НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ІМ. В.І. ВЕРНАДСЬКОГО

кулешов сергій володимирович Дулешов

УДК 544.642+546.78:546.261(022.532):544.47

ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ ТА ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ КАРБІДІВ ВОЛЬФРАМУ

02.00.05 – Електрохімія

АВТОРЕФЕРАТ дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України

Науковий керівник: кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник Новоселова Інесса Аркадіївна

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, старший науковий співробітник відділу електрохімії та технології неорганічних матеріалів

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор Андрійко Олександр Опанасович, Національний технічний університет України "КПІ імені Ігоря Сікорського", завідувач кафедри загальної та неорганічної хімії

доктор хімічних наук, старший науковий співробітник Кириллов Святослав Олександрович, Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України, директор

Захист дисертації відбудеться «26» березня 2021 р. о 10⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.218.01 Інституту загальної та неорганічної хімії імені В.І. Вернадського НАН України за адресою: 03142, Київ-142, просп. Палладіна 32/34, конференц-зал

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Інституту загальної та неорганічної хімії імені В.І. Вернадського НАН України та на сайті інституту: http://www.ionc.kar.net/ssc.html

Автореферат розісланий «19»

лютого 2021 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради

Juff

Г.Г. Яремчук

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. На сьогодні найбільш поширеним матеріалом для електрокаталізу є платина, паладій, рутеній або композити на їх основі. Висока вартість благородних металів та їх чутливість до каталітичних отрут (H₂S, CO, C_nH_{2n+2}) спонукає до пошуку нових, дешевих, нетоксичних, стійких електрокаталізаторів. Перспективними матеріалами-замінниками металів Pt групи є карбіди вольфраму (WC, W₂C, WC_{1-x}).

У промисловості карбіди вольфраму одержують шляхом безпосереднього відновлення карбоном вольфрамової кислоти чи вольфрамового ангідриту, методом синтезу із елементів у середовищі відновлювального газу (метан, оксид карбону, водень) та газофазним синтезом. Але ці методи не дають змоги одержати матеріали цілеспрямованого властивостями, необхідними застосування i3 для як електрокаталізатори. Існує велика кількість нетрадиційних методів синтезу карбідів вольфраму, серед яких варто відзначити наступні: механосинтез, плазмохімічний метод, електричний вибух провідника, самопоширюючий високотемпературний синтез та їх різноманітні модифікації і поєднання. Але й вони мають певні недоліки: майже всі включають декілька стадій, є енергозатратними, вимагають дорогих прекурсорів і використання складного устаткування, тривалих та складних стадій очищення кінцевого продукту від середовища синтезу тощо.

Альтернативою може бути метод високотемпературного електрохімічного синтезу (BEC). За цим методом у сольових розплавах можна одержувати карбіди вольфраму у вигляді ультрадисперсних порошків і покриттів високого ступеня чистоти, здійснювати легування та модифікацію продукту під час синтезу. Також він може бути одним із варіантів вирішення важливої для суспільства проблеми утилізації діоксиду карбону, оскільки для електрохімічного синтезу, як прекурсор, можна використовувати уловлений із атмосферного повітря CO₂. Тому розробка нових складів систем і створення умов для електрохімічного синтезу карбідів вольфраму із заданими властивостями є актуальним науковим завданням.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана відповідно до планів науково-дослідних робіт Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України: «Закономірності процесів формування у сольових розплавах нанокомпозитів МоО₂, Fe₂O₃ із вуглецевими D-структурами, а також нанокристалів карбіду вольфраму та їх електрохімічні властивості» (№ державної реєстрації 0115U002807, 2015–2017 рр.); "Синтез, будова та електрохімічні властивості нових неорганічних сполук, сплавів та композитів для хімічних джерел енергії" (№ державної реєстрації 0118U003438, 2018–2022 рр.).

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційного дослідження є визначення умов електрохімічного синтезу дисперсних композитів карбідів вольфраму з карбоном заданого складу та морфології і встановлення їх фізикохімічних властивостей, зокрема електрокаталітичних.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі завдання:

– на основі термодинамічних розрахунків та аналізу напруг розкладу кисневмісних сполук вольфраму і карбону визначити прекурсори для синтезу

карбідів вольфраму, встановити можливий склад електролітичних ванн та температуру синтезу;

– з'ясувати особливості (електрохімічну кінетику) парціального і сумісного електровідновлення вольфраму та карбону у вибраних системах;

– визначити умови електроосадження композиційних сумішей W_xC_y/C із різних за складом електролітичних ванн та встановити фізико-хімічні властивості продуктів;

– встановити кореляцію між умовами синтезу і електрокаталітичною активністю одержаних композитів у реакції виділення водню.

Об'єкт дослідження – процеси одержання композитів на основі карбідів вольфраму для електрокаталізу.

Предмет дослідження – електрохімічний синтез у розплавлених солях.

Методи дослідження. Термодинамічний аналіз – для встановлення можливих шляхів відновлення прекурсорів синтезу карбіду вольфраму і компонентів електролітичної ванни; метод циклічної вольтамперометрії (ЦВА) – для з'ясування особливостей електровідновлення вольфраму та карбону і дослідження каталітичної активності карбідів вольфраму у реакції виділення водню; рентгенофазовий аналіз (РФА) – для встановлення структури, фазового складу та середнього розміру кристалів синтезованих зразків; просвічуюча та скануюча електронна мікроскопія морфології отриманих визначення композитів; (ΠEM, CEM) для рентгенофлюорисцентний аналіз (XRF) та енергодисперсійний рентгенівський аналіз (EDX) – для встановлення елементного складу зразка; спектроскопія комбінаційного розсіювання світла (KPC) _ ДЛЯ дослідження структури електролітичного карбону та композитів карбід вольфраму-карбон; капілярна конденсація азоту (методи Брюнера-Еммета-Теллера та Баррета-Джойнера-Халенді) – для визначення питомої площі поверхні та пористості синтезованих зразків; диференціальна термогравіметрія (ДТГ) – для дослідження термічної стійкості одержаних композитів та визначення вмісту вільного карбону.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше електрохімічним методом синтезовано композит складу WC/C напівсферичної морфології із високою питомою поверхнею (до 140 м²/г). Розроблено новий склад хлоридно-оксидної електролітичної ванни Na,K|Cl–Na₂W₂O₇–Li₂CO₃–CO₂, який дав змогу знизити тиск CO₂ в електролізері з 1,5 до 0,5 МПа та підвищити чистоту і вихід монокарбіду вольфраму.

Вперше встановлено, що:

– використання $Na_2W_2O_7$ замість Na_2WO_4 дає змогу відмовитись від $NaPO_3$, наявність якого в електролітичній ванні є необхідною умовою у відомих методах синтезу WC;

– електрохімічне відновлення Li_2CO_3 включає попередню хімічну реакцію утворення різних електрохімічно активних частинок, зокрема CO_2 та $Li_xCO_3^{2-x}$, які розряджаються при різних потенціалах з утворенням карбону;

– механізм електрохімічного синтезу карбідів вольфраму із системи Na,K|Cl– Na₂W₂O₇–Li₂CO₃–CO₂ відрізняється від раніше відомих, оскільки сумісне відновлення компонентів синтезу (літієвих комплексів вольфрамат- і карбонатаніонів) відбувається при близьких потенціалах (-1,1 – -1,3 В) на граничному струмі відновлення CO₂;

– сформована під час синтезу фаза вільного карбону у складі композиту WC/C сприяє підвищенню його каталітичної активності у реакції електролітичного виділення водню із кислих розчинів.

Практичне значення одержаних результатів. Результати можна використовувати у розробках технології електрохімічного синтезу дисперсного карбіду вольфраму для електрокаталізу в реакції виділення водню. Вивчений процес електровідновлення карбону та карбон-вмісних сполук у сольових розплавах може бути покладено в основу сучасних технологій електрохімічної утилізації СО₂.

Особистий внесок здобувача. Дисертантом під науковим керівництвом к.х.н., с.н.с. Новоселової І.А. обґрунтовано мету, завдання дослідження та план роботи, а також обговорено результати та узагальнення висновків. Здобувачем проведено пошук й аналіз наукової літератури за темою дисертації. Автором виконано експериментальної роботи, основний обсяг саме: вольтамперометричні a дослідження; проведення електролізів у сольових розплавах; зйомка і розшифровка рентгенівських дифрактограм; аналіз та інтерпретація даних спектроскопії КРС, СЕМ, ПЕМ та EDX. Автором самостійно проведено статистично-математичне опрацювання отриманих результатів та графічне їх представлення. Дослідження із застосуванням методів спектроскопії КРС, СЕМ, ПЕМ та EDX були проведені за сприяння к.ф.-м.н., с.н.с. В.М. Бикова (Інститут фізики НАН України).

Апробація матеріалів дисертації. Результати досліджень та основні положення дисертаційної роботи були представлені на вітчизняних та закордонних «Сучасні проблеми конференціях, зокрема: електрохімії: освіта. наука, виробництво» (Харків, 2015); «Nanotechnology and nanomaterials» (Львів, 2016); «Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології (НАНСИС-2016)» (Київ, 2016); 5-тій міжнародній конференції "Нанотехнології та Наноматеріали" НАНО-2017 (Чернівці, 2017); VIII Українському з'їзді з електрохімії та VI Науковопрактичному семінарі студентів, аспірантів і молодих учених «Прикладні аспекти електрохімічного аналізу» (Львів, 2018); AiMES 2018 Meeting (Мексика, 2018); Всеукраїнській конференції з міжнародною участю «Хімія, фізика та технологія поверхні», присвяченій 90-річчю від дня народження академіка НАН України О.О. Чуйка Наукових конференціях (Київ, 2020). молодих вчених **I3HX** ім. В.І. Вернадського НАН України (Київ, 2016, 2017, 2019).

Публікації. Результати досліджень опубліковано у 18 працях, з яких 7 статей у наукових фахових виданнях та 11 тез доповідей на наукових конференціях і з'їздах.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, 4 розділів, висновків, списку використаних джерел, 45 рисунків, 9 таблиць та додатків. Основний текст роботи викладено на 119 сторінках. Загальний обсяг роботи становить 156 сторінок. Список цитованих джерел включає 253 найменування.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету та завдання дослідження, визначено об'єкт і предмет роботи, показано наукову новизну та практичне значення одержаних результатів.

У першому розділі представлений ґрунтовний літературний огляд по темі дисертації. Приведено сучасний стан фазової діаграми W-C, описано будову та загальні фізико-хімічні властивості карбідів вольфраму. Наведені відомості щодо їх промисловості, підкреслено, різних галузях використання V ЩО вони перспективними матеріалами для різних електрокаталітичних процесів. Коротко розглянуто основні методи синтезу карбідів вольфраму. Особливу увагу приділено огляду електрохімічного методу. Встановлено, що для реалізації електрохімічного синтезу нанодисперсних карбідів вольфраму заданого складу, необхідно детально вивчити окрему та сумісну електрохімічну поведінку кожного карбідного компоненту. Такі дослідження полягають у визначенні областей потенціалів розряду та парціальних струмів, з'ясуванні механізму електродних процесів, пошуку способів зближення потенціалів відновлення компонентів синтезу тощо. Для успішної реалізації ВЕС карбідів із заданими властивостями, необхідно провести підбір складу електролітичної ванни, вибір матеріалів електродів, температурних режимів та інших параметрів електролізу (напруга на ванні, густина струму, тривалість електролізу). На основі аналізу літературних даних визначено основні завдання дисертаційної роботи.

У другому розділі «Методи дослідження та методика проведення експерименту» наведено перелік використаних реактивів, описано методики їх підготовки, показано конструкції електрохімічних комірок, зазначено матеріали електродів для вольтамперометричних досліджень та електролізу. Описано методики виготовлення електродів, а саме: електродів порівняння (ЕП) та робочого електроду в електрокаталітичних дослідженнях. Коротко описано електрохімічні та фізико-хімічні методи, які були застосовані під час проведення наукових досліджень.

У третьому розділі «Електрохімічний синтез нанорозмірних карбідів вольфраму в іонних розплавах» наведено результати (та їх обговорення) дослідження особливостей електрохімічного синтезу нанорозмірних карбідів вольфраму в іонних розплавах, а саме: термодинамічного аналізу процесів електрохімічного синтезу, дослідження електрохімічної поведінки (окремої та сумісної) прекурсорів синтезу, встановлення оптимальних умов по одержанню карбідних фаз різного складу та вивчення їх властивостей.

На основі аналізу термодинамічних розрахунків, для синтезу карбідів вольфраму було вибрано температури (700–800 °C) та системи наступного складу: Na,K|Cl–Na₂W₂O₇–CO₂, Na,K|Cl–Na₂W₂O₇–Li₂CO₃, Na,K|Cl–Na₂W₂O₇–Li₂CO₃–CO₂. У них джерелом вольфраму виступає Na₂W₂O₇, а карбону – Li₂CO₃ та CO₂. Вибір саме цих систем полягає у наступному.

По-перше, електрохімічний синтез може проходити у двох режимах «термодинамічному» (квазірівноважному) і «кінетичному» [Барабошкин, 1976; Шаповал и др., 1995; Новоселова и др., 1997]. Синтез у «термодинамічному» режимі

реалізується за умови близьких значень рівноважних потенціалів виділення компонентів синтезу, або якщо їх різниця ($\Delta E_{\rm B}^0$) не перевищує (0,2 - $\frac{\Delta G_1^0}{\zeta \cdot F}$), де ΔG_1^0 – стандартна вільна енергія утворення хімічної сполуки; ζ – кількість електронів, які беруть участь в електросинтезі сполуки. У цьому випадку склад кінцевого продукту не залежить від густини струму в широкому інтервалі, і продукт можна одержувати як у вигляді покриттів, так і порошків. У «кінетичному» режимі ($\Delta E_{\rm B}^0 > 0.2 - \frac{\Delta G_1^0}{Z_{*}}$) склад продукту буде суттєво залежати від густини струму, напруги на ванні та тривалості електролізу. «Термодинамічний» режим, з практичної точки зору, є кращим для електрохімічного синтезу карбідів вольфраму. Розрахунки та порівняння рівноважних потенціалів розкладу вольфрам- та карбонвмісних сполук дали змогу встановити, що «термодинамічний» режим можливий для наступних пар: WO₃-CO₂, Na₂W₂O₇-CO₂, MgWO₄-CO₂, Na₂W₂O₇-CaCO₃, MgWO₄-CaCO₃, Na₂WO₄-Na₂CO₃, MgWO₄-Li₂CO₃, Na₂WO₄-K₂CO₃. Вибір саме прекурсорів Na₂W₂O₇, Li₂CO₃ та CO₂ оснований на результатах попередніх практичних досліджень. Наприклад, із системи MgWO₄-CO₂ одержували карбіди вольфраму, але кінцевий продукт містив у своєму складі важкорозчинний у воді оксид MgO; із К₂СО₃ експериментально не вдалося одержати карбонові сполуки.

По-друге, температурний інтервал вибрано 700–800 °С, оскільки за вищих температур компоненти електрохімічної ванни можуть розкладатися з утворенням побічних продуктів, а також можливе випаровування розплаву. Занадто низька температура не забезпечує повноту взаємодії W та C і монокарбід вольфраму не утворюється. Також враховано те, що для CO_2 процес електрохімічного утворення карбону буде найбільш енергетично вигідним до температури 730 °C відповідно до реакції (1), а за вищих температур буде утворюватися монооксид карбону за реакцією (2).

$$CO_2 = C + O_2 \tag{1}$$

$$CO_2 = CO + 1/2O_2$$
 (2)

По-третє, компонентами фонового електроліту було вибрано еквімолярну суміш NaCl–KCl, тому що за температур 700–800 °С потенціали катодного розкладу NaCl та KCl є негативнішими у порівнянні із сполуками прекурсорів синтезу. До того ж NaCl та KCl є дешевими і добре розчинними у воді, що спрощує відмивання кінцевого продукту.

Особливості електровідновлення дивольфрамат-аніону у хлоридному розплаві NaCl-KCl досліджено методом циклічної вольтамперометрії (рис.1). Встановлено, що потенціал відновлення вольфраму із Na₂W₂O₇ на фоні NaCl-KCl (потенціал розкладу ~ -2 В) становить ~-1,0 В відносно Pt|O₂/O²⁻ ЕП, оскільки за концентрації 0.5×10^{-4} моль/см³ крива 2) (рис. 1a, вольтамперних на кривих при $E_{\pi/2} \sim -0.7$ В зафіксована одна катодна K_I та відповідна їй анодна A_I ($E_{\pi/2} \sim -0.4$ В) хвилі утворення/розчинення катодного продукту. Електродний процес незворотний, оскільки різниця між потенціалами катодного і анодного піків (E_n^к - E_n^a) становить ~0,5 В, а також різниця між значеннями потенціалів піку і напівпіку катодної хвилі (Еп є Еп/2 є ~0,2 В (критерій Матсуда-Аябе). Природа

електрохімічного процесу має дифузійний характер, тому що сила струму лінійно (рис. 1б) залежить від концентрації дивольфрамату натрію (із збільшенням концентрації Na₂W₂O₇ (рис. 1а, криві 3, 4) зростає висота катодної та анодної хвиль). Утворення вольфраму при потенціалах K_1 підтверджено аналізом продуктів потенціостатичного електролізу ($E_n^{\kappa} - -1,1$ В) методами РФА та СЕМ (рис. 2). Електрохімічний процес електровідновлення дивольфрамату натрію можна описати загальним рівнянням (3):

$$[W_2O_7]^{2-} + 6\bar{e} \to W + [WO_4]^{2-} + 3O^{2-}$$
(3)



Рисунок 1 – Вольтамперограми (а) розплаву Na,K|Cl (1) після додавання Na₂W₂O₇: (2) – 0,5, (3) – 1,0, (4) – 2,0 ×10⁻⁴ моль/см³; (б) – залежність сили струму катодної хвилі від концентрації Na₂W₂O₇. Температура – 750°C; V=0,1 B/c; S_к = 0,64 см², Pt|O₂/O²⁻ ЕП.

Вольфрам одержували у вигляді несуцільних покриттів (товщина ~ 1 мкм) на поверхні платинового катода та порошків на дні застиглого плаву (швидкість осадження – 0,5 г/А год). Встановлено (рис. 2а), що вольфрам кристалізується у кубічній сингонії з параметром кристалічної решітки a = 3,16 Å. Середній розмір кристалітів становить 30 нм. Частинки W мають дендритну форму (рис. 2б).



Рисунок 2 – Дифрактограма Pt катоду з покриттям W (a); CEM зображення порошкового продукту (б). Електроліз системи Na,K|Cl–Na₂W₂O₇ (2×10^{-4} моль/см³) при потенціалі -1,1 В за температури 750 °C.

Літературні дані по вивченню електровідновлення Li_2CO_3 у карбонатних та галогенідно-карбонатних розплавах мають багато розбіжностей. В основному, результати та їх інтерпретація залежали від умов проведення досліджень. Тому ми вивчили цей процес у системі NaCl–KCl у широкому діапазоні концентрацій Li₂CO₃ (1,0 – 15,0 ×10⁻⁴ моль/см³), швидкостей поляризації (0,02–0,10 мB/c) та різних газових середовищах (повітрі, в інертному середовищі аргону та в атмосфері CO₂).

Електровідновлення карбонату літію до карбону на повітрі відбувається із різних електрохімічно активних частинок (ЕХАЧ), які відновлюються при різних потенціалах – -0,8 та -1,8 В (відносно Pb|PbCl₂ ЕП). Про це свідчать результати дослідження ЦВА, оскільки на вольтамперних кривих, після додавання Li₂CO₃ (концентрація > 5×10^{-4} моль/см³) у розплав NaCl–KCl, фіксуються чіткі та повторювані катодні хвилі K_1 і K_2 при $E_{n/2} = -0,45$ В та -1,6 В (рис. 3, криві 2–4). На зворотному ході циклограми знаходяться відповідні їм хвилі розчинення продуктів катодного циклу (A_1 та A_2) при $E_{n/2} = +0,2$ та -1,2 В.



Рисунок 3 – Вольтамперограми розплаву Na,K|Cl (1); після додавання Li₂CO₃: (2) – 0,5, (3) – 1,0, (4) – 1,5 ×10⁻³ моль/см³. T = 750 °C; V = 0.1 B/c; S_к = 3,6 см²; Pb|PbCl₂ EII; атмосфера повітря.

Аналіз порошків (методом РФА та КРС спектроскопією), одержаних потенціостатичними електролізами при потенціалах катодних хвиль $E_1 = -1,0$ В, ($i_{\kappa 1} = 0,08$ A/cm²) та $E_2 = -1,8$ В ($i_{\kappa 2} = 0,15$ A/cm²), показав, що катодний продукт в обох випадках – карбон. Тобто виділення карбону на катоді відбувається із 2-х різних ЕХАЧ з різницею потенціалів 0,8 В. На основі літературних та наших попередніх експериментальних даних встановлено, що перша катодна хвиля K_1 відповідає відновленню СО₂. Цей процес можна описати загальним рівнянням (4).

$$3\mathrm{CO}_2 + 4\bar{\mathrm{e}} \to \mathrm{C} + 2\mathrm{CO}_3^{2-} \tag{4}$$

 CO_2 утворюється у результаті термічного розкладу Li_2CO_3 за хімічною реакцією кислотно-основного типу, спрощене рівняння якої можна записати у загальному вигляді (5) або в іонному (6).

$$\text{Li}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{O} + \text{CO}_2$$
 (5)

$$\operatorname{CO}_3^{2-} \rightleftarrows \operatorname{CO}_2 + \operatorname{O}^{2-} \tag{6}$$

На рівноваги (5) і (6) сильно впливає газове середовище над розплавом, оскільки в інертному середовищі аргону, та після зміни повітря на атмосферу CO₂, на вольтамперограмах (рис. 4) фіксуються лише катодна хвиля K_2 ($E_{\pi/2} = -1,5$ В) і відповідна їй анодна хвилі A_2 ($E_{\pi/2} = -0,7$ В), а хвилі K_1 та A_1 відсутні. Відсутність хвиль K_1 та A_1 пояснюється тим, що при зміні атмосфери відбувається зміщення кислотно-основних рівноваг (5) та (6) у ліву сторону.



Рисунок 4 – Вольтамперограми Na,K|Cl–Li₂CO₃ (0,75×10⁻³ моль/см³) в інертній атмосфері (аргону) (а); на повітрі та із тиском CO₂ (0,5 МПа) (б). Т = 750 °C, $V = 0,1 \text{ B/c}, S_{\kappa} = 3,6 \text{ см}^2, \text{Pb}|\text{PbCl}_2 \text{ ЕП}.$

При потенціалі -1,8 В (хвиля K_2) електровідновлюється Li₂CO₃ (ЕХАЧ – Li_xCO₃^{2-x}) за загальною реакцією (7).

$$CO_3^{2-} + 4\bar{e} \to C + 3O^{2-}$$
 (7)

Електрохімічні процеси (4) і (7) є незворотними, оскільки потенціал обох хвиль із зміною швидкості сканування (рис. 5) змінюються (критерій Делахея) та різниця між потенціалами $E_{nK1} - E_{nA1}$ і $E_{nK2} - E_{nA2}$ (критерій Матсуда-Аябе) значно більше ніж для 4-х електронного оборотного переносу заряду (рис. 6). Процес (7) проходить із дифузійним контролем доставки деполяризатора до поверхні електрода, оскільки збільшення концентрації Li₂CO₃ у розплаві спричинює лінійне зростання струму катодної хвилі K_2 та відповідної їй анодної A_2 (рис. 3).

Утворений карбон окиснюється при потенціалах анодних хвиль A_1 та A_2 , яким відповідають реакції (8) та (9).

$$C + 2CO_3^{2-} \rightarrow 3CO_2 + 4\bar{e} \tag{8}$$

$$C + 2O^{2-} \rightarrow CO_2 + 4\bar{e} \tag{9}$$



Рисунок 5 – Вольтамперограми розплаву Na,K|Cl–Li₂CO₃ (0,75×10⁻³ моль/см³) при різних швидкостях сканування. T = 750 °C; S_к = 0,24 см²; атмосфера повітря.

Електролітичний карбон, який одержаний при різних потенціалах (-1,0 та -1,8 В), має високу розупорядкованість (дефектність). Розраховано середній розмір часток – ~30–40 нм. Аморфність карбону підтверджено РФА (рис.6а), оскільки на дифрактограмах не зафіксовано піків при 2θ – 26, 44, 55 °, що характерно для кристалічного карбону (графіту). На дефектність карбонових фаз указує висока інтенсивність піку D (частота 1318 – 1327 см⁻¹) на спектрах КРС (рис. 6б), який пов'язаний із порушенням структури карбону, а також високі значення співвідношення інтенсивностей піків D та G (I_D/I_G знаходиться в межах 1,0–1,2).



Рисунок 6 – Типові дифрактограми (а) та спектри КРС (б) катодного продукту, одержаного електролізом Na,K|Cl–Li₂CO₃ (10 мас.%) при різних значеннях потенціалу за температури 750 °C.

На основі результатів дослідження сумісного електровідновлення Na₂W₂O₇ та CO₂ (система Na,K|Cl–Na₂W₂O₇–CO₂) нами здійснено електрохімічний синтез композитів складу WC (W₂C)|C. Встановлено склади електрохімічних ванн та умови електролізу. При вмісті 9,3 мас.% Na₂W₂O₇, тиску CO₂ 1,5 МПа, густині катодного струму 0,1 A/cm² та температурі 750 °C одержано композит гексагонального монокарбіду вольфраму WC з карбоном (вміст вільного карбону ~ 3,5 мас.%) з розміром часток 15–20 нм. Вихід продукту (швидкість осадження) для цієї системи не перевищував 0,2 г/А·год. Електролітична суміш Na,K|Cl–Na₂W₂O₇ (9,3 мас.%) при тиску газу CO₂ 0,75 МПа, густині катодного струму 0,08 А/см² за температури 750 °C забезпечує одержання нанокристалічного (d ~ 20 нм) гексагонального напівкарбіду вольфраму W₂C. Використовуючи в якості електродного матеріалу платину, можна одержувати композити W_xC_y/C з нанорозмірними (d ~ 30 нм) частинками Pt (30 мас.%).

Для зниження тиску у системі та підвищення виходу кінцевого продукту до складу Na,K|Cl–Na₂W₂O₇–CO₂ було включено карбонат літію. Досліджено особливості сумісного електровідновлення компонентів електрохімічної ванни, встановлено потенціали, при яких можливе утворення карбідів вольфраму та підібрано концентрації вихідних речовин.

На рис. 7 показані вольтамперограми розплаву Na,K|Cl, який містив дивольфрамат натрію, та їх трансформація, спочатку при додаванні карбонату літію, а потім при створенні в системі надлишкового тиску вуглекислого газу. Для полегшення інтерпретації результатів на рис. 7а (крива 2) наведена вольтаперограма парціального процесу електровідновлення Li₂CO₃ в хлоридному розплаві на повітрі.

Як видно із рис. 7а (крива 1), розряд фонового електроліту відбувається при потенціалі близькому до -2,3 В. Після додавання в електроліт дивольфрамату натрію (рис. 7а, крива 3) на вольтамперограмі з'являється катодна хвиля K_1 (E = -1,0 B) електровідновлення W та хвиля його окиснення A_1 (E = -0,3 B).

При внесенні у систему карбонату літію (крива 1, рис 7б) зникають хвилі K_1 та A_1 , які відповідають катодному відновленню дивольфрамат-аніону та окисненню утвореного вольфраму. З'являється розтягнута по осі потенціалів катодна хвиля K_2 ($E_n = -1,7$ В) і відповідна їй хвиля окиснення продукту катодного циклу A_2 ($E_n = -1,0$ В). Таку зміну положень хвиль по осі потенціалів можна пояснити, виходячи із існування в розплаві кислотно-основних рівноваг (10) і (11).

$$\left[\mathrm{W}_{2}\mathrm{O}_{7}\right]^{2^{-}} \rightleftarrows \left[\mathrm{WO}_{4}\right]^{2^{-}} + \mathrm{WO}_{3} \tag{10}$$

$$[W_2O_7]^2 \rightleftharpoons 2[WO_4]^2 + O^2$$
 (11)

Додавання Li₂CO₃ спричинює зсув кислотно-основних рівноваг (10) та (11) в сторону утворення вольфрамат-аніону $[WO_4]^{2-}$, який при потенціалі ~ -2 В відновлюється до утворення вольфрамових бронз, якщо в електроліті знаходяться лише катіони Na⁺ і K⁺. Одночасно із карбонат аніоном в електроліті з'являються катіони Li⁺, які мають високий поляризуючий вплив на зв'язки W–O, що спричинює утворення катіонізованого літієвого комплексу {Li_xWO₄}^{x-2} (12).

$$xLi^{+} + WO_{4}^{2} \rightleftharpoons \{Li_{x}WO_{4}\}^{x-2}$$
(12)

Потенціал виділення вольфраму з такого комплексу є негативнішим (~ -1,7 В) у порівнянні із $[W_2O_7]^{2-}$ (~ -1,0 В), але позитивнішим за $[WO_4]^{2-}$ (~ -2,0 В). Електровідновлення Li₂CO₃ (крива 2, рис. 7а) також відбувається при тих самих потенціалах, що і $\{Li_xWO_4\}^{x-2}$. Тому хвиля K_2 (крива 1 на рис. 7б) відповідає сумісному електровідновленню літієвих комплексів вольфрамат- та карбонатаніонів.

При введенні в систему CO₂ (0,1 МПа) і подальшому збільшенні його тиску, на катодній ділянці вольтамперограм (рис. 76, криві 2–4) фіксується хвиля K_3 ($E_{\pi/2}$ -1,5 В), сила струму якої зростає із підвищенням тиску вуглекислого газу. Ця хвиля відповідає сумісному електровідновленню літієвих комплексів карбонат- та вольфрамат аніонів. За рахунок додавання вуглекислого газу в систему зменшується перенапруга на катоді приблизно на 0,4 В при тиску 1,0 МПа (деполяризація катоду). Це може відбуватися внаслідок утворення карбідної фази, а також завдяки зв'язуванню оксид аніону O²⁻ (13), який вивільняється при розряді компонентів синтезу внаслідок реакцій (6) та (7) і може спричинювати утворення на катоді твердих оксидів (реакція (14), які уповільнюють кінетику відновлення [CO₃]²⁻ та [WO₄]²⁻ (ефект катодної пасивації).

$$\mathrm{CO}_2 + \mathrm{O}^{2-} \rightleftarrows \mathrm{CO}_3^{2-} \tag{13}$$

$$2\mathrm{Li}^{+} + \mathrm{O}^{2-} \rightleftarrows \mathrm{Li}_{2}\mathrm{O} \tag{14}$$

При тиску CO₂ більше 0,5 МПа на вольтамперограмах при потенціалах -0,4 В помітно невисокий катодний струм електровідновлення самого діоксиду карбону. Тобто сумісне електровідновлення літієвих комплексів вольфрамат- та карбонатаніонів відбувається на граничному струмі відновлення CO₂. Вказані особливості сумісного відновлення компонентів синтезу карбіду вольфраму можна віднести до змішаного «термодинамічного-кінетичного» режиму електрохімічного синтезу.

Можна припустити, що продукт електролізу при потенціалах E = -1.2 – -1.8 В буде містити надмірну кількість вільного карбону.

Утворення композитів монофазного гексагонального WC з вільним карбоном до 5 мас.% підтверджено потенціостатичним електролізом при потенціалах -1,65 – -1,8 В, та РФА (рис. 8). Але порівнюючи із WC, одержаного із системи Na,K|Cl–Na₂W₂O₇–CO₂, він має менший розмір часток ~10 нм, інакші параметри кристалічної решітки (a = 2.8953, c = 2.8384 Å). У зв'язку із нанометровим розміром, деякі кластери мають зачатки кристалічної упаковки (рис. 8, спектр 2) (на рентгенограмі присутні не всі, а лише декілька піків із набору, характерного для гексагонального WC).

Проведені електролізи в потенціостатичному та гальваностатичному режимах дали змогу підібрати необхідні умови для одержання дисперсних композитів монокарбіду вольфраму з карбоном. Необхідними умовами для одержання однофазного монокарбіду вольфраму WC є: вміст $Na_2W_2O_7 - 16,5$ мас.%; $Li_2CO_3 - 4,1$ мас.%; тиск $CO_2 - 0,5$ МПа, температура розплаву – 750 °C, густина катодного струму – 0,15–0,3 A/см², час електролізу – 2 години. Вихід продукту за цих умов становив ~0,3–0,4 г/А·год.



Рисунок 7 – Вольтамперограми парціального електровідновлення (a) – розплаву Na,K|Cl (1), Li₂CO₃ (2), Na₂W₂O₇ (6×10⁻⁴ моль/см³) (3); та сумісного (б) – Na₂W₂O₇ та Li₂CO₃ (1×10⁻³ моль/см³) (1), під тиском CO₂, МПа: 0,1 (2), 0,25 (3), 1,0 (4). Температура розплаву 750 °C, V = 0.1 B/c, S_к = 3,6 см², Pt|O₂/O²⁻ ЕП.



Рисунок 8 – Дифрактограми різних зразків WC одержаних із системи Na,K|Cl– Na₂W₂O₇ (16,5 мас.%) – Li₂CO₃ (4,1 мас.%) – CO₂ (0,5 МПа). Температура – 750 °C.

12

У четвертому розділі «Каталітична активність електролітичного карбіду вольфраму у реакції виділення водню» проведено порівняльне оцінювання електрокаталітичних властивостей синтезованих композитних матеріалів на основі електролітичного карбіду вольфраму у РВВ у кислих розчинах.

Досліджено вплив різних прекурсорів синтезу, морфології та структури електролітичних карбідів вольфраму, як результат зміни складу електролітичної ванни, на їх активність у РВВ. Гальваностатичним електролізом із систем (1) – (3) при густинах катодного струму 0,05 - 0,2 А/см² синтезовано композитні суміші на основі карбідів вольфраму (WC, W₂C) з карбоном та платиною і порівняно їх каталітичну активність. Для порівняння також використовували графіт та платину.

(1) – Na,K|Cl–Na₂WO₄ (12,0 мас.%) – NaPO₃ (0,7 мас.%) – CO₂ (1,45 МПа);

(2) – Na,K|Cl–Na₂W₂O₇ (9,3 мас.%) – CO₂ (1,5 МПа);

 $(3) - Na,K|Cl-Na_2W_2O_7$ (16,5 мас.%) – Li_2CO_3 (4,1 мас.%) – CO_2 (0,5 МПа).

Встановлено, що найбільш активним є електрод виготовлений із композиту WC/C, який одержаний із системи (3). Про це свідчать дані вольтамперометричних досліджень (рис. 9). Потенціал початку виділення водню для такого електроду (рис. 9, крива 2) становить -0,02 В, перенапруга виділення водню η (при $i_{\kappa} = 10 \text{ мA/cm}^2$) складає – -110 мB, струм обміну – 7,0 ×10⁻⁴ A/cm², нахил Тафеля – -85 мB/дек.



Рисунок 9 – Вольтамперограми виділення водню (а) та залежність струму від напруги у напів-логарифмічних координатах (б) на Pt (1); та WC (2–4), одержаному у різних системах (2 – система 3, 3 – система 1, 4 – система 2); (5) – графіт. Електроліт – 1N розчин H₂SO₄, швидкість поляризації 5 мB/с, температура 21°C. Потенціал відносно водневого електроду.

Кращу каталітичну активність цих карбідів (композитів) визначають такі основні чинники:

1. Морфологія поверхні та її площа. Композити, одержані у системах (1) та (2), складаються із нанорозмірних структур, які утворюють губчасті агломерати. Вони (рис. 10а, б) не мають правильної форми, їх контур обмежений лініями складної форми, що нагадує «сирнисту масу». Площа поверхні таких композитів у

середньому складає 20–35 м²/г. Морфологія поверхні карбідів, одержаних із системи (3), відрізняється від тих, які одержані із систем (1) і (2). Такі карбіди складаються з порожнистих сферичних структур і мають розвинену поверхню (рис. 10в). Питома поверхня таких композитів знаходиться у межах від 120 до 140 м²/г. Об'єм та розмір пор відповідно 0,41 см³/г та 6 нм.

2. Наявність вільного карбону. Продукти, одержані із всіх систем, у своєму складі містять різні карбонові фази, які покривають частинки WC «шубою». Але вміст вільного карбону для композитів системи (3) більший (~5 мас.%), на відміну від систем (1) і (2) (~3,5 мас.%). Про те, що карбон покращує каталітичну активність, говорить той факт, що якщо видалити із композиту WC/C карбон (шляхом відпалу на повітрі, при температурі 400 °C) каталітична активність знижується (рис. 11). Тобто наявність вільного карбону зумовлює збільшення площі поверхні каталізатора таким чином покращуючи його активність.

3. Розмір часток. Відомо, що збільшення дисперсності активного компоненту каталізатора забезпечує кращу каталітичну активність. Середній розмір часток для карбідів одержаних із третьої системи, становив ~5–10 нм, а для карбідів синтезованих із систем (1) і (2) – ~15–30 нм (рис.10), що пояснює різницю каталітичної активності.



Рисунок 10 – СЕМ зображення та дифрактограми композитів WC/C одержаних із різних за складом електролітичних ванн: (a) – Na,K|Cl–Na₂WO₄–NaPO₃–CO₂ (б) – Na,K|Cl–Na₂W₂O₇–CO₂; (в) – Na,K|Cl–Na₂W₂O₇–Li₂CO₃–CO₂.

Також встановлено, що активність напівкарбіду вольфраму W_2C у реакції виділення водню нижча за WC. Перенапруга виділення водню для такого карбіду становить -280 мВ (при силі струму 10 мА/см²), густина струму обміну 3,4×10⁻⁴, нахил Тафеля -167 мВ/дек (рис. 11).

Каталітичну активність отриманих електролітичних карбідів вольфраму можна покращити шляхом додавання у склад композиту Fe, Co, Ni або дорожчих Ag чи Pt, оскільки метод BEC дає змогу реалізувати сумісне осадження карбідів вольфраму з металами або твердосплавних композицій. Наприклад, синтезовані із системи (2) каталізатори складу WC/C–Pt (30 мас. %), мають високе значення струмів обміну ($i_0 = 5,0 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$) та відносно низьке значення нахилу Тафеля (-70 мВ/дек), перенапруга виділення водню становить – -90 мВ (при силі струму 10 мА/см²) (рис.11).

Аналіз літературних джерел показав, що каталітична активність одержаного нами композиту WC/C не поступається сучасним каталізаторам. У порівнянні з каталізаторами на основі Pt одержаний нами композит WC–Pt (30 мас. %)–C має посередні значення перенапруги та нахилу Тафеля (-90 мВ та 70 мВ/дек) які знаходяться на рівні каталізатора, що складався із Pt осадженої на сферичних частинках пористого карбону [Zhang et al, 2018]. Активність нашого каталізатора складу WC/C, одержаного із системи Na,K|Cl–Na₂W₂O₇–Li₂CO₃–CO₂, знаходиться на рівні більшості «неблагородних» каталізаторів (у тому числі на основі карбідів вольфраму), але поступається на основі Fe [Zeng et al., 2015; Ge et al., 2020].

Можна зробити висновок, що електрохімічний синтез є перспективним методом для одержання ефективного каталізатора на основі карбіду вольфраму для реакції виділення водню.



Рисунок 11 – Вольтамперні залежності процесу виділення водню із 1N розчину H₂SO₄: (a) – на Pt (1), – WC+Pt (2), – WC+C (3), – WC (4), – W₂C (5); (б) – Тафелівські залежності у напів-логарифмічних координатах. Швидкість поляризації 5 мB/с, температура 21 °C. Потенціал відносно водневого електроду.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено актуальне наукове завдання – розробка методу електрохімічного синтезу функціональних матеріалів із заданими властивостями, а саме композитів на основі карбіду вольфраму.

1. Термодинамічний аналіз показав, що для електрохімічного одержання карбідів вольфраму, як прекурсори синтезу можна використовувати $Na_2W_2O_7$, Li_2CO_3 та CO_2 , оскільки різниця значень рівноважних потенціалів виділення вольфраму і карбону у них не перевищує 0,2 В. Встановлено, що потенціали катодного розкладу NaCl та KCl є негативнішими у порівнянні із сполуками прекурсорів синтезу, що дає змогу використовувати еквімолярну суміш NaCl-KCl як фоновий електроліт. Температурний інтервал 700–800 °C забезпечує стабільність електрохімічної ванни та повноту перебігу реакції утворення карбідів вольфраму.

2. З'ясовано, що електрохімічне виділення вольфраму із $Na_2W_2O_7$ відбувається при потенціалах -0,7 – -1,0 В відносно $Pt|O_2/O^2$ ЕП. Процес має дифузійний характер і електрохімічно незворотний. Електровідновлення Li_2CO_3 до карбону відбувається через стадію попередньої хімічної реакції утворення електрохімічно активних частинок CO_2 і $Li_xCO_3^{2-x}$ при потенціалах -0,8 та -1,7 В ($Pt|O_2/O^2$ ЕП) відповідно. У системі $Na_K|Cl-Na_2W_2O_7-Li_2CO_3-CO_2$ сумісне відновлення компонентів синтезу карбіду вольфраму відбувається із літієвих комплексів вольфрамат- та карбонатаніонів при потенціалах – 1,1 – -1,3 В на граничному струмі відновлення карбону із CO_2 , тобто синтез протікає у змішаному «термодинамічно-кінетичному» режимі. Показано, що необхідною умовою стабільного одержання карбідів вольфраму є створення у системі надлишкового тиску CO_2 із метою зв'язування у карбонатний комплекс вивільнених під час розряду оксид- іонів, які інгібують катодний процес.

3. Запропоновано оптимальні склади електролітичних ванн. Суміш Na,K|Cl (1:1)–Na₂W₂O₇ (16,5 мас.%)–Li₂CO₃ (4,1 мас.%) під тиском CO₂ 0,5 МПа, при густині катодного струму 0,2 А/см² та температурі 750 °C забезпечує одержання композиту WC/C із середнім розміром часток 10 нм, сферичної морфології, питомою поверхнею ~140 м²/г та вмістом вільного карбону ~5.0 мас.%. У системі Na,K|Cl (1:1) –Na₂W₂O₇ (9,3 мас.%) під тиском CO₂ 1,5 МПа, густині катодного струму – ~0,1 А/см², температурі 750 °C одержано монофазний карбід вольфраму WC із вільним вуглецем на поверхні до 3,5 мас. %, середнім розміром часток 20–30 нм, питомою площею поверхні 20–35 м²/г. У цій же системі, за тих самих умов, але знизивши тиск CO₂ до 0,75 МПа, синтезовано гексагональний напівкарбід вольфраму W₂C (d ~20 нм). Використовуючи Pt електродні матеріали одержано композити W_xC_y/Pt (вміст Pt до 30%).

4. Встановлено, що синтезований композит WC/C має високу каталітичну активність у реакції електролітичного виділення водню з кислих розчинів. Наявність вільного карбону, сферична морфологія, нанометровий розмір дозволяють зменшити перенапругу (η при $i_{\kappa} = 10 \text{ мA/cm}^2 - -110 \text{ мB}$), значення нахилу Тафеля (-85 мВ/дек) та збільшити струм обміну ($7,0 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$) для катодного виділення водню із кислих розчинів. Активність напівкарбіду вольфраму W₂C нижча за WC. Перенапруга виділення водню при силі струму 10 мА/см² для W₂C становить -280 мВ; густина струму обміну – $3,4 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$; нахил Тафеля – -167 мВ/дек.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

Novoselova I.A., Kuleshov S.V., Volkov S.V., Bykov V.N. Electrochemical 1. synthesis, morphological and structural characteristics of carbon nanomaterials produced salts. Electrochim. Acta. 2016. Vol. P. in molten 211. 343-355. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.05.160 (особистий внесок здобувача: аналіз тa інтерпретація спектрів КРС, СЕМ та ТЕМ зображень; участь в обговоренні результатів та підготовці рукопису статті)

2. Новоселова І.А., **Кулешов С.В.**, Федоришена О.М., Карпушин М.А., Биков В. М. Електрохімічний синтез карбідів вольфраму в сольових розплавах для електрокаталізу. Український хімічний журнал. 2016. т. 82, № 11. С. 67–76. (особистий внесок здобувача: підбір та підготовка прекурсорів синтезу карбідів вольфраму; зйомка, обробка та аналіз вольтамперограм парціального та сумісного електровідновлення компонентів синтезу; проведення електролізів; розшифровка рентгенограм; участь під час досліджень СЕМ, електрокаталітичних випробувань; участь в обговоренні результатів та підготовці рукопису статті)

3. Новоселова И.А., **Кулешов С.В.**, Быков В.Н. Свойства высокодисперсных углеродных порошков, полученных электролизом солевых расплавов. Український хімічний журнал. 2017. т. 83, № 11. С. 50–59. (особистий внесок здобувача: аналіз та інтерпретація спектрів КРС, СЕМ та ТЕМ зображень; участь в обговоренні результатів та підготовці рукопису статті)

4. Новоселова І.А., **Кулешов С.В.**, Омельчук А.О., Савчук Р.М., Биков В.М. Термічна стабільність електролітичного нанокристалічного карбіду вольфраму WC. Український хімічний журнал. 2018. т. 84, № 3. С. 62–68. (особистий внесок здобувача: синтез порошків карбідів вольфраму, розшифровка рентгенограм, участь під час досліджень СЕМ, участь в обговоренні результатів та підготовці рукопису статті)

Novoselova I.A., Kuleshov S.V., Fedoryshena E.N., Bykov 5. V.N. Electrochemical synthesis of tungsten carbide in molten salts, its properties and Transactions. 2018 Vol. P. applications. ECS 86, № 14. 81–94. DOI: . 10.1149/08614.0081ecst (особистий внесок здобувача: синтез порошків карбідів вольфраму; аналіз та інтерпретація даних РФА, рентгенофлуоресцентного аналізу, СЕМ, ТЕМ, Раман-спектроскопії; зйомка та аналіз вольтамперограм РВВ; участь в обговоренні результатів та підготовці рукопису статті)

6. Новоселова І.А., **Кулешов С.В.** Фізико-хімічні основи електролітичного синтезу вуглецевих наноматеріалів з сольових розплавів. Частина 1. Український хімічний журнал. 2019. т. 85, № 2. С. 69–79. DOI: 10.33609/0041-6045.85.2.2019.69-79 (особистий внесок здобувача: термодинамічний розрахунок потенціалів виділення карбону; участь в обговоренні результатів та підготовці рукопису статті)

7. Novoselova I.A, **Kuleshov S.V.**, Omel'chuk A.A., Soloviev V.V., Solovyova N. V. Cationic catalysis during the discharge of carbonate anions in molten salts. *ECS Transactions*. 2020. Vol. 98, No 10. P. 317–331. DOI: 10.1149/09810.0317ecst (особистий внесок здобувача: модернізація електрохімічних комірок для

дослідження особливостей електровідновлення $CO_3^{2^2}$; проведення електролізів; зйомка та аналіз рентгенограм; обробка зображень СЕМ; участь в обговоренні результатів та підготовці рукопису статті)

які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

8. Новоселова И.А. Федоришена Е.Н., **Кулешов С.В.**, Карпушин Н.А. Электрохимический синтез нанодисперсных порошков карбида вольфрама для электрокатализа. *Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво* : зб. наук. праць. (м. Харків, 21–25 вересня 2015). Харків, 2015. С. 222–223. (*стендова доповідь*)

9. Novoselova I.A., **Kuleshov S.V.**, Fedoryshena E.N., Bykov V.N.. Electrolytic nano-scale composite powders of WC and W₂C produced in molten salts for electrocatalysis. *Nanotechnology and nanomaterials (NANO–2016)* : meet. abstr. internat. res. pract. conf. (Lviv, 24–27 Aug. 2016). Lviv, 2016. P. 49. (*стендова доповідь*)

10. **Кулешов С.В.** Особливості електрохімічного синтезу в сольових розплавах нанорозмірних композитних матеріалів на основі карбідів вольфраму для електрокаталізу. *Наукова конференція молодих учених ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України* : зб. тез доп. (м. Київ, 17–18 листоп. 2016 р.). Київ, 2016. С. 34–35. (усна доповідь)

11. **Кулешов С.В.**, Новоселова І.А., Федоришена О.М., Биков В.М. Електролітичні композиційні нанорозмірні порошки WC та W2C синтезовані в сольових розплавах. *Наукова конференція молодих учених ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України* : зб. тез доп. (м. Київ, 17–18 листоп. 2016 р.). Київ, 2016. С. 44. (стендова доповідь)

12. **Кулешов С.В.**, Новоселова И.А., Федоришена Е.Н. Электрохимический синтез и электрокаталитические свойства нано-размерных мезопористых порошков карбида вольфрама. Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології (НАНСИС–2016) : тези V наук. конф. (м. Київ, 1–2 груд. 2016 р.). Київ, 2016. С. 58. (стендова доповідь)

13. Novoselova I.A, **Kuleshov S.V.**, Savchuk R.M, Omelchuk A.O, Bykov V.M. Thermal stability of electrolytic nanocrystalline WC. *Nanotechnology and nanomaterials (NANO–2017)* : meet. abstr. internat. res. pract. conf., (Chernivtsi, 23–26 August, 2017). Kiev, 2017. P. 702. (стендова доповідь)

14. **Кулешов С.В.**, Новоселова І.А., Федоришена О.М. Каталітична активність електролітичного карбіду вольфраму в реакції виділення водню. *VIII* Український з'їзд з електрохімії та VI Науково-практичний семінар студентів, аспірантів і молодих учених «Прикладні аспекти електрохімічного аналізу», присвячені 100-річчю Національної академії наук України : зб. наук. пр. (Львів, 4–7 черв. 2018 р.). Львів, 2018. С. 90–92. (стендова доповідь)

15. **Кулешов С.В.**, Новоселова І.А., Федоришена О.М. Особливості електровідновлення дивольфрамат-аніона і діоксиду карбону в хлоридному розплаві. *VIII Український з'їзд з електрохімії та VI Науково-практичний семінар студентів, аспірантів і молодих учених «Прикладні аспекти електрохімічного аналізу», присвячені 100-річчю Національної академії наук України (м. Львів, 4–7*

червня 2018 р.) : зб. наук. пр. (Львів, 4–7 черв. 2018 р.). Львів, 2018. С. 60–62. (стендова доповідь)

16. Novoselova I.A., **Kuleshov S.V.**, Fedoryshena E.N., Bykov V.N., Electrochemical Synthesis of Tungsten Carbide in Molten Salts, Its Properties and Application. *Americas International Meeting on Electrochemistry and Solid State Science* (*AiMES 2018*): meet. abstr. (Cancun, Sep. 30 – Oct. 4, 2018). ECS, 2018. Vol. MA2018-02. P. 1855. DOI: 10.1149/MA2018-02/53/1855 (стендова доповідь)

17. **Кулешов С.В.** Вплив умов синтезу на морфологію порошків електролітичного карбіду вольфраму. Наукова конференція молодих учених ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України : зб. тез доп. (м. Київ, 30 трав. 2016 р.). Київ, 2019. С. 27–28. (усна доповідь)

18. **Kuleshov S.V.**, Novoselova I.A., Nakonechnaya E.P., Omel'chuk A.O., Bykov V.N. Nanoscale electrolytic tungsten carbide: synthesis, properties, application. Ukrainian Conference with International participation "Chemistry, Physics and Technology of Surface" dedicated to the 90th birthday of Aleksey Chuiko : meet. abstr. (Kyiv, 21–22 Oct. 2020). Kyiv, 2020. P. 99. (*усна доповідь*)

АНОТАЦІЯ

Кулешов С. В. Електрохімічний синтез та електрокаталітичні властивості композитів на основі карбідів вольфраму. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.05 – електрохімія. Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, 2021.

Методом циклічної вольтамперометрії досліджено особливості парціального та сумісного електровідновлення вольфраму із Na₂W₂O₇, карбону із CO₂ та Li₂CO₃ на фоні еквімолярного розплаву NaCl-KCl при температурах 700-800 °C. Процес електровідновлення Na₂W₂O₇ в хлоридних розплавах є електрохімічно незворотним, і проходить із дифузійним контролем доставки деполяризатора до поверхні електрода. З'ясовано, процес відновлення Li₂CO₃ включає декілька ЩО електрохімічних стадій, з попередньою хімічною реакцією розкладу карбонату літію до СО2. Методами РФА, СЕМ та спектроскопією КРС встановлено, що катодний продукт – високорозупорядкований аморфний карбон. Досліджено особливості електровідновлення компонентів системи Na,K|Cl-Na₂W₂O₇-CO₂ та встановлено потенціали сумісного електровідновлення вольфраму та карбону. Проведені електролізи у потенціо- та гальваностатичному режимах дозволили підібрати необхідні умови для одержання гексагонального WC з розміром часток 15-20 нм. Вивчено особливості сумісного електровідновлення компонентів системи Na,K|Cl-Na₂W₂O₇-Li₂CO₃-CO₂ та підібрано необхідні умови для одержання монокарбідів вольфраму з розміром кристалітів ~10 нм. та вільним карбоном на поверхні до 5 мас.%. Проведено порівняльне оцінювання електрокаталітичних властивостей матеріалів електролітичного синтезованих композитних на основі карбіду вольфраму в реакції виділення водню в кислих розчинах.

Ключові слова: сольові розплави, електрохімічний синтез, порошки карбіду вольфраму, електродні реакції, електрокаталіз.

АННОТАЦИЯ

Кулешов С.В. Электрохимический синтез и электрокаталитические свойства композитов на основе карбидов вольфрама. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия. Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, 2021.

циклической вольтамперометрии Методом исследованы особенности парциального и совместного электровосстановления вольфрама из Na₂W₂O₇, а углерода из CO₂ и Li₂CO₃ на фоне эквимольного расплава NaCl-KCl при температурах 700-800 °C. Процесс электровосстановления Na₂W₂O₇ в хлоридных расплавах является электрохимически необратимым, и проходит с диффузным контролем доставки деполяризатора к поверхности электрода. Установлено, что процесс восстановления Li₂CO₃ включает в себя несколько электрохимических стадий, с предварительной химической реакцией разложения карбоната лития до СО2. Методами РФА, СЭМ и спектроскопии КРС установлено, что катодный продукт – высокоразупорядоченный аморфный углерод. Исследованы особенности электровосстановления компонентов системы Na,K|Cl-Na₂W₂O₇-CO₂ и установлено потенциалы, при которых происходит совместное электровосстановления вольфрама Проведенные И углерода. электролизы В потенцио-И гальваностатическом режимах позволили подобрать необходимые условия для получения гексагонального WC с размером частиц 15-20 нм. Изучены особенности совместного электровосстановления составляющих системы Na,K|Cl-Na₂W₂O₇-Li₂CO₃-CO₂ и подобрано необходимые условия для получения монокарбида вольфрама с размером кристаллитов ~ 10 нм и свободным углеродом на поверхности до 5 мас.%. Проведена оценка электрокаталитических свойств синтезированных композитных материалов на основе электролитического карбида вольфрама в реакции выделения водорода в кислых растворах.

Ключевые слова: солевые расплавы, электрохимический синтез, порошки карбида вольфрама, электродные реакции, электрокатализ.

SUMMARY

Kuleshov S.V. Electrochemical synthesis and electrocatalytic properties of composites based on tungsten carbides. – The manuscript.

Thesis for Candidate's degree of chemical sciences by specialty 02.00.05 – electrochemistry. Vernadsky Institute of general and inorganic chemistry of the Ukrainian NAS, Kyiv, 2021.

The features of partial and joint electroreduction of tungsten from $Na_2W_2O_7$ and carbon from CO_2 and Li_2CO_3 in equimolar NaCl–KCl melt at temperatures of 700–800 °C in different gaseous atmosphere (air, argon, carbon dioxide) were studied. Mechanisms and kinetic features of electrode reactions are determined.

The process of electroreduction of $Na_2W_2O_7$ to metallic tungsten in chloride melts occurs in one stage in the potential range of -0.7 - -1.0 V against to the Pt reference electrode, process is electrochemically irreversible, and controlled by diffusion of the depolarizer to the cathode.

It was found that the process of reduction of Li_2CO_3 depends on the gaseous atmosphere above the melt. In air, it includes two electrochemical stages, with a preliminary chemical reaction of decomposition of lithium carbonate to CO_2 . Cyclic voltammograms shows two cathodic waves: the first corresponds to the reduction of CO_2 , which is formed as a result of thermal dissociation of the carbonate anion and the second wave is due to the directly reduction of the carbonate anion. It was established by XRD, SEM, and Raman spectroscopy that the cathode product of electrolysis at the potentials of both waves is amorphous high disordered carbon.

Based on electrochemical studies of the partial electrodeposition of carbon and tungsten from different systems two compositions of electrolytic baths has been chosen: (1) Na,K|Cl-Na₂W₂O₇-CO₂; (2) Na,K|Cl-Na₂W₂O₇-Li₂CO₃-CO₂. The features of the joint electroreduction of the components of the both system have been investigated. In the first system joint electroreduction of tungsten and carbon occurs at potentials -0.5 - -0.7 V against to the Pt reference electrode and at -1.5 - -1.7 V for the second system.

The carried out potentiostatic and galvanostatic electrolysis allowed choosing the required bath compositions and conditions. The physico-chemical properties of the products were studied by XRD, SEM, TEM, Raman spectroscopy, BET, DTG methods. From the first system obtained hexagonal WC/W₂C/C composite with a particle size of 15–20 nm and composite of WC/C with a particle size of 10–15 nm with a specific surface area of 140 m²/g from the second. The electrolysis condition (current density, bath voltage, temperature, the ratio of the bath components) have been determined. The synthesis temperature is 700–800 °C. The current densities are 0.07 – 0.2 A/cm². Bath composition: (1) Na,K|Cl (1:1) – Na₂W₂O₇ (9,3 mass.%) – CO₂ (1.5 MPa); (2) Na,K|Cl (1:1)–Na₂W₂O₇ (16.5 mass.%) – Li₂CO₃ (4.1 mass.%) – CO₂ (0.5 MPa). Replacing the traditional precursor of W (Na₂WO₄) with Na₂W₂O₇ simplifies the composition of the electrochemical bath by eliminating sodium metaphosphate. The use of lithium carbonate as a source of C in the system increases the yield of the final product, reduces the CO₂ pressure in the system and improves the characteristics of the products.

The carried out investigations show the use of tungsten carbide as electrode material for hydrogen production from acid electrolytic solutions to be worth-while. Tungsten monocarbide (with surface CNMs) obtained from the system Na,K|Cl–Na₂W₂O₇–Li₂CO₃–CO₂ has the best activity. The value of the Tafel slope for this carbide is -85 mV/dec, the exchange density of 7.0×10^{-4} A/cm², the overpotential of hydrogen evolution -110 mV at a current of 10 mA/cm². Surface carbon (5 mas.%) increase its electrocatalytic activity, viz increases the exchange current and decreases the process overpotential. The activity of tungsten carbide W₂C is lower than WC.

Keywords: molten salts, electrochemical synthesis, tungsten carbide powders, electrode reactions, electrocatalysis.