расплаве KCl-NaCl-CsCl при температуре 550 °C.

2. Потенциостатическим электролизом расплавленной системы $KCl–NaCl–CsCl–AuCl_3–Na_3WO_3F_3$ показана возможность получения фаз Au и W, а также Pt и Pt_2W в расплаве $KCl–NaCl–CsCl–PtCl_4–Na_3WO_3F_3$ и композиций W_2C–Au и W_2C, Pt_2W, C.

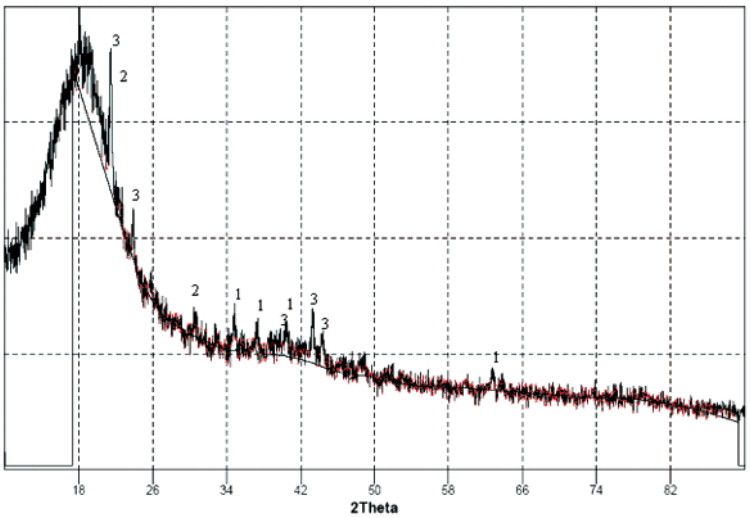

Рис. 4. Рентгенограмма катодных осадков, полученных электролизом расплава $KCl–NaCl–CsCl–PtCl_4–Na_3WO_3F_3–CO_2$ (12 атм.) при потенциале –1,3 В: 1 – стандартные линии металлического W_2C; 2 – стандартные линии C; 3 – стандартные линии Pt_2W. Катод – стеклоуглерод. T = 550 °C

Работа выполнена в ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов» в рамках выполнения госконтракта 16.552.11.7074.

Список литературы

1. Самсонов Г.В., Высокотемпературные карбиды. – Киев: Изд-во Наукова Думка, 1976. – С. 76–82.

2. Тарасевич М. Р., Жутаева Г. В. Итоги науки и техники // Электрохимия. – М.: ВИНИТИ, 1985. – Т. 22. – С. 140–204.

3. Venkataraman H.R. Kunz, Fenton M. Development of New Tolerant Ternary Anode Catalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells // Journal of The Electrochemical Society. – 2003. – № 150(3). – P. 278–284.

4. Григорьев С.А. Электрохимические энергоустановки на основе твердогополимерного электролита: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – М., 2011. – 39 с.

5. Кушхов Х.Б., Адамокова М.Н. Электровыделение металлического вольфрама, молибдена и их карбидов из низкотемпературных галогенидно-оксидных расплавов. // Электрохимия. – 2007. – Т.43, № 9. – С. 1049–1059.

6. Кушхов Х.Б., Адамокова М.Н., Кучмезова Ф.Ю., Битохова М. Электрохимический синтез нанопорошков полукарбида вольфрама // Известия КБГУ. – 2012. – Т. II, № 3. – С. 9–13.

References

1. Grigor'ev S.A. Avtoreferat doktorskoi dissertazii (Abstract of doctoral dissertation). Elektrohkimicheskie energoustanovki na osnove tverdopolimernogo elektrolita (Electrochemical energy equipment on the hard-polymer electrolytes basis), Abstract of doctoral dissertation (technical sciences), Moscow, 2011, pp. 39.

2. Kushkhov H.B., Adamokova M.N. Elektrovidelenie metallicheskogo vol'frama, molibdene I ih karbidov iz nizkotemperaturnih galogenidno-oksidnih rasplavov (Electrodeposition of metallic tungsten, molybdenum and their carbides from low-temperature halide-oxide melts), Electrochemistry, 2007, Vol. 43, no. 9, pp. 1049–1059.

3. Kushkhov H.B., Adamokova M.N., Kuchmezova F.Y., Bitohova M.A. Elektrohimicheskii sintez nanoporoshkov polukarbida vol'frama (Electrochemical synthesis of nano-sized powders of tungstem semicarbides), Izvestiya KBGU (Nal'chik), 2012, Vol. II, no. 3, pp. 9–13.

4. Samsonov G.V. Visikotemperaturnie karbidy (High-temperature carbides), Kiev, Naukova Dumka, 1976, pp. 76–82.

5. Tarasevih M.R., Zhutaeva G.V. Itogi nauki i tekhniki (Summary of science and technic), Electrochemistry, 1985, Vol. 22, VINITI, pp. 140–204.

6. Venkataraman, H. R. Kunz, and M. Fenton. Development of New Tolerant Ternary Anode Catalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. // Journal of The Electrochemical Society. 2003. 150(3) P. 278–284.

Рецензенты:

Бажева Р.Ч., д.х.н., профессор кафедры, ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова», г. Нальчик;

Борукаев Т.А., д.х.н., профессор кафедры, ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова», г. Нальчик.

Работа поступила в редакцию 16.05.2013.