

Національна академія наук України  
Інститут загальної та неорганічної хімії імені В.І. Вернадського

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**КУЛЕШОВ СЕРГІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ**

УДК 544.642+546.78:546.261(022.532):544.47

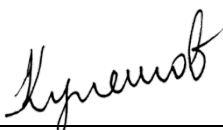
**ДИСЕРТАЦІЯ**

**ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ ТА ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНІ  
ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ КАРБІДІВ ВОЛЬФРАМУ**

02.00.05 – електрохімія  
10 – природничі науки, 102 – хімія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

  
\_\_\_\_\_ С. В. Кулешов

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

Київ – 2020

## АНОТАЦІЯ

*Кулешов С.В.* Електрохімічний синтез та електрокаталітичні властивості композитів на основі карбідів вольфраму. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.05 «Електрохімія». – Інститут загальної та неорганічної хімії імені В.І. Вернадського НАН України, Київ, 2020.

У дисертаційній роботі наведено результати досліджень, спрямованих на розвиток наукових засад електрохімічного синтезу карбідів вольфраму із необхідними властивостями для електрокаталізу. У роботі досліджено закономірності електровідновлення вольфрам- та карбонвмісних сполук, з'ясовано властивості одержаних композитів карбіду вольфраму з карбоном і встановлено кореляцію між умовами синтезу й електрокаталітичною активністю у реакції виділення водню. Актуальність дослідження обґрунтована перспективністю використання електрохімічного методу для одержання дисперсних композитних матеріалів з унікальною структурою і морфологією із низькими енергетичними затратами на електроліз та з мінімальною кількістю сторонніх домішок у кінцевому продукті.

Проведені термодинамічні розрахунки дали змогу встановити можливі шляхи відновлення прекурсорів синтезу карбіду вольфраму і складових електролітичної ванни. Для синтезу карбідів вольфраму було вибрано температури (700–800 °C) та системи наступного складу: Na,K|Cl–Na<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>–CO<sub>2</sub>, Na,K|Cl–Na<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>–Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na,K|Cl–Na<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>–Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–CO<sub>2</sub>. У них джерелом вольфраму виступає Na<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, а карбону – Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> та CO<sub>2</sub>. Компонентами фонового електроліту було обрано еквімолярну суміш NaCl–KCl, тому що за температур 700–800 °C потенціали катодного розкладу NaCl та KCl є негативнішими в порівнянні із сполуками прекурсорів синтезу. До того ж, NaCl та KCl є дешевими і добре розчинними у воді, що спрощує відмивання кінцевого продукту.

Методом циклічної вольтамперометрії досліджено особливості електровідновлення  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  у еквімолярному розплаві  $\text{NaCl-KCl}$  за температури  $750\text{ }^\circ\text{C}$ . Встановлено, що потенціал відновлення  $\text{W}$  із  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  на фоні  $\text{NaCl-KCl}$  (потенціал розкладу  $\sim -2\text{ В}$ ) становить  $\sim -1,0\text{ В}$  відносно  $\text{Pt}|\text{O}_2/\text{O}^{2-}$  електроду порівняння. Електродний процес є незворотний і його природа має дифузійний характер. Електролізом одержано вольфрам у вигляді покриттів на катоді (середня товщина  $1\text{ мкм}$ ) та порошоків (вихід продукту –  $0,5\text{ г/А}\cdot\text{год}$ ). Середній розмір кристалітів кубічного вольфраму знаходився в межах  $25 - 30\text{ нм}$ . Параметр кристалічної решітки  $a = 3,16\text{ \AA}$ . Агломерати  $\text{W}$  мають дендритну форму.

Підтверджено, що електровідновлення карбону в системі  $\text{Na,K}|\text{Cl-CO}_2$  відбувається за трьохстадійним механізмом ECE. Проведено потенціо- та гальваностатичні електролізи в системі  $\text{NaCl-KCl-CO}_2$  з тиском  $\text{CO}_2$   $1,0 - 1,5\text{ МПа}$ , за температур  $700 - 750\text{ }^\circ\text{C}$ . Методами РФА, СЕМ, ТЕМ, спектроскопії КРС досліджено хімічний та фазовий склад, морфологічні та структурні особливості одержаних карбонових продуктів. Катодним продуктом була суміш карбонових фаз різної структури і морфології: полікристалічний графіт, графенові фрагменти, аморфний карбон, багатостінні карбонові нанотрубки чи нановолокна. Встановлено, що при збільшенні густини струму середній зовнішній діаметр трубок зменшується, але збільшується вихід продукту і частка нанотрубок у загальній масі цього продукту. Вміст нанотрубок може досягати  $40\%$ .

Проведено дослідження по електровідновленню  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  на фоні  $\text{NaCl-KCl}$ . З'ясовано, що електровідновлення  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  до карбону відбувається через стадію попередньої хімічної реакції утворення електрохімічно активних частинок  $\text{CO}_2$  і  $\text{Li}_x\text{CO}_3^{2-x}$  при потенціалах  $-0,8$  та  $-1,7\text{ В}$  ( $\text{Pt}|\text{O}_2/\text{O}^{2-}$  електрод порівняння) відповідно. Обидва процеси є незворотними, а електровідновлення  $\text{Li}_x\text{CO}_3^{2-x}$  проходить із дифузійним контролем доставки деполяризатора до поверхні електрода. Методами РФА, СЕМ та спектроскопії КРС встановлено, що катодний продукт – аморфний карбон, із високою розупорядкованістю.

Агломеровані частинки складаються із деградованих графітових структур із приблизним розміром кристалітів – 30–40 нм. Їх загальний вигляд нагадує модель «пом'ятого паперу».

Методом циклічної вольтамперометрії досліджено особливості сумісного електровідновлення  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  та  $\text{CO}_2$ . Встановлено, що при потенціалах -0,5 – -0,7 В (відносно Pt квазіоберненого електроду порівняння) на катоді утворюються карбіди вольфраму. Дослідження показали, що в залежності від тиску  $\text{CO}_2$  та концентрації  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  у системі можна отримати матеріал різного складу: порошки вольфраму, карбону, напівкарбіду та монокарбіду вольфраму, а також композити на їх основі. При вмісті 9,3 мас.%  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ , тиску  $\text{CO}_2$  1,5 МПа, густині катодного струму 0,1 А/см<sup>2</sup> та температурі 750 °С одержано композит гексагонального монокарбіду вольфраму  $\text{WC}$  з карбоном (вміст вільного С ~ 3,5 мас.%) із розміром часток 15–20 нм. Вихід продукту (швидкість осадження) для цієї системи становив 0,2 г/А·год. Електролітична суміш  $\text{Na,K|Cl-Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  (9,3 мас.%) при тиску газу  $\text{CO}_2$  0,75 МПа, густині катодного струму 0,08 А/см<sup>2</sup> за температури 750 °С забезпечує одержання нанокристалічного ( $d \sim 20$  нм) гексагонального напівкарбіду вольфраму  $\text{W}_2\text{C}$ . Використовуючи як електродний матеріал платину, можна одержувати композити  $\text{W}_x\text{C}_y/\text{C}$  з нанорозмірними ( $d \sim 30$  нм) частинками Pt (30 мас.%).

Із метою зниження тиску в системі та підвищення виходу кінцевого продукту в систему  $\text{Na,K|Cl-Na}_2\text{W}_2\text{O}_7\text{--CO}_2$  було введено карбонат літію  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Досліджено особливості сумісного електровідновлення компонентів ванни, встановлено потенціали, при яких можливе утворення карбідів вольфраму та підібрано концентрації вихідних речовин. Встановлено, що у цій системі сумісне відновлення компонентів синтезу карбіду вольфраму відбувається із літієвих комплексів вольфрамат- та карбонат-аніонів при потенціалах приблизно -1,1 – -1,3 В на граничному струмі відновлення карбону із  $\text{CO}_2$ , тобто синтез протікає в змішаному «термодинамічно-кінетичному» режимі. Необхідною умовою стабільного одержання карбідів вольфраму  $\text{W}_x\text{C}_y$  є створення надлишкового тиску  $\text{CO}_2$ . Проведені електролізи в

потенціостатичному та гальваностатичному режимах дали змогу підібрати необхідні умови для одержання монокарбідів вольфраму, а саме: вміст  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  – 16,5 мас.%;  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  – 4,1 мас.%; тиск  $\text{CO}_2$  – 0,5 МПа, температура розплаву – 750 °С, густина катодного струму – 0,15–0,3 А/см<sup>2</sup>, час електролізу – 2 години. Вихід продукту за цих умов становив ~0,3–0,4 г/А·год. Одержаний таким шляхом гексагональний карбід вольфраму WC має розмір часток ~10 нм. Параметри кристалічної решітки  $a = 2.8953$ ,  $c = 2.8384$  Å. Методом СЕМ та БЕТ з'ясовано, що такі карбіди складаються із порожнистих сферичних структур і мають розвинену поверхню до 140 м<sup>2</sup>/г.

Проведено оцінку електрокаталітичних властивостей синтезованих композитів на основі електролітичного карбіду вольфраму в реакції виділення водню у кислих розчинах. Для досліджень використовували продукти одержані із систем: (1) –  $\text{Na,K}[\text{Cl}]\text{--Na}_2\text{WO}_4\text{--NaPO}_3\text{--CO}_2$ ; (2) –  $\text{Na,K}[\text{Cl}]\text{--Na}_2\text{W}_2\text{O}_7\text{--CO}_2$ ; (3) –  $\text{Na,K}[\text{Cl}]\text{--Na}_2\text{W}_2\text{O}_7\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--CO}_2$ . Із порошків виготовлено електроди різного складу: WC/C,  $\text{W}_2\text{C}/\text{C}$ , WC/Pt (30 мас.%). Визначено вплив складу електродного матеріалу, його морфології та умов синтезу карбідів вольфраму на електрокаталітичну активність електродів. За результатами досліджень встановлено, що найбільш активним є електрод виготовлений із монокарбіду вольфраму WC з вільним C на поверхні, який одержаний у системі  $\text{Na,K}[\text{Cl}]\text{--Na}_2\text{W}_2\text{O}_7\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--CO}_2$ . Потенціал початку виділення водню для такого електроду становить -0,02 В, перенапруга виділення водню  $\eta$  складає – -110 мВ (при  $i_k = 10$  мА/см<sup>2</sup>), струм обміну –  $7,0 \times 10^{-4}$  А/см<sup>2</sup>, нахил Тафеля – -85 мВ/дек. Високу каталітичну активність таких карбідів (композитів) визначають такі основні чинники як морфологія поверхні та її площа, наявність вільного карбону і розмір часток. Також встановлено, що активність напівкарбіду вольфраму  $\text{W}_2\text{C}$  у реакції виділення водню нижча за WC. Перенапруга виділення водню для такого карбіду становить -280 мВ (при силі струму 10 мА/см<sup>2</sup>), густина струму обміну –  $3,4 \times 10^{-4}$  А/см<sup>2</sup>, нахил Тафеля – -167 мВ/дек.

З'ясовано, що каталітична активність одержаного нами композиту WC/C не поступається сучасним каталізаторам, і його доцільно використовувати як електрокаталізатор у реакції виділення водню.

**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 CO<sub>2</sub>.

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

## 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, 2020.

The thesis work presents the results of research aimed at the development of scientific principles of electrochemical synthesis of tungsten carbides with the necessary properties for electrocatalysis. The regularities of electroreduction of tungsten and carbon-containing compounds are investigated, the properties of the obtained tungsten carbide and carbon composites are clarified and the correlation between synthesis conditions and electrocatalytic activity in the hydrogen evolution reaction is established. The relevance of the study is justified by the prospects of using the electrochemical method to obtain dispersed composite materials with a unique structure and morphology with low energy costs for electrolysis and with a minimum amount of impurities in the final product.

The thermodynamic calculations allowed to establish possible ways of reduction of tungsten carbide precursors and components of an electrolytic bath. For

the synthesis of tungsten carbides, temperatures (700–800 °C) and systems of the following composition were chosen: Na,K|Cl – Na<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub> – CO<sub>2</sub>, Na,K|Cl – Na<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub> – Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na,K|Cl – Na<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub> – Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – CO<sub>2</sub>. In them, the source of tungsten is Na<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, and carbon – Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and CO<sub>2</sub>. The equimolar mixture of NaCl – KCl was chosen as the components of the background electrolyte, because at temperatures of 700–800 °C the potentials of cathodic decomposition of NaCl and KCl are more negative in comparison with the compounds of synthesis precursors. In addition, NaCl and KCl are cheap and well soluble in water, which simplifies the washing of the final product.

The peculiarities of electroreduction of Na<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in an equimolar NaCl–KCl melt at a temperature of 750 °C were investigated by the method of cyclic voltammetry. It is established that the reduction potential  $W$  from Na<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub> against the background of NaCl – KCl (decomposition potential  $\sim -2$  V) is  $\sim -1.0$  V relative to the Pt/O<sub>2</sub> reference electrode. The electrode process is irreversible and its nature is diffuse. Tungsten was obtained by electrolysis in the form of coatings on the cathode (average thickness of 1  $\mu$ m) and powders (product yield – 0.5 g/A·h). The average size of cubic tungsten crystallites was in the range of 25 – 30 nm. The crystal lattice parameter  $a = 3.16$  Å.  $W$  agglomerates have a dendritic shape.

It is confirmed that the electroreduction of carbon in the Na,K|Cl – CO<sub>2</sub> system occurs by a three-stage ECE mechanism. Potential and galvanostatic electrolyses were performed in the NaCl–KCl–CO<sub>2</sub> system with a CO<sub>2</sub> pressure of 1.0–1.5 MPa at temperatures of 700–750 °C. The chemical and phase composition, morphological and structural features of the obtained carbon products were studied by X-ray diffraction, SEM, TEM, and Raman spectroscopy methods. The cathode product was a mixture of carbon phases of different structure and morphology: polycrystalline graphite, graphene fragments, amorphous carbon, multiwall carbon nanotubes or nanofibers. It is established that with increasing current density, the average outer diameter of the tubes decreases, but the product yield and the share of nanotubes in the total mass of this product increases. The content of nanotubes in the cathode product can reach 40%.

A study of the electroreduction of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  against the background electrolyte  $\text{NaCl-KCl}$  was carried out. It was found that the electroreduction of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  to carbon occurs through the stage of a preliminary chemical reaction to form electrochemically active particles of  $\text{CO}_2$  and  $\text{Li}_x\text{CO}_3^{2-x}$  at potentials of  $-0.8$  and  $-1.7$  V ( $\text{Pt}|\text{O}_2/\text{O}^{2-}$  reference electrode), respectively. Both processes are irreversible, and the electroreduction of  $\text{Li}_x\text{CO}_3^{2-x}$  takes place with diffusion control of the delivery of the depolarizer to the electrode surface. X-ray diffraction, SEM and Raman spectroscopy revealed that the cathode product is a high disordered amorphous carbon. Agglomerated particles consist of degraded graphite structures with an approximate crystallite size of  $30\text{--}40$  nm. Their general appearance resembles the model of "crumpled paper".

Peculiarities of compatible electrical reduction of  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  and  $\text{CO}_2$  were investigated by the method of cyclic voltammetry. It is established that at a potential of  $-0.5$  -  $-0.6$  V (relative to Pt quasi reference electrode) tungsten carbides are formed at the cathode. Studies have shown that depending on the  $\text{CO}_2$  pressure and  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  concentration in the system, it is possible to obtain material of different composition: powders of tungsten, carbon, semi-carbide and tungsten monocarbide, as well as composites based on them. With  $9.3$  wt.% of  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CO}_2$  pressure of  $1.5$  MPa, with cathode current density of  $0.1$  A/cm<sup>2</sup> and a temperature of  $750$  °C, a composite of hexagonal tungsten monocarbide WC with carbon (content of free C  $\sim 3.5$  wt.%) was obtained. Particles size of WC is  $15\text{--}20$  nm. The product yield (deposition rate) for this system is  $0.2$  g/A·h. The electrolytic mixture of  $\text{Na,K|Cl-Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  ( $9.3$  wt.%) at a  $\text{CO}_2$  gas pressure of  $0.75$  MPa, with cathode current density of  $0.08$  A/cm<sup>2</sup> at a temperature of  $750$  °C provides nanocrystalline ( $d \sim 20$  nm) hexagonal tungsten carbide  $\text{W}_2\text{C}$ . Using platinum as the electrode material,  $\text{W}_x\text{C}_y/\text{C}$  composites with nanosized ( $d \sim 30$  nm) Pt particles ( $30$  wt%) can be obtained.

In order to reduce the pressure in the system and increase the yield of the final product in the system  $\text{Na, K|Cl-Na}_2\text{W}_2\text{O}_7\text{--CO}_2$ , lithium carbonate  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  was added. Peculiarities of compatible electrical reduction of bath components are investigated, potentials at which formation of tungsten carbides is possible are established and

concentrations of initial substances are selected. It is established that in this system the compatible reduction of tungsten carbide synthesis components occurs from lithium complexes of tungstate and carbonate anions at potentials of approximately -1.1 – -1.3 V at the limiting current of carbon reduction from CO<sub>2</sub>, ie the synthesis proceeds in a mixed “thermodynamically-kinetic” mode. A necessary condition for the stable production of tungsten carbides W<sub>x</sub>C<sub>y</sub> is the creation of excess CO<sub>2</sub> pressure. Conducted electrolysis in potentiostatic and galvanostatic modes allowed to select the necessary conditions for the production of tungsten monocarbides, namely: Na<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub> content – 16.5 wt.%; Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 4.1 wt.%; CO<sub>2</sub> pressure – 0.5 MPa, melt temperature – 750 ° C, cathode current density – 0.15–0.3 A/cm<sup>2</sup>, electrolysis time – 2 hours. The yield of the product under these conditions was ~ 0.3–0.4 g/A·h. The obtained hexagonal tungsten carbide WC has a particle size of ~ 10 nm. Crystal lattice parameters  $a = 2.8953$ ,  $c = 2.8384$  Å. It was found by the SEM and BET methods that such carbides consist of hollow spherical structures and have a developed surface up to 140 m<sup>2</sup>/g.

The electrocatalytic properties of the synthesized composites based on electrolytic tungsten carbide in the reaction of hydrogen evolution in acidic solutions are evaluated. Products obtained from the following systems were used for research: (1) – Na,K|Cl–Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>–NaPO<sub>3</sub>–CO<sub>2</sub>; (2) – Na, K|Cl–Na<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>–CO<sub>2</sub>; (3) – Na,K|Cl – Na<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>–Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–CO<sub>2</sub>. Electrodes of different composition are made of powders: WC/C, W<sub>2</sub>C/C, WC/Pt (30 wt.%). The influence of the electrode material composition, its morphology and conditions of tungsten carbide synthesis on the electrocatalytic activity of the electrodes is determined. According to the research results, the most active electrode is tungsten monocarbide WC with free C on the surface, which is obtained from the system Na,K|Cl – Na<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub> – Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – CO<sub>2</sub>. The onset potential is -0.02 V, the overvoltage of hydrogen  $\eta$  is -110 mV (at  $I_c = 10$  mA/cm<sup>2</sup>), the exchange current –  $7.0 \times 10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup>, the Tafel slope – -85 mV/dec. The high catalytic activity of such carbides (composites) is determined by the following main factors: surface morphology and its area, the presence of free carbon and particle size. It was also found that the activity of tungsten carbide W<sub>2</sub>C in the

hydrogen evolution reaction is lower than WC. The overvoltage of hydrogen evolution is -280 mV (at a current of 10 mA/cm<sup>2</sup>), the exchange current density is  $3.4 \times 10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup>, the Tafel slope is -167 mV/dec.

It was found that the catalytic activity of our obtained WC / C composite is not inferior to modern catalysts, and it is advisable to use it as a catalyst in the reaction of hydrogen evolution.

**The practical importance of the obtained results.** The results obtained in this work can be used in the development of technology for the electrochemical production of dispersed tungsten carbide for electrocatalysis for the hydrogen evolution reaction. The studied process of electroreduction of carbon and carbon-containing compounds in molten salts can be the basis of modern technologies of electrochemical utilization of CO<sub>2</sub>.

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

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

*в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:*

1. Novoselova I.A., **Kuleshov S.V.**, Volkov S.V., Bykov V.N. Electrochemical synthesis, morphological and structural characteristics of carbon nanomaterials produced in molten salts. *Electrochimica Acta*. 2016. Vol. 211. P. 343–355. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.05.160 (*особистий внесок здобувача: аналіз та обробка 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; обробка рентгенограм; участь під час досліджень СЕМ, електрокаталітичних випробувань; участь в обговоренні результатів та підготовці рукопису статті*)
3. Новоселова І.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 обробка 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, обробка рентгенограм, участь під час досліджень СЕМ, участь в обговоренні результатів та підготовці рукопису статті*)
5. Novoselova I.A., **Kuleshov S.V.**, Fedoryshena E.N., Bykov V.N. Electrochemical synthesis of tungsten carbide in molten salts, its properties and

applications. *ECS Transactions*. 2018 . Vol. 86, № 14. P. 81–94. DOI: 10.1149/08614.0081ecst (особистий внесок здобувача: синтез порошків карбідів вольфраму; аналіз та обробка 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 карбонових 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, № 10. P. 317–331. DOI: 10.1149/09810.0317ecst (особистий внесок здобувача: модернізація електрохімічних комірок для дослідження особливостей електровідновлення  $\text{CO}_3^{2-}$ ; проведення електролізів; зйомка та аналіз рентгенограм; обробка зображень СЕМ; участь в обговоренні результатів та підготовці рукопису статті)

*які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:*

8. Новоселова І.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  $\text{W}_2\text{C}$  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 W<sub>2</sub>C 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 І.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 карбиду 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)

## ЗМІСТ

|                                                                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| АНОТАЦІЯ .....                                                                                                         | 2  |
| ВСТУП.....                                                                                                             | 17 |
| РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ СУЧАСНОГО СТАНУ ДОСЛІДЖЕНЬ МЕТОДІВ<br>СИНТЕЗУ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ КАРБІДІВ ВОЛЬФРАМУ $WC$ ТА $W_2C$ ..... | 22 |
| 1.1. Діаграма стану вольфрам–карбон .....                                                                              | 23 |
| 1.2. Будова та загальні фізико-хімічні властивості карбідів вольфраму .....                                            | 25 |
| 1.3. Синтез карбідів вольфраму .....                                                                                   | 31 |
| 1.3.1. Особливості синтезу нанорозмірних карбідів вольфраму .....                                                      | 32 |
| 1.3.2. Електрохімічний метод синтезу карбідів вольфраму.....                                                           | 36 |
| 1.4. Використання карбідів вольфраму .....                                                                             | 38 |
| 1.5. Електрокаталітичні властивості карбідів вольфраму .....                                                           | 39 |
| 1.6. Узагальнення літературного огляду і постановка задач досліджень.....                                              | 45 |
| РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ<br>ЕКСПЕРИМЕНТУ.....                                               | 46 |
| 2.1. Використані реактиви .....                                                                                        | 46 |
| 2.2. Конструкції експериментальних комірок для електрохімічних досліджень... 47                                        |    |
| 2.2.1. Високотемпературні електрохімічні комірки .....                                                                 | 47 |
| 2.2.2 Низькотемпературна електрохімічна комірка для електрокаталітичних<br>досліджень.....                             | 50 |
| 2.3. Електрохімічні дослідження .....                                                                                  | 51 |
| 2.3.2. Методика вольтамперних досліджень та електролізу.....                                                           | 53 |
| 2.3.3. Електрокаталітичні дослідження.....                                                                             | 55 |
| 2.4. Фізико-хімічні методи дослідження.....                                                                            | 56 |
| 2.4.1. Рентгенофазовий аналіз.....                                                                                     | 56 |
| 2.4.2. Електронна мікроскопія .....                                                                                    | 57 |
| 2.4.3. Спектроскопія комбінаційного розсіювання світла (Раман) .....                                                   | 58 |
| 2.4.4. Метод капілярної конденсації азоту .....                                                                        | 59 |
| 2.4.5. Диференціально-термічний аналіз .....                                                                           | 59 |

|                                                                                                                                              |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| РОЗДІЛ 3. ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ НАНОРОЗМІРНИХ КАРБІДІВ<br>ВОЛЬФРАМУ В ІОННИХ РОЗПЛАВАХ .....                                                | 61  |
| 3.1. Термодинамічний аналіз процесів електрохімічного синтезу .....                                                                          | 61  |
| 3.2. Парціальне електровідновлення прекурсорів синтезу карбідів вольфраму ....                                                               | 68  |
| 3.2.1. Електровідновлення іонів вольфраму в хлоридних розплавах .....                                                                        | 70  |
| 3.2.2. Електровідновлення карбону із хлоридно-карбонатних розплавів .....                                                                    | 73  |
| 3.3. Сумісне електровідновлення іонів W та C. Одержання карбіду вольфраму ...                                                                | 86  |
| 3.3.1 Сумісне електровідновлення $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ та $\text{CO}_2$ .....                                                    | 89  |
| 3.3.2. Сумісне електровідновлення вольфраму та карбону із $\text{Na,K Cl-Na}_2\text{W}_2\text{O}_7\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-CO}_2$ ..... | 98  |
| Висновки до розділу 3 .....                                                                                                                  | 103 |
| РОЗДІЛ 4. КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОГО КАРБІДУ<br>ВОЛЬФРАМУ У РЕАКЦІЇ ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ .....                                       | 105 |
| 4.1. Вплив умов синтезу (складу електролітичної ванни) на електрокаталітичну<br>активність карбідів вольфраму .....                          | 106 |
| 4.2. Вплив складу електродного матеріалу на каталітичну активність.....                                                                      | 110 |
| 4.3. Порівняння активності одержаних композитів із сучасними каталізаторами<br>які використовуються при катодному виділенні водню .....      | 115 |
| Висновки до розділу 4 .....                                                                                                                  | 117 |
| ВИСНОВКИ.....                                                                                                                                | 118 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....                                                                                                              | 120 |

## ВСТУП

**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 ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ) спонукає до пошуку нових, дешевих, нетоксичних, стійких електрокаталізаторів. Перспективними матеріалами-замінниками металів Pt групи є карбіди вольфраму ( $\text{WC}$ ,  $\text{W}_2\text{C}$ ,  $\text{WC}_{1-x}$ ).

У промисловості карбіди вольфраму одержують шляхом безпосереднього відновлення карбоном вольфрамової кислоти чи вольфрамового ангідриду, методом синтезу із елементів у середовищі відновлювального газу (метан, оксид карбону, водень) та газофазним синтезом. Але ці методи не дають змоги одержати матеріали із властивостями, необхідними для цілеспрямованого застосування 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 (ВЕС). 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  $\text{CO}_2$ . 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 нанокompatитів  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  із вуглецевими D-структурами, а також нанокристалів карбиду 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 фізико-хімічних 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  $\text{W}_x\text{C}_y/\text{C}$  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 в 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 (ПЕМ, СЕМ) – для визначення морфології отриманих композитів; рентгенофлюорисцентний аналіз (XRF) та енергодисперсійний рентгенівський аналіз (EDX) – для встановлення елементного складу зразка; спектроскопія комбінаційного розсіювання світла (КРС) – 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 м<sup>2</sup>/г). Розроблено новий склад хлоридно-оксидної електролітичної ванни Na,K|Cl–Na<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>–Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–CO<sub>2</sub>, який дав змогу знизити тиск CO<sub>2</sub> в електролізері з 1,5 до 0,5 МПа та підвищити чистоту і вихід монокарбіду вольфраму.

Вперше встановлено, що:

- використання Na<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub> замість Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> дає змогу відмовитись від NaPO<sub>3</sub>, наявність якого в електролітичній ванні є необхідною умовою у відомих методах синтезу WC;
- електрохімічне відновлення Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> включає попередню хімічну реакцію утворення різних електрохімічно активних частинок, зокрема CO<sub>2</sub> та Li<sub>x</sub>CO<sub>3</sub><sup>2-x</sup>, які розряджаються при різних потенціалах з утворенням карбону;

– механізм електрохімічного синтезу карбідів вольфраму із системи  $\text{Na,K|Cl-Na}_2\text{W}_2\text{O}_7\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-CO}_2$  відрізняється від раніше відомих, оскільки сумісне відновлення компонентів синтезу (літієвих комплексів вольфрамат- і карбонат-аніонів) відбувається при близьких потенціалах (-1,1 – -1,3 В) на граничному струмі відновлення  $\text{CO}_2$ ;

– 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  $\text{CO}_2$ .

**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 основний обсяг експериментальної роботи, а саме: вольтамперометричні 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 конференціях, зокрема: «Сучасні проблеми 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 Науково-практичному 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 (Київ, 2020). Наукових конференціях молодих вчених ІЗНХ 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.

## **РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ СУЧАСНОГО СТАНУ ДОСЛІДЖЕНЬ МЕТОДІВ СИНТЕЗУ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ КАРБІДІВ ВОЛЬФРАМУ $WC$ ТА $W_2C$**

Карбід вольфраму, вперше отриманий Анрі Муасаном у 1893 р., до теперішнього часу залишається основним компонентом металокерамічних твердих сплавів, широко використовуваних в металообробці, електротехніці, при виготовленні різноманітних різців, сверدل, абразивних дисків, доліт для буріння, при виготовленні снарядів і сердечників бронебійних куль, може замінити хромування тощо. А після публікації статті Levy і Boudart у 1973 році [1] про подібність електронних структур Pt і WC, карбіди вольфраму стали використовуватися як заміна благородних металів у різноманітних каталітичних процесах.

Виробництво карбідів вольфраму в світі з кожним роком постійно зростає завдяки їх унікальним властивостям (висока твердість, зносостійкість, температурна стабільність, висока електропровідність) і широкому використанню в різних галузях промисловості. На сьогодні найбільшими виробниками є країни Азіатсько-Тихоокеанського регіону (Китай, Індія, Японія), Європи, Північної та Південної Америки. Ключові підприємства-виробники: Sandvik AB (Швеція), Kennametal Inc. (США), Ceratizit S.A. (Люксембург), Extramet AG (Швейцарія), Federal Carbide Company (США), Guangdong Xianglu Tungsten Co., Ltd. (Китай), Nanchang Cemented Carbide Co., Ltd. (Китай), Jiangxi Yaosheng Tungsten Co., Ltd. (Китай), Japan New Metal Co., Ltd. (Японія), China Tungsten (Сямень) та Eurotungstene (Франція). Аналітики вважають, що до 2024 року складений річний темп зростання ринку карбіду вольфраму становитиме понад 3,5% [2, 3].

Тому пошук нових дешевих методів синтезу карбідів вольфраму із заданими властивостями є необхідною умовою для розвитку різних галузей промисловості на сучасному етапі.

### 1.1. Діаграма стану вольфрам–карбон

Знання особливостей фазової діаграми систем W–C необхідно для дослідників, що займаються синтезом карбідів, для ідентифікації і характеристики одержуваних продуктів. Фазова діаграма ілюструє межі існування окремих фаз, а також умови переходу одних фаз в інші, у залежності від якісного й кількісного складу та зовнішніх умов. У якості зовнішніх умов може виступати: температура, тиск, напруженість магнітного поля тощо. Найбільш поширеними є фазові діаграми, які характеризують фізико-хімічну взаємодію окремих металів чи неметалів між собою залежно від температури. Діаграми стану дають важливу інформацію про фазовий склад в рівноважних (або близьких до них) умовах, а також про температури початку і кінця різних фазових перетворень [4].

Вперше фазова діаграма вольфрам-карбон була побудована та описана Сайксом в 1930 році [5]. Із появою нових методів дослідження старі дані уточнювалися та доповнювалися новими [6–10]. По вивченню діаграми W–C на сьогодні існує велика кількість робіт (як зазначають автори [9], близько 500).

На сучасному етапі найбільш повно і узагальнено фазова діаграма стану W–C розглянута та описана О.С. Курловим, О.І. Гусєвим [6–8, 11]. У роботах зазначено, що в системі W–C крім вольфраму та карбону існують дві карбідні фази WC та  $W_2C$  і кожна з них має декілька певних інтервалів температур та концентрацій. Основною фазою системи являється вищий (моно-) карбід вольфрам  $\delta$ -WC. Нижчий (напів-) карбід вольфраму  $W_2C$  має три модифікації: низькотемпературну  $\beta''$ - $W_2C$ , проміжну  $\beta'$ - $W_2C$  і високотемпературну  $\beta$ - $W_2C$ . В області складу між нижчим  $\beta$ - $W_2C$  і вищим  $\delta$ -WC карбідами вольфраму існує кубічна фаза  $\gamma$ - $WC_{1-x}$ . Серед усіх карбідних фаз стабільними є:  $\delta$ -WC,  $\beta$ - $W_2C$  та  $\beta''$ - $W_2C$ .

Авторами [11], на основі проаналізованих літературних та експериментальних даних, приведена узагальнена фазова діаграма стану системи W–C (рис. 1.1).

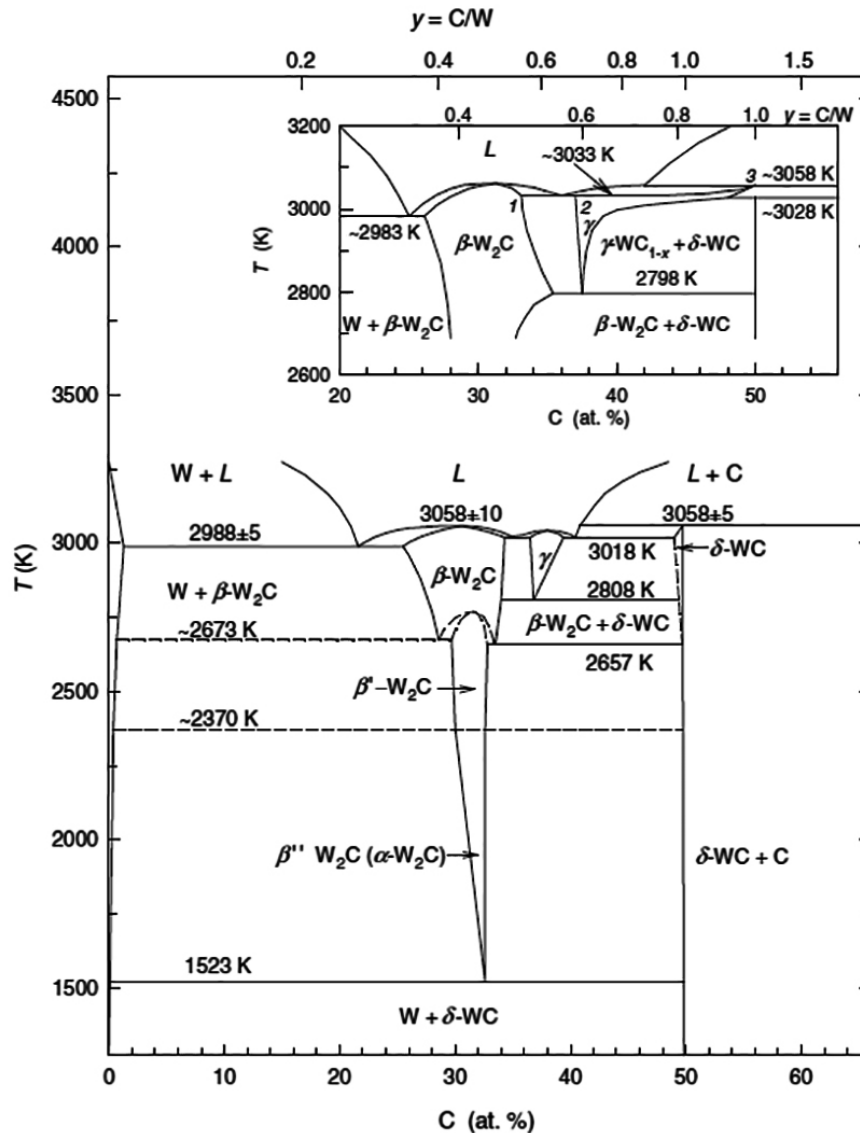


Рисунок 1.1 – Фазова діаграма системи W–C. На вставці показано високотемпературну ділянку системи W–C [11].

Гексагональний карбід WC стабільний при температурі від 300 до 3030–3050 К. Гексагональна неупорядкована фаза  $\beta$ -W<sub>2</sub>C має область гомогенності від WC<sub>0,34</sub>–WC<sub>0,52</sub> і стійка в температурному інтервалі від 2670–2720 К до температури плавлення 3000–3050 К. Ромбічна фаза  $\beta'$ -W<sub>2</sub>C має область гомогенності WC<sub>0,34</sub>–WC<sub>0,49</sub> і існує в інтервалі температур від 2370 до 2670–2750 К. Область гомогенності фази  $\beta''$ -W<sub>2</sub>C при 2300 К складає WC<sub>0,34</sub>–WC<sub>0,48</sub> і при пониженні температури звужується. При 1523 К у цієї фази із складом WC<sub>0,48</sub> область гомогенності уже відсутня. При температурі < 1523 К

нижчий карбід  $\beta''\text{-W}_2\text{C}$  розпадається на W і вищий карбід  $\delta\text{-WC}$ . Однофазний кубічний карбід  $\gamma\text{-WC}_{1-x}$  існує в інтервалі  $\text{WC}_{0,58} - \text{WC}_{0,65}$  при  $T > 2790\text{--}2810\text{ K}$  і також наявний у двохфазних областях  $\beta\text{-W}_2\text{C} + \gamma\text{-WC}_{1-x}$  і  $\gamma\text{-WC}_{1-x} + \delta\text{-WC}$ . Таким чином, серед карбідів вольфраму лише вищий гексагональний карбід  $\delta\text{-WC}$  практично не має області гомогенності, а решта, нижчий карбід  $\text{W}_2\text{C}$  і кубічний  $\gamma\text{-WC}_{1-x}$  мають помітні області гомогенності [6–8, 11].

## 1.2. Будова та загальні фізико-хімічні властивості карбідів вольфраму

Характерні фізико-хімічні властивості карбідів вольфраму пояснюються особливостями їх будови. Головним чинником, який впливає на будову, є наявність карбону в решітці металу.

Електронна структура карбідів вольфраму та природа хімічного зв'язку, моделювалась методами квантової хімії і підтверджена експериментально [12–22]. Основні кристалохімічні дані для стабільних модифікацій карбиду вольфраму WC:  $\delta\text{-WC}$ ,  $\beta'\text{-W}_2\text{C}$  та  $\beta''\text{-W}_2\text{C}$  наведено в таблиці 1.1. Нижче коротко описано будову цих стабільних фаз.

Таблиця 1.1 – Кристалохімічні дані фазових модифікацій [22]

| Параметри           | $\delta\text{-WC}$ | $\beta'\text{-W}_2\text{C}$  | $\beta''\text{-W}_2\text{C}$ |
|---------------------|--------------------|------------------------------|------------------------------|
| Сингонія            | Гекс.              | Орторомб.                    | Гекс.                        |
| Просторова група    | $P6m2$             | $Pbcn$                       | $P6_3/mmc$                   |
| Структурний тип     | $B_h(\text{WC})$   | PbO чи $\text{Mo}_2\text{C}$ | $L'3(\text{W}_2\text{C})$    |
| Періоди решітки, нм |                    |                              |                              |
| a                   | 0,2906             | 0,4728                       | 0,3002                       |
| b                   | –                  | 0,6009                       | –                            |
| c                   | 0,2837             | 0,5193                       | 0,4750                       |
| Символ Пірсона      | $hP2$              | –                            | $hP3$                        |

У гексагональній фазі  $\delta\text{-WC}$  атоми вольфраму і карбону формують прості гексагональні підгратки, які чергуються в послідовності ...ABAB.... Атоми

карбону розташовуються в центрах тригональних призматичних міжвузлів металевої підгратки. Атоми вольфраму займають позиції  $1a$  з координатами  $(0; 0; 0)$ , атоми карбону – позиції  $1d$  з координатами  $(1/3; 2/3; 1/2)$  (рис. 1.2.а) [20–22].

Міжатомні взаємодії в  $\delta$ -WC мають комбінований тип – включають іонну, ковалентну і металеву складові. Металевий зв'язок W–W утворюється за рахунок делокалізованих W5d-станів, розташованих поблизу рівня Фермі. Іонна компонента обумовлена частковим перенесенням густини заряду між атомами вольфраму і карбону за рахунок різниці їх електронегативностей ( $EN_W = 2.36$  і  $EN_C = 2.55$ ) [20–22].

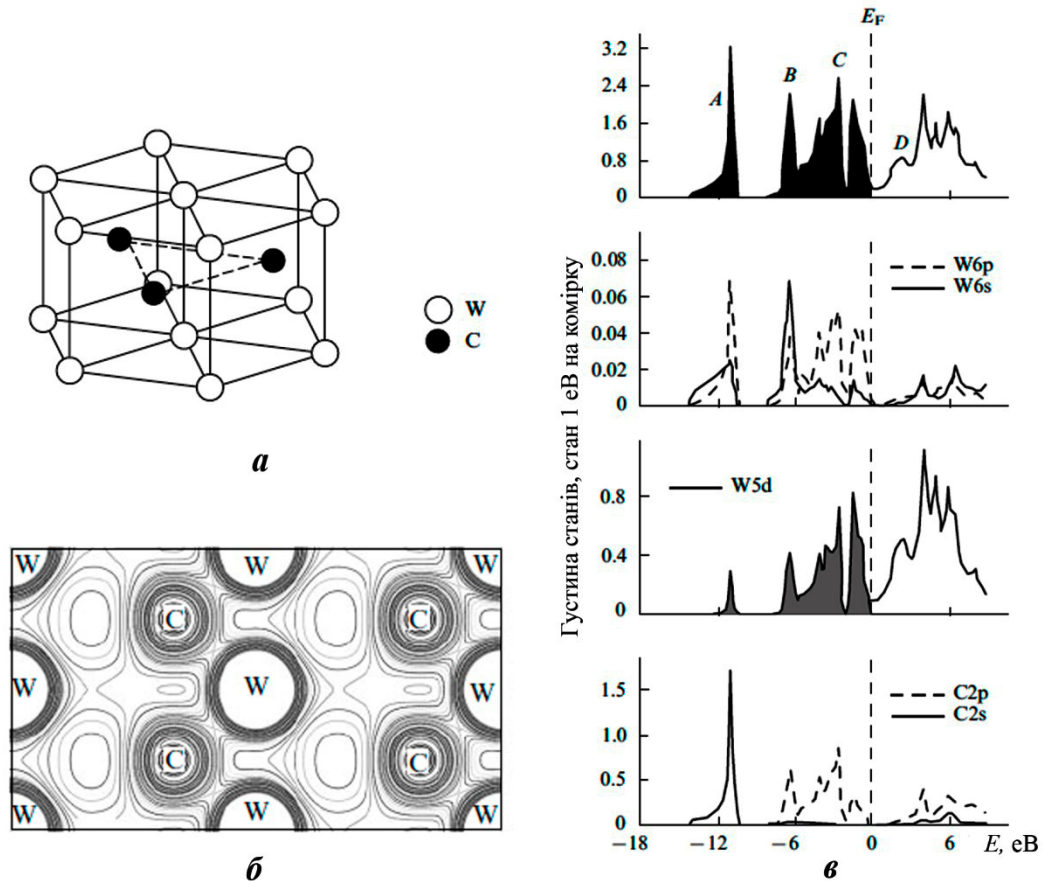


Рисунок 1.2 – Кристалічна структура (а), карта розподілу густини заряду валентних станів у площині (001) (б) та повні і парціальні густини станів (в) гексагонального  $\delta$ -WC [20–22].

Ковалентний зв'язок W–C формується за рахунок перекривання  $C2p$ - і  $W5d$  -станів. Про наявність направлених ковалентних зв'язків W–C свідчить карта розподілу густини заряду (рис. 1.2.б). На посилений ковалентний зв'язок у гексагональній фазі WC вказує велика концентрація електронної густини уздовж зв'язків W–C [20–22].

Квантово-хімічними методами розрахунків описано електронну будову гексагонального  $\delta$ -WC. На рис. 1.2.в показано спектри розподілення повних і парціальних густин станів. Для  $\delta$ -WC нижня смуга *A* відповідає зоні  $C2s$ -станів і розташовується в енергетичному інтервалі від -14,5 до -10,3 еВ нижче  $E_F$ . Наступна група зон (смуга *B*) утворена змішаними  $C2p$ - і  $W5d$ - станами. Зайнята смуга *C* поблизу рівня Фермі (в інтервалі від -2,5 еВ до  $E_F$  еВ) в основному складається з  $W5d$  -станів. Рівень Фермі для  $\delta$ -WC перетинає  $W5d$ -подібні зони і розташовується поблизу мінімуму парціальних станів між зв'язуючими (*C*) і антизв'язуючими (*D*) станами [20–22].

Кристалічні структури всіх модифікацій  $W_2C$  утворені на основі гексагональної щільноупакованої (ГЦУ)-підґратки вольфраму, в якій половина октаедричних міжвузлів зайнята атомами карбону, і відрізняються характером розподілу карбонових атомів по окта- міжвузлях. Стабільні структури  $\beta'$ - $W_2C$  та  $\beta''$ - $W_2C$  містять атоми карбону і вакансії, з певним порядком розміщення по всіх площинах неметалевої підґратки (рис. 1.3.а). Для  $\beta'$ - $W_2C$  перпендикулярно осі *c* поперемінно чергуються неметалеві атомні площини (00*z*), в яких кожна вакансія оточена шістьма атомами карбону або кожен атом карбону оточений шістьма вакансіями; ступінь заповнення цих площин атомами карбону відповідно становить 2/3 і 1/3. У структурі  $\beta''$ - $W_2C$  всі неметалеві атомні площини (00*z*) мають однаковий впорядкований розподіл атомів карбону і вакансій, ступінь заповнення їх атомами C дорівнює 1/2. Фрагменти кристалічних решіток  $\beta'$ - $W_2C$  та  $\beta''$ - $W_2C$  показано на рис. 1.3.б [20–22].

Електронну будову напівкарбідів вольфраму  $\beta'$ - $W_2C$  та  $\beta''$ - $W_2C$  описано виходячи із теоретичних розрахунків повних і парціальних густин станів [20–22]. На рис. 1.3.в, г видно, що в область  $C2s$ -зон (в інтервалі від -15 до -12 еВ

нижче  $E_F$ ) незначний вклад вносять валентні  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -стани вольфраму. Загальна гібридна  $p$ - $d$ -смуга (розташована в інтервалі від -9 eV до  $E_F$ ) чітко ділиться на дві частини: нижня (від -9 до -4.5 eV) та верхня (від -4.5 eV до  $E_F$ ). Нижня містить переважаючі вклади  $C2p$ -станів, які відповідають за ковалентні  $p$ - $d$ -зв'язки W–C. Верхня частина включає в основному вклади  $W5d$ -стану, що утворюють W–W зв'язок у металевій підґратці  $W_2C$ . Для обох модифікацій субкарбідів вольфраму рівень Фермі перетинає  $W5d$ -подібні зони, і це вказує на те, що  $\beta'$ - $W_2C$  та  $\beta''$ - $W_2C$  мають металеву провідність.

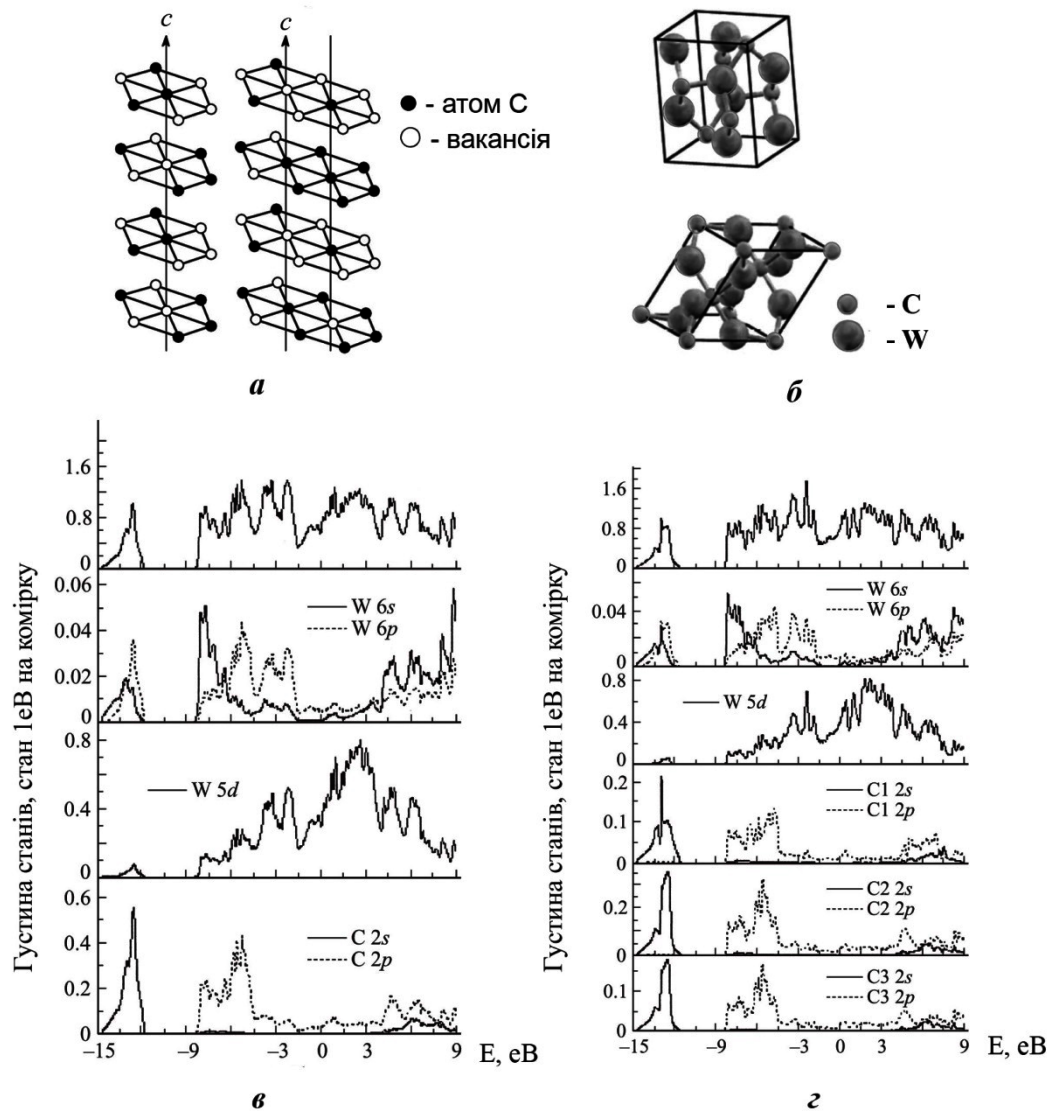


Рисунок 1.3 – Тип розподілення атомів С і вакансій у структурах  $\beta'$ - $W_2C$  та  $\beta''$ - $W_2C$  (а); фрагменти кристалічних решіток (б); повні і парціальні густини станів (в, г) [20–22].

Усі ці особливості структури обумовлюють унікальні фізико-хімічні властивості карбідів вольфраму, а саме: високу металеву провідність, твердість і тугоплавкість, хімічну стабільність, та дають змогу використовувати їх як каталізатори в багатьох хімічних та електрохімічних реакціях. Фізичні властивості карбідів вольфраму наведено в таблиці 1.2.

Таблиця 1.2 – Основні фізичні властивості карбідів вольфраму [5, 22–27].

| Властивість                                                                      | WC                    | W <sub>2</sub> C*     |
|----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Колір                                                                            | сірий                 | сірий                 |
| Твердість:                                                                       |                       |                       |
| по Роквеллу                                                                      | 81                    | 80                    |
| по Віккерсу, кгс/мм <sup>2</sup>                                                 | 2000–2700             | 2000–2700             |
| мікротвердість, кгс/мм <sup>2</sup>                                              | 1700–1800             | 1990                  |
| Густина, г/см <sup>3</sup>                                                       | 15,77                 | 17,2                  |
| Температура плавлення, °C                                                        | 2780                  | 2755                  |
| Теплопровідність<br>(при 27 °C), Вт×м <sup>-1</sup> ×К <sup>-1</sup>             | 0,293                 | 0,293                 |
| Питомий опір (при 20 °C),<br>мкОм×см                                             | 19,2                  | 75,7                  |
| Електропровідність<br>(при 20 °C), Ом <sup>-1</sup> ×см <sup>-1</sup>            | 52200                 | 13200                 |
| Температурний коефіцієнт<br>електричного опору, ×10 <sup>3</sup> К <sup>-1</sup> | 0,495<br>(20–1500 °C) | 1,95<br>(200–2000 °C) |

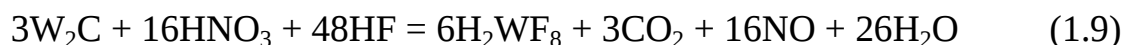
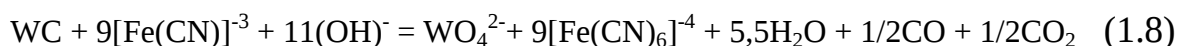
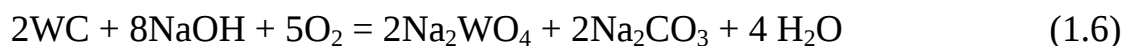
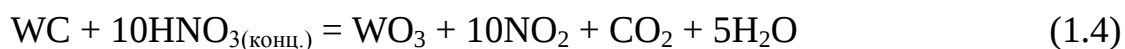
\* – дані приведено для стабільної гексагональної фази β"-W<sub>2</sub>C

Карбіди вольфраму є хімічно стійкими матеріалами. Але вони дуже чутливі до наявності кисню у середовищі їх застосування і тому вчені велику увагу приділяють вивченню їх стійкості до окиснення [32–41]. Стабільність карбідів вольфраму до окиснення, передусім, залежить від їх дисперсності і

морфології [32–41]. Так, температура початку окиснення крупнозернистого (розмір зерен 6 мкм) порошку WC складає 660 °С. Дрібнозернистий WC (розмір 20–500 нм) швидко окиснюється на повітрі за температури 470–510 °С. Для W<sub>2</sub>C спостерігається схожа залежність. Окиснення можливо за реакціями (1.1–1.3).



Монокарбід вольфраму WC стійкий на повітрі, не реагує з водою, розбавленими кислотами та лугами, гідратом аміаку, стійкий до азоту аж до температури плавлення. Основні хімічні властивості наступні: розкладається киплячою концентрованою азотною кислотою та «царською горілкою» за реакціями (1.4) та (1.5) відповідно [5–7, 19, 22–31]. За температури 500–550 °С реагує з лугами, утворюючи вольфрамат натрію Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> згідно реакції (1.6). При кімнатній температурі реагує з фтором, із хлором – при нагріванні до температури 600–800 °С (1.7). Розчиняється в лужному розчині K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] згідно реакції (1.8) [42]. Напівкарбід вольфраму W<sub>2</sub>C має подібні хімічні властивості. Із хлором реагує при температурі 400 °С з утворенням WCl<sub>6</sub> та графіту. На відміну від WC, розбавлена суміш HNO<sub>3</sub> + HF (1:4) розчиняє W<sub>2</sub>C при кімнатній температурі (1.9) [23].



### 1.3. Синтез карбідів вольфраму

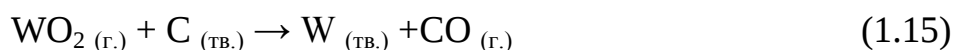
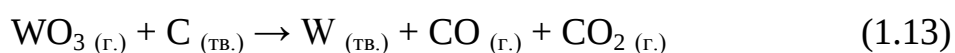
Анрі Муасан (в 1893 р.) одержав карбід вольфраму методом нагрівання порошків вольфраму і карбону при температурі нижче точки плавлення ( $\sim 2700^\circ\text{C}$ ). Суть методу полягає в тому, що порошок вольфраму, одержаний відновленням вольфрамового ангідриду  $\text{WO}_3$  карбоном чи воднем, карбідизують і розплавляють в печі при температурі  $2700\text{--}3000^\circ\text{C}$ , потім заливають у спеціальні форми. Отримані таким чином шматки карбіду подрібнюють за допомогою гвинтових пресів чи дробарок, розмелюють в молоткових, вихрових, стержневих чи шарових млинах та просівають на віброситах [5].

Більш широкого застосування отримав метод синтезу із елементів у середовищі відновлювального газу (метану, оксидом карбону, воднем). Карбіди вольфраму утворюються в результаті хімічних реакцій (1.10) та (1.11):



В основі цього методу лежить механізм дифузії карбону у вольфрам за наявності середовища карбонвмісних газів. Температура синтезу становить  $1300\text{--}2200^\circ\text{C}$ . В залежності від температури та умов можна одержати частинки розміром від 12 до 30 мкм. Головним недоліком методу прямого синтезу із елементів являється утворення не чистих сполук, а сумішей  $\text{W}\text{--}\text{WC}$  чи  $\text{W}\text{--}\text{W}_2\text{C}\text{--}\text{WC}$  [5].

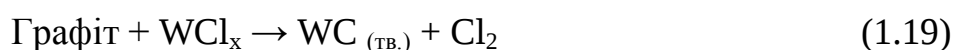
Карбід вольфраму в промисловості одержують шляхом безпосереднього відновлення вугіллям вольфрамової кислоти чи вольфрамового ангідриду [5]. Відновлення відбувається стадійно, з утворенням оксидів і металічного вольфраму з подальшою карбідизацією:





Цей метод дає змогу значно збільшити вміст зв'язаного карбону в карбідах, підвищити ступінь повноти проходження реакції та зменшити вміст вільного карбону. За цим методом можна отримати порошки карбіду вольфраму із субмікронним розміром часток ( $< 1$  мкм).

Іншим перспективним промисловим методом синтезу карбідів вольфраму є газофазний синтез [5]. В його основі лежить використання гетерогенних хімічних реакцій газ–тверде тіло або газ–рідина на поверхні підкладки. Леткі сполуки елемента, який необхідно осадити, випаровуються, і отриманий пар піддається термічному розкладу або реагує з іншими газами чи парами на підкладці; при цьому нелеткі продукти реакції осідають у вигляді покриття. Для синтезу карбідів вольфраму використовують два способи газофазного синтезу: накарбонування твердого металу або металевого покриття в середовищі, що містить вуглеводень (реакція (1.18)) та розкладу леткого галогеніду металу на поверхні графіту при температурі, досить високій для забезпечення можливості протікання взаємної дифузії карбону і осадженого металу (реакція (1.19)).



За цим методом можна отримувати однорідний порошок чи покриття з розміром зерен карбідів вольфраму від 5 до 500 нм, але він є досить складним в своїй технічній реалізації та потребує великих енергозатрат.

### 1.3.1. Особливості синтезу нанорозмірних карбідів вольфраму

Як показано вище, отримати карбіди вольфраму нескладно. Але для цілеспрямованого застосування в якості електрокаталізаторів із певними набором властивостей, цей процес є не простим. Найбільшою проблемою є синтез матеріалів із розміром часток менше 100 нм, тобто наноматеріалів.

Методи для отримання наноматеріалів розділяють на два принципово різних типи: так звані «знизу-вгору» і «зверху-вниз». У першій групі методів реалізується утворення наночастинок з атомів і молекул, тобто досягається

укрупнення вихідних частинок до частинок нанометрового розміру. У другій групі методів нанометрові розміри частинок досягаються за допомогою дроблення великих часток, порошків або зерен в твердих тілах. Розподіл технологій наносинтезу на дві групи проводиться з урахуванням ключової стадії, при якій власне і утворюється наноструктура [43]. Для одержання наноструктурованих карбідів вольфраму використовуються як методи першої групи, так і другої. Серед великої кількості сучасних методів синтезу нанокристалічних карбідів вольфраму [5–7, 23, 24, 44–88] варто відзначити наступні: механосинтез, плазмохімічний метод, електричний вибух провідника (ЕВП), самопоширюючий високотемпературний синтез (СВС), електрохімічний та їх різноманітні модифікації і поєднання. Нижче коротко описано основні принципи та приклади застосування для одержання карбідів вольфраму.

*Механохімічний синтез* є однією із найбільш продуктивних «сухих» хімічних технологій, які не потребують або мінімізують використання розчинників для проведення хімічних реакцій. В основі цього методу лежать механохімічні реакції – хімічні перетворення, ініційовані або прискорені механічним впливом. При механічній дії на тверді суміші відбуваються процеси подрібнення речовини, прискорення масопереносу, гомогенізації компонентів сумішей, внаслідок чого відбувається активація хімічної взаємодії реагентів [43, 53, 54, 64]. Яскравим прикладом одержання нанорозмірних карбідів вольфраму за цим методом є роботи О.С. Курлова та О.І. Гусева [53, 54]. Авторами запропоновано модель механічного розмелу порошків. Використовуючи крупнозернисті порошки WC (середній розмір часток 6 мкм) було одержано нанокристалічні порошки карбіду вольфраму із середнім розміром часток 10–20 нм. Авторами встановлено, що розмір часток після розмелу залежить від кутової швидкості обертання кульового млина, маси порошку, що розмелюється, та розміру часток вихідного порошку.

*Плазмохімічний синтез нанопорошків* – хімічний метод отримання високодисперсних порошків нітридів, карбідів, боридів і оксидів, який полягає в протіканні реакції в низькотемпературній плазмі далеко від рівноваги при

високій швидкості утворення зародків нової фази і малій швидкості їх росту [43, 50, 52, 56, 60]. Авторами [60] розроблено технологію отримання нанопорошків карбіду вольфраму за цим методом. Плазмохімічний синтез нанорозмірних частинок карбіду вольфраму був проведений на модернізованій установці електродугового випаровування електродів. Вихідною сировиною для одержання карбіду вольфраму використовували порошок WC із середнім розмірів частинок 8–13 мкм, порошкоподібний вольфрам і вольфрамовий ангідрид ( $WO_3$ ). Найбільший вихід нанорозмірних частинок карбіду вольфраму забезпечував крупнозернистий порошок карбіду вольфраму. Середній розмір синтезованих наночастинок карбідів вольфраму складав 2–10 нм. Недоліком методу є те, що незважаючи на використання різноманітних методів очистки, авторам не вдалося повністю усунути побічні продукти синтезу.

Нанопорошки можна отримувати методом *електричного вибуху провідника* при проходженні по ньому потужного імпульсу струму тривалістю близько 1 мкс і густиною від  $10^4$  до  $10^6$  А·мм<sup>-2</sup>. Для цієї мети використовується дріт діаметром від 0,1 до 1,0 мм. ЕВП представляє собою різку зміну агрегатного стану металу в результаті інтенсивного виділення енергії в ньому при пропусканні імпульсного струму великої густини. Електровибух супроводжується генерацією ударних хвиль і створює можливість швидкого нагріву металів зі швидкістю понад  $1 \cdot 10^7$  К/с до високих температур  $T > 10^4$  К. На початковій стадії електровибуху нагрів провідника супроводжується його лінійним розширенням з відносно невеликою швидкістю близько 2 м/с. На стадії вибуху в результаті проходження імпульсу струму метал перегрівається вище температури плавлення, відбувається розширення речовини провідника зі швидкістю до  $5 \cdot 10^3$  м/с, і перегрітий метал диспергується. Тиск і температура на фронті ударної хвилі досягають декількох сотень мегапаскалей (тисяч атмосфер) і порядку  $10^4$  К. У результаті конденсації в потоці швидко розширеного пару утворюються частинки дуже малих розмірів [43]. Прикладом використання цього методу можна вказати роботу [62]. Авторами вдалося одержати методом ЕВП порошки карбідів вольфраму  $\beta$ -WC ( $WC_{1-x}$ ),  $W_2C$  та

різні модифікації вольфраму ( $\alpha$ -W і  $\beta$ -W) в ацетилен-аргоновому середовищі та в середовищі рідких вуглеводнів (гексан  $C_6H_{14}$ , бензол  $C_6H_6$ , толуол  $C_6H_5CH_3$  і декан  $C_{10}H_{22}$ ). Досліджено їх властивості методами РФА, СЕМ, БЕТ та термічного аналізу. Встановлено, що основними факторами які впливають на склад утворених порошків є енергія яка введена в провідник до вибуху, енергія дугової стадії та властивості середовища синтезу.

*Самопоширючий високотемпературний синтез* це процес твердого горіння реагентів при температурі від 2500 до 3000 К [43]. Принцип методу полягає в тому, що деякі речовини можуть загорятися при локальному нагріві. Спочатку в тонкому поверхневому шарі ініціюється екзотермічна реакція. Тепло, яке виділилось, прогріває наступні шари і викликає теплове самоприскорення реакції. Перевагами цього методу є те, що не потрібно ззовні затратити велику кількість теплової енергії для розігріву великого об'єму шихти, оскільки використовується тепло хімічних реакцій. Також під час синтезу відбувається самоочищення вихідних продуктів. Як приклад успішного одержання карбідів вольфраму за цим методом можна привести роботи групи вірменських вчених (А.Р. Зурначяна, Х.В. Манукяна, С.Л. Харатяна та ін.) [49,55, 56]. Одержання карбідів вольфраму відбувалося в декілька стадій, які включали в себе: підготовку вихідних речовин, проведення СВС та промивку одержаних порошків. Аналіз одержаних зразків проводили методами РФА, РФЕ, БЕТ та СЕМ. Вченими вдалося синтезувати субмікронні (розмір часток 20–26 нм) композитні суміші WC/C чи  $W_2C/C$  з високою питомою поверхнею (близько  $55 \text{ м}^2$ ).

У роботі [62] запропоновано спосіб отримання порошків карбіду і оксиду вольфраму шляхом *рідиннофазного осадження і мікрохвильового випалу*. Вивчена кінетика термолізу вольфрамової кислоти. Встановлено, що під час термолізу відбувається видалення вільної і кристалізаційної води з утворенням оксидних фаз вольфраму різних модифікацій. Використовуючи інертні добавки у вигляді сажі авторами отримано порошкоподібні композити на основі вольфрамової кислоти або оксиду вольфраму з частинками нанодисперсного

розміру, які використовували як прекурсор для синтезу карбіду вольфраму. Синтез проводили в муфельній мікрохвильовій печі при температурі 1000 °C протягом 15 хв. У результаті було отримано карбід вольфраму гексагональної структури з питомою поверхнею 5–15 м<sup>2</sup>/г. Запропонована схема одержання карбіду вольфраму:  $\text{H}_2\text{WO}_4/\text{C} \rightarrow \text{WO}_3/\text{C} \rightarrow \text{W} \rightarrow \text{W}_3\text{C} \rightarrow \text{W}_2\text{C} \rightarrow \text{WC}$ . Встановлено, що залежно від кількості введеної карбонової сажі можна отримувати оксидні або карбідні фази вольфраму різних модифікацій, а також знижувати розмір часток, збільшувати температуру саморозігріву зразків і питому поверхню одержуваних порошків.

Нанорозмірні карбіди вольфраму можна одержувати не лише у вигляді порошків, але і як покриття на різних підкладках. У роботі [76] наночасточки карбіду вольфраму одержано в декілька стадій. Спочатку піролізом  $\text{W}(\text{CO})_6$  в 1-октадекані одержано колоїдний вольфрам, а потім методом центрифугування та нагрівання при 900 °C отримано тонкі покриття металічного W та  $\text{W}_2\text{C}/\text{WC}$  розміром зерен 50–300 нм. У роботі [60] покриття WC на основі нікелю товщиною 0,8–1 мм з розміром зерен 45–125 мкм на NiCrBSiCFe підкладці одержано методом лазерного облицювання.

Кожен з перерахованих методів має свої переваги і недоліки в залежності від пред'явлених вимог. Перевагами є те, що одні з них забезпечують високу продуктивність, інші дають змогу одержати досить чисті продукти. Але всі вони мають певні недоліки: майже всі включають декілька стадій, деякі з них енергозатратні, вимагають дорогих прекурсорів і використання складного устаткування, тривалих і складних стадій очищення кінцевого продукту від середовища синтезу тощо.

### 1.3.2. Електрохімічний метод синтезу карбідів вольфраму

Перспективним методом для одержання нанорозмірних порошків карбідів вольфраму є *високотемпературний електрохімічний синтез* (ВЕС) [77–89]. За цим методом у сольових розплавах можна отримувати карбіди вольфраму у вигляді ультрадисперсних порошків і покриттів високого ступеня чистоти,

здійснювати легування та модифікацію продукту під час синтезу. Також він дає змогу вирішити надзвичайно важливу проблему утилізації діоксиду карбону, оскільки ВЕС включає використання  $\text{CO}_2$  чи карбонатів лужних і лужно-земельних металів.

Вперше порошки карбідів вольфраму і молібдену електрохімічним методом синтезовані Andrieux J.L. та Weiss G. в 1948 році із розплаву  $\text{LiF}-\text{BaF}_2-\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{MeO}_3$  (де  $\text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$ ). Температура синтезу складала  $800^\circ\text{C}$ , щоб запобігти розкладу карбонату, який виступав в ролі джерела карбону для формування карбідів. Дещо пізніше Heinen H.J., C.L. Barber та Don H. Baker із розплавів  $\text{KCl}-\text{KF}-\text{Na}_2\text{SiO}_3$  та  $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{Na}_2\text{CO}_3$  одержали суміш  $\text{WC}$ ,  $\text{W}_2\text{C}$ , металічного вольфраму та карбону. У їх дослідженнях джерелом вольфраму слугував  $\text{WO}_3$ , а карбону – графітовий анод [77].

Подальший розвиток методу ВЕС карбідів був пов'язаний із його теоретичним обґрунтуванням та реалізацією на практиці. Вагомий внесок у розвиток методу зроблено групою українських вчених під керівництвом В.І. Шаповала в 80–90-их роках ХХ ст. в ІЗНХ НАНУ [80–82]. Науковцями проведено термодинамічний аналіз можливості здійснення ВЕС, обґрунтовано режими його проведення та розроблено принципи управління багатоелектронними процесами електровідновлення металів та неметалів і способів зближення їх потенціалів.

Суть ВЕС металоподібних тугоплавких сполук полягає в одночасному або послідовному проведенні багатоелектронних електрохімічних реакцій виділення металу і неметалу, у результаті яких на катоді утворюється і осідає необхідний продукт (необхідною умовою реалізації електрохімічного синтезу є наявність електронної провідності в осаджуваній сполуці) [77–88].

Практична реалізація ВЕС карбідів вольфраму полягає в підборі складу електроліту, катодної густини струму, температури, часу електролізу тощо. Експериментальні умови отримання карбідів вольфраму, склад електролітичних ванн, параметри електролізу приведені в роботі [87].

Виходячи з цього, ВЕС карбідів вольфраму можна здійснювати використовуючи як прекурсор  $\text{WO}_3$  чи оксисіль лужного металу, а в якості джерела карбону – діоксид карбону під надлишковим тиском або карбонат іон  $[\text{CO}_3^{2-}]$ .

#### **1.4. Використання карбідів вольфраму**

Завдяки своїм унікальним властивостям, карбіди вольфраму широко використовуються в сучасних технологіях, у першу чергу для виготовлення різноманітних високотвердих, зносостійких та корозійностійких інструментів в різних галузях промисловості, військовій справі, енергетиці, сільському господарстві, медицині, побуті тощо [5–7, 10, 23, 24, 29–31, 44, 90–92].

Найчастіше карбіди вольфраму застосовують у складі твердих сплавів із металами (Co, Ni, Zr, Ta, Ti, Nb) чи карбідами (ZrC, TiC, TaC). Такий клас матеріалів має назву «спечені тверді сплави» (Cemented carbides) [29, 30]. Найбільше використовують сплави WC–Co з вмістом Co від 5 до 30 мас.% і з розміром часток WC 1–10 мкм. Такі сплави мають високу міцність на стиск, хорошу стійкість до стирання, високий модуль пружності, а також хорошу ударну стійкість. Їх використовують як покриття, яке запобігає хімічній або тепловій деградації ріжучих кромek свердел, циркуляційних пил, фрез тощо. У сільському господарстві застосовують наплавлення на деталі с/г машин, які швидко зношуються, із метою підвищення їх терміну роботи. У машинобудуванні використовуються при виготовленні клапанів, поршнів високого тиску та різноманітних деталей двигунів. У військовій промисловості з карбідів вольфраму виготовляють бронебійні осердя куль та снарядів.

Прикладом використання в електротехнічній промисловості карбідів вольфраму є виготовлення тиглів та інших деталей високотемпературних печей. Також WC входить до складу спечених електричних контактів типу Ag-WC, Cu-WC, в яких він виконує роль твердої і зносостійкої складової та запобігає швидкому виходу контактів з ладу.

Цікавим застосуванням карбідів вольфраму є їх використання в установках для опріснення морської води [91]. Нанорозмірний WC у цих установках відіграє роль фототермального матеріалу завдяки хімічній стійкості, зносостійкості, високого модуля пружності, твердості та нетоксичності. При використанні нанорозмірних плівок монокарбіду вольфраму коефіцієнт корисної дії установки становив майже 91% і забезпечував досить високий вихід чистої питної води.

Оскільки карбід вольфраму не токсичний матеріал, його використовують у медицині, зокрема в хірургії та стоматології. Карбідом вольфраму покривають леза чи наконечник хірургічного інструменту. Таке покриття дає змогу одержати тонше і міцніше лезо та підвищити довговічність інструменту.

Завдяки високій електропровідності, корозійній стійкості та здатності протистояти більшості каталітичних отрут, карбіди вольфраму (WC і  $W_2C$ ) все частіше досліджуються на предмет їх застосування для різних електрокаталітичних процесів [93–151].

### **1.5. Електрокаталітичні властивості карбідів вольфраму**

Початок робіт, присвячених вивченню електрокаталітичної активності карбідів вольфраму, відноситься до першої половини 70-х років XX століття після появи в 1973 році статті Levy і Boudart [1] про подібність електронних структур платини і монокарбіду вольфраму. У роботі показано, що каталітична активність карбіду вольфраму схожа до каталітичної активності металів Pt-групи завдяки подібній електронній структурі. Дослідження електронної будови Pt та WC проводились із використанням теорії функціонала густини (DFT) [132, 152, 153]. Порівняння загальної густини станів (DOS) для Pt і WC показано на рис. 1.4. Із картини густини станів WC (рис. 1.4.а) видно явне перекриття ліній *p-d* WC, причому лінії *C2p*-зон і *W 5d*-зон мають однакову форму і інтенсивність в інтервалі енергій між -2,5 і -8 eV, та розширення *d*-смуги у положенні між зв'язуючими і антизв'язуючими станами. Схожу будову

має і платина (рис. 1.4.б). Також форма лінії DOS поблизу центра  $d$ -смуги WC (-2,25 eV) аналогічна з платиною (рис.1.4.в).

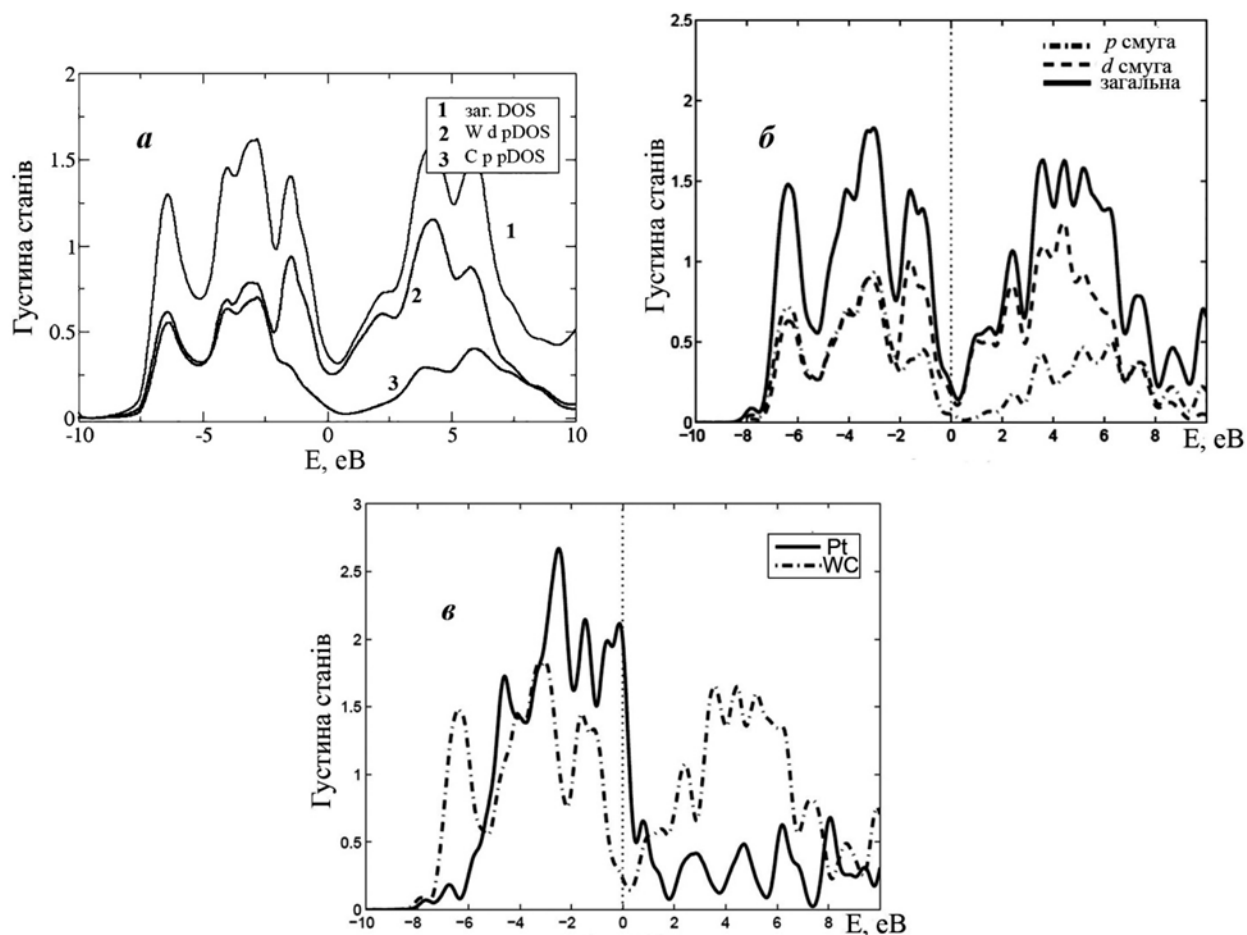


Рисунок 1.4 – Порівняння густини станів Pt і WC: (а) – DOS гексагонального WC; (б) – DOS Pt; (в) – порівняння загальних DOS платини та карбиду вольфраму[132, 152, 153].

Для використання в якості електрокаталізаторів WC та  $W_2C$  повинні мати гарну електрохімічну стабільність у робочих умовах. Дослідження [94,95] показали, що карбід вольфраму при досить високих анодних потенціалах може окислюватися з утворенням на поверхні частинок оксиду вольфраму. Це призводить до того, що при довгостроковій експлуатації пристроїв погіршуються їх характеристики та робота в цілому. Проведено ряд досліджень, пов'язаних із корозійною стійкістю карбідів вольфраму в розчинах електролітів.

У роботі [94] досліджено корозійну стійкість карбіду вольфраму в сульфатній кислоті (4,5 та 9,9 N). Встановлено, що швидкість корозії карбідів вольфраму збільшується у розведених розчинах  $H_2SO_4$ . Різні швидкості корозії пояснюються змінами питомої поверхні, розмірами зерен, а також різним ступенем сегрегації частинок карбіду вольфраму. Авторами також зроблено висновок, що корозійна стійкість карбіду вольфраму залежить від умов та методів синтезу.

Аналізуючи дані авторів [154], які вивчали електрохімічну стабільність карбіду вольфраму в широкому діапазоні pH розчинів і прикладених до електрода потенціалів, можна зробити висновок про те, що WC є електрохімічно стабільними в кислих середовищах і в катодній області потенціалів, тобто його можна використовувати в якості електродного матеріалу для різних електрокаталітичних реакцій. На рис. 1.5 показані криві хроноамперометричного та хронопотенціометричного титрування для WC-електрода у діапазоні pH 0,5–13 (а) та при струмах 0,1 і 0,0  $mA/cm^2$  (б).

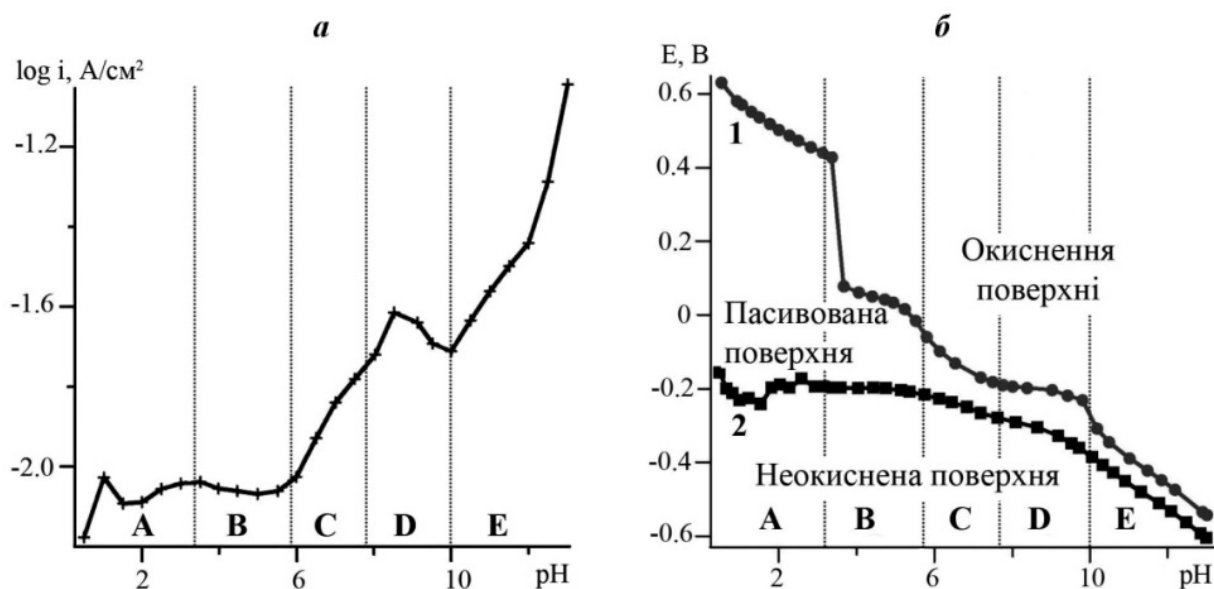


Рисунок 1.5 – Криві хроноамперометричного (а) і хронопотенціометричного (б) титрування для WC: 1 – 0,1; 2 – 0  $mA/cm^2$  [154].

Каталітична активність карбідів вольфраму багатьма авторами оцінювалась для різних реакцій та в різних умовах, з урахуванням цілого ряду параметрів: методів та умов синтезу, характеру поверхні, розміру, ступеня сегрегації частинок тощо [93–151]. У таблиці (додаток Б) приведено приклади використання високодисперсних карбідів вольфраму як ефективного електрокаталізатора.

Серед усіх зазначених варіантів використання карбідів вольфраму як каталізатора, особлива увага приділяється реакції виділення водню (РВВ) [118–151]. РВВ – це катодна реакція, що протікає при електрохімічному розщепленні води. Вона є класичним прикладом реакції двохелектронного перенесу, що дає можливість виробляти водень, критично важливий хімічний реагент і паливо. В електролізерах для досягнення високої енергетичної ефективності поділу води та управління РВВ необхідно використовувати каталізатор на основі платини або композитних матеріалів, що її містять, щоб мінімізувати перенапругу виділення водню. Але через високу вартість благородних металів виробництво водню за допомогою РВВ є досить затратним методом. Використовуючи дешевші і надійніші каталізатори на основі карбідів вольфраму можна створювати недорогі джерела водневого палива та застосовувати, наприклад, у паливних елементах двигуна внутрішнього згорання з нульовим рівнем викидів.

Нижче коротко описано механізм електролітичного виділення водню. Реакція виділення водню з кислих і лужних розчинів проходить різними шляхами [156–160]. Як вище зазначено, карбіди вольфраму є стабільними в кислих середовищах тому розглянемо механізм лише для кислих розчинів. У них джерелом водню служать іони гідроксонію, розряд яких на катоді призводить до утворення газоподібного водню (1.10).



Цей процес складається з ряду послідовних стадій і може відбуватися за різними шляхами, у залежності від конкретних умов:

1. Доставка до поверхні електрода частинок гідроксонію, протікає часто без істотних гальмувань;

2. Безпосередньо розряд іонів водню з утворенням адсорбованих атомів водню (реакція Фольмера) (1.11):



3. Відведення атомів водню від поверхні катода. Ця стадія в свою чергу може протікати трьома шляхами: каталітичною рекомбінацією, електрохімічною десорбцією і емісією.

При каталітичному механізмі відведення атомів водню відбувається за рахунок їх рекомбінації в молекули з одночасною десорбцією, причому роль каталізатора виконує матеріал електрода (реакція Тафеля) (1.12).



Електрохімічна десорбція видалення атомів водню з поверхні електрода відбувається в результаті розряду іонів водню на вже адсорбованих атомах за рівнянням (реакція Гейровського) (1.13).



При емісійному механізмі адсорбовані атоми водню випаровуються з поверхні електрода у вигляді вільних атомів  $\text{H}_{\text{адс}} = \text{H}$  з їх подальшою об'ємною рекомбінацією в молекули водню.

Відповідно до теорії рекомбінації величина перенапруги  $\eta$  залежить тільки від поверхневої концентрації атомарного водню при проходженні струму і не залежить від рН і складу розчину, тому такий механізм легко відрізнити від механізму уповільненого розряду (наприклад за значенням коефіцієнта  $b$  в рівнянні Тафеля, який повинен бути рівний  $-0,029$  В, виходячи з рівняння  $b_k = 2,303 \cdot R \cdot T / 2 \cdot F$ ). Однак, ця рівність практично ніколи не виконується у зв'язку з енергетичною неоднорідністю поверхні твердих металів. Тому при використанні рівнянь теорії сповільненої рекомбінації необхідно враховувати ступінь заповнення поверхні адсорбованим воднем  $\text{H}_{\text{адс}}$ , що призводить до зміни коефіцієнта  $b$ . На поверхні з логарифмічною ізотермою адсорбції залежність перенапруги  $\eta$  від густини струму описується рівнянням:

$$\eta = a - 2,3R \cdot T / 2\beta \cdot F \cdot \lg i_k \quad (1.43)$$

де  $\beta$  - коефіцієнт, що враховує неоднорідність поверхні  $0 < \beta < 1$ .

Якщо, наприклад,  $\beta = 0,25$ , то  $b = 0,118$  В і збігається зі значенням  $b$  для випадку, коли сповільненою є стадія розряду.

Таким чином, природу сповільненої стадії можна визначити тільки вивчивши залежність перенапруги  $\eta$  від  $pH$  і складу розчину при врахуванні ступеня заповнення поверхні. Якщо сповільненою є стадія рекомбінації атомів водню, то швидкість реакції буде тим вище, чим вище каталітична активність матеріалу до реакції рекомбінації.

Для механізму з уповільненою стадією електрохімічної десорбції (Гейровського) у кінетичному рівнянні також необхідно врахувати ступінь заповнення поверхні  $H_{adc} - \Theta$ .

Якщо  $\Theta \rightarrow 1$  або не залежить від потенціалу, то тоді для сповільненої стадії електрохімічної десорбції будуть справедливі всі закономірності кінетики, що відповідають стадії уповільненого розряду. Розрізняються ці стадії значеннями ємності, визначеними із кривих виключення струму або іншими нестационарними методами. Значення ємності при сповільненій десорбції вище внаслідок наявності на поверхні  $H_{adc}$ .

Абсолютні значення величин кінетичних РВВ залежать від природи лімітуючої стадії і додержання при їх оцінці постійних значень потенціалу  $E$  і перенапруги  $\eta$ . Також вони обумовлені характером ізотерми, яка підпорядковується адсорбції атомарного водню, що утворюється на першій стадії реакції. Так, при реалізації механізму Фольмера-Гейровського в умовах уповільненого розряду, при  $k_2/k_1 \geq 1$ ,  $b_k = 2,303 R \cdot T / (1 - \alpha) \cdot F = 0,116$  В ( $\alpha = 0.5$ ); при  $k_2/k_1 \leq 1$  та  $\eta \leq R \cdot T / F$ ,  $b_k = 0,09$  В і при  $\eta > R \cdot T / F - b_k = 0,118$  В. У випадку механізму Фольмера-Тафеля: коли  $k_3/k_1 \leq 1$ ,  $b_k = 2,303 R \cdot T / 2F = 0,029$  В;  $k_3/k_1 \leq 1 - b_k = 2,303 R \cdot T / 2F = 0,029$  В.

### 1.6. Узагальнення літературного огляду і постановка завдань досліджень

Аналіз літературних джерел показав, що одними з перспективних і одночасно дешевих і доступних каталітичних матеріалів є карбіди вольфраму  $WC$  та  $W_2C$ . Завдяки своїм властивостям, які пояснюються особливостями будови, їх можна використовувати як самостійні каталізatori замість платини, так і як носії платини в каталізаторах у різних електрохімічних установках. Промисловими та нетрадиційними методами синтезу не завжди можна одержати дешеві карбіди вольфраму з необхідними параметрами для електрокаталізу, а ВЕС в сольових розплавах забезпечує одержання карбідів вольфраму які відповідають таким вимогам. За цим методом можна отримувати нанокристалічні сполуки карбіду вольфраму високого ступеня чистоти, здійснювати одностадійне легування та модифікацію продукту під час синтезу.

Виходячи з наведеного, були сформульовані наступні завдання дослідження:

- 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.

## РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для вирішення поставлених завдань цієї роботи застосовані наступні методи дослідження: термодинамічний аналіз, метод циклічної вольтамперометрії (ЦВА), рентгенофазовий аналіз (РФА), просвічуюча та скануюча електронна мікроскопія (ПЕМ, СЕМ), рентгенофлюорисцентний аналіз (XRF), енергодисперсійний рентгенівський аналіз (EDX), спектроскопія комбінаційного розсіювання світла (КРС), капілярна конденсація азоту (методи Брюнера–Еммета–Теллера та Баррета–Джойнера–Халенді), диференціальна термогравіметрія (ДТГ).

### 2.1. Використані реактиви

Для електрохімічних досліджень фоновим електролітом слугував еквімолярний розплав NaCl–KCl (1:1). NaCl та KCl (кваліфікації «х.ч.») попередньо сушилися при температурі 150 °C протягом 12 годин, з подальшим сплавлянням у платиновому тиглі за температури 700 °C. Охолоджений розплав розтирали в агатовій ступці і повторно висушували. NaPO<sub>3</sub> («х.ч.») перед застосуванням просушували при температурі 150°C протягом 3 годин у сушильній шафі. Для сушки використовували сушильну шафу моделі «СНОЛ–2,5.2,5.2,5/2М».

Як джерело вольфраму для синтезу карбідів використовували дивольфрамат натрію Na<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. За відсутності комерційно доступного Na<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub> було попередньо здійснено його синтез за методикою [161]. Суміш висушених при температурі 150 °C Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> та WO<sub>3</sub> (кваліфікації «х.ч.») ретельно подрібнювали та перемішували в агатовій ступці, потім розплавляли в платиновому тиглі при 750 °C протягом 10 хв. Після цього охолоджували на повітрі. Склад отриманого продукту досліджували методом РФА. На рис. 2.1. зображена дифрактограма синтезованого Na<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Положення та інтенсивність дифракційних піків відповідає картці № 00-032-1185 ICDD та № 96–210–6576 COD (Crystallography Open Database).

Джерелом карбону служив діоксид карбону (при тиску 0,1–1,7 МПа) та  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Вуглекислий газ (кваліфікації «х.ч.») використовували з балона з наступним сушінням у проміжній ємності (об'єм 2л) за допомогою силікагелю.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  («х.ч.») висушували протягом 24 годин при температурі 200 °С.

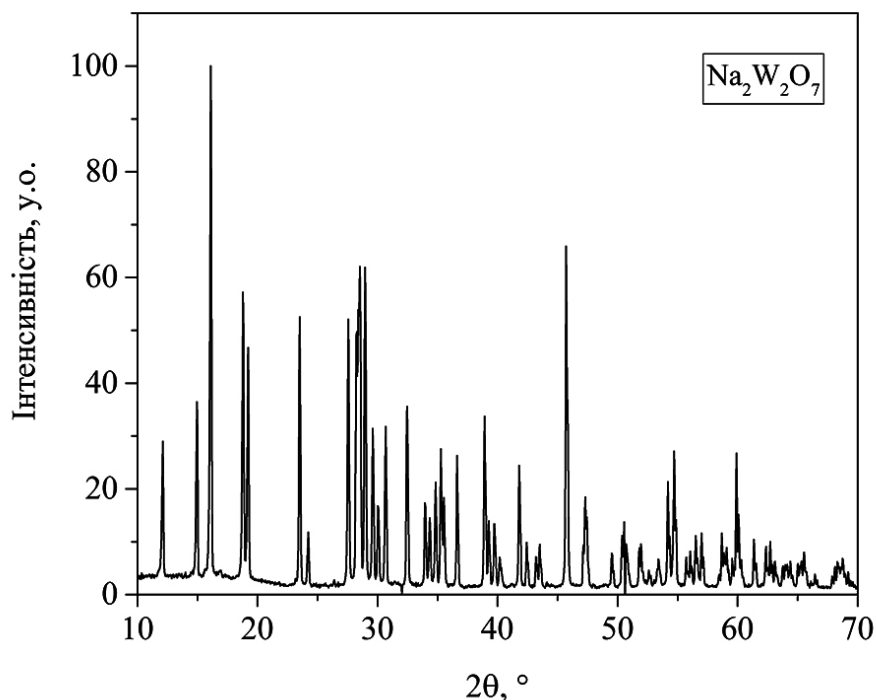


Рисунок 2.1 – Дифрактограма синтезованого  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ .

## 2.2. Конструкції експериментальних комірок для електрохімічних досліджень

### 2.2.1. Високотемпературні електрохімічні комірки

Електрохімічні дослідження проводили в спеціально сконструйованих електрохімічних установках, схеми яких показано на рис. 2.2. та 2.3.

Реактор хімічного синтезу (рис. 2.2.) призначений для здійснення хімічних та електрохімічних процесів, для яких необхідний режим підвищених температури і тиску. Апарат складається з електролізера (1) – сталевих стакана з масивною знімною кришкою, кріплення якої (6 болтів  $\varnothing$  16 мм) забезпечує герметичність комірки при тиску до 2,5 МПа. Стакан виготовлений із жароміцної сталі, здатної витримувати високу температуру до 1000 °С. Подача

газу в апарат здійснюється за допомогою вентиля введення газу (11). На кришці розміщено клапан скидання тиску з комірки (9). Газ подається в апарат за допомогою шлангів високого тиску (10) від газового балона. Між балоном і апаратом знаходиться сталевий ресивер (12) ємністю 2 літри з манометром (13) для поступового створення та тонкого регулювання заданого тиску в електролізері. Усередині ресивер заповнений осушуючим агентом – силікагелем марки «АСМ».

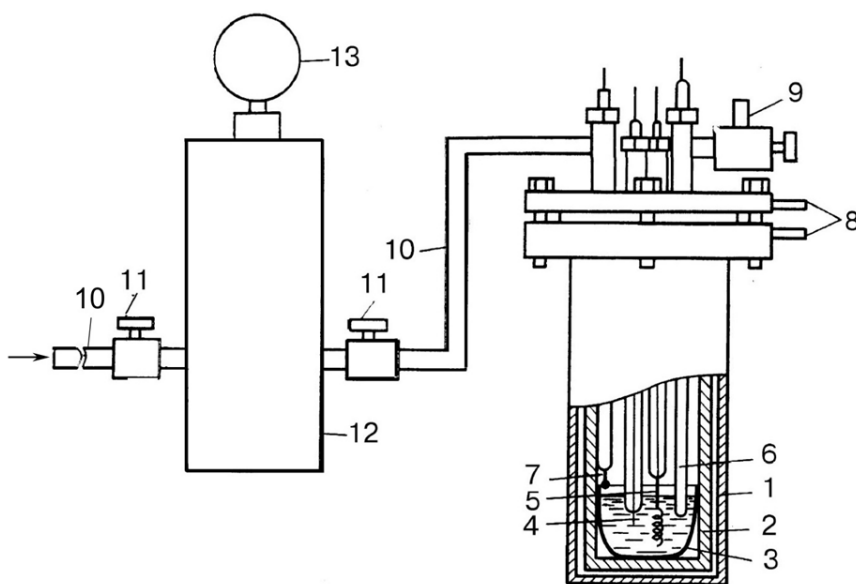


Рисунок 2.2 – Схема установки для роботи під тиском: 1 – сталевий реактор автоклавного типу; 2 – кварцовий стакан; 3 – тигель; 4 – індикаторний електрод; 5 – електрод порівняння; 6 – термопара; 7 – струмопровід; 8 – водне охолодження реактора; 9 – клапан скидання тиску в камері; 10 – з'єднувальний шланг; 11 – кран регулювання подачі газу; 12 – сталевий ресивер ( $V = 2$  л); 13 – манометр.

Комірка, схема якої показано на рис. 2.3, дає змогу проводити досліди у вакуумі чи газовому середовищі під невисоким тиском та температурою до  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Електрохімічна комірка складається із кварцового стакана (1) із штуцером для вакуумування (2). Висота стакана (30 см) підібрана таким чином, щоб температура у верхній частині комірки була не занадто високою, і не відбувалось плавлення й підгоряння фторопластової втулки (4), пробок (8) та

прокладок (6) із вакуумної гуми. На верхній частині стакану закріплено металеве кільце з різьбою (3), на яке накручується стальна гайка (5) для забезпечення герметизації установки. Фторопластова втулка має отвори в які кріпляться електроди (9–11), термопара (12) та трубка для подачі солей (13). Для регулювання рівня занурення електродів передбачено стопорне кільце (14). Для запобігання короткого замикання електродів використовуються серпентинітові шайби (15), в яких міцно закріплені алундові трубки.

Електрохімічні комірки розміщували у вертикальній печі «СШОЛ–1.1.6» із регулюванням температури за допомогою електронного потенціометра «КВП–1503» (далі – КВП), із платина-платинородієвою термопарою як датчиком температури.

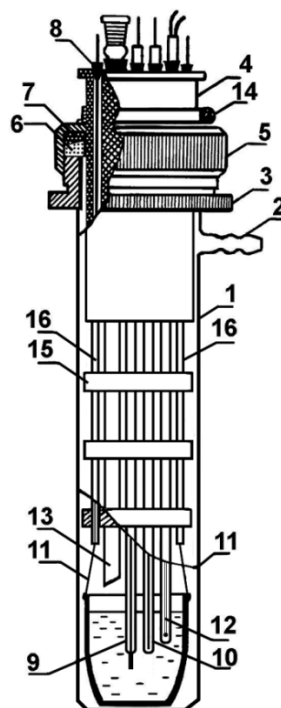


Рисунок 2.3 – Схема електрохімічної комірки для роботи в газовій атмосфері: 1 – кварцовий стакан; 2 – штуцер для вакуумування; 3 – кільце з різьбою; 4 – фторопластова втулка; 5 – стальна гайка; 6 – кільце із вакуумної гуми; 7 – кільце із фторопласта; 8 – пробки із вакуумної гуми; 9 – індикаторний електрод; 10 – електрод порівняння; 11 – струмопроводи до анода; 12 – термопара; 13 – трубка для подачі солей; 14 – стопорне кільце; 15 – серпентинітові шайби; 16 – алундові трубки.

### 2.2.2 Низькотемпературна електрохімічна комірка для електрокаталітичних досліджень

Дослідження електрокаталітичних властивостей карбідних матеріалів проводили в стандартній трьохелектродній комірці, схема якої показана на рис. 2.4. Через трубку (1) в комірку подається аргон для створення інертної атмосфери в робочому середовищі. Газ виходить через заповнений водою затвор (2). Робочий електрод (5), коліно електрохімічного містка (9) і затвор кріпляться на притертих шліфах до верхньої частини комірки (3). Допоміжний електрод (8) відокремлений від робочого мембраною із пористого скла (7), що унеможливорює потрапляння в робочий розчин продуктів реакції, які утворюються на допоміжному електроді. Коліно електролітичного містка (9) закінчується капіляром (6), кінець якого максимально близько розташований із робочим електродом. Це необхідно для того, щоб зменшити омичне падіння напруги  $IR$  між прошарком розчину між робочим електродом та кінцем електролітичного містка. Допоміжна ємність (10) заповнена розчином KCl, в якій встановлено хлор-срібний електрод порівняння (11).

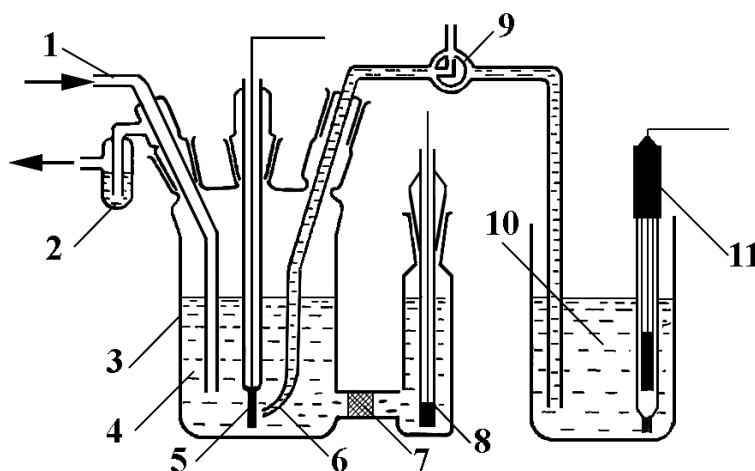


Рисунок 2.4 – Електрохімічна комірка для дослідження кінетики РВВ: 1 – трубка подачі інертного газу, 2 – водний затвор, 3 – електрохімічна комірка, 4 – робочий розчин  $H_2SO_4$ , 5 – робочий електрод, 6 – капіляр Луггіна, 7 – мембрана із пористого скла, 8 – допоміжний електрод, 9 – електролітичний місток, 10 – розчин KCl, 11 – електрод порівняння.

## 2.3. Електрохімічні дослідження

### 2.3.1. Метод циклічної вольтамперометрії

Для дослідження парціального і сумісного електрохімічного відновлення вольфраму і карбону в розплавах солей, а також каталітичних властивостей синтезованих матеріалів використовували метод циклічної вольтамперометрії.

Вольтамперометрія – це група електрохімічних методів якісного та кількісного аналізу, які ґрунтуються на вивченні кінетики електродних процесів, у яких в часі змінюється потенціал  $E$  досліджуваного електрода і вимірюється струм  $I$ , що протікає в електрохімічній комірці [162–167]. Метод ЦВА належить до групи методів, які характеризуються швидкою зміною діючого сигналу за лінійним або лінійно-ступінчастим законом зі швидкостями від часток вольт до сотні і більше вольт в секунду. При ЦВА фіксується зміна з часом струму  $I$ , що протікає через досліджувану систему при прикладенні до неї напруги  $E$ , яка змінюється в часі (рис. 2.5.a). Зазвичай вимірювання проводять починаючи з позитивного потенціалу ( $a$ ) (в катодну сторону) до більш негативного ( $b$ ). Максимум потенціалу ( $b$ ) називається потенціалом звороту, і є точкою, в якій напруга є достатньою, щоб викликати процес окислення або відновлення. Зворотне сканування відбувається в анодну сторону від ( $b$ ) до ( $c$ ). На рис. 2.5.a ділянка ( $a-b$ ) відповідає процесу відновлення, а ( $b-c$ ) – окисленню. Якщо в першу чергу в системі відбувається процес окислення, а не відновлення, то поляризацію проводять в анодну сторону. Цей цикл ( $a-b-c$ ) може повторюватися і швидкість сканування може бути різною. Нахил лінії поляризуючого сигналу відповідає за швидкість сканування. Зазвичай швидкість зміни потенціалу прямого і зворотного ходу поляризації однакова, тому форма сигналу має вигляд рівнобедреного трикутника.

Графічна залежність між напругою (потенціалом) і силою струму називається вольтамперометричною кривою, або вольтамперограмою (ВА). Аналіз ВА кривих дає змогу перевірити оборотність електродної системи,

розпізнати процеси адсорбції-десорбції, з'ясувати, чи має місце багатостадійність, визначити електроактивні проміжні сполуки тощо.

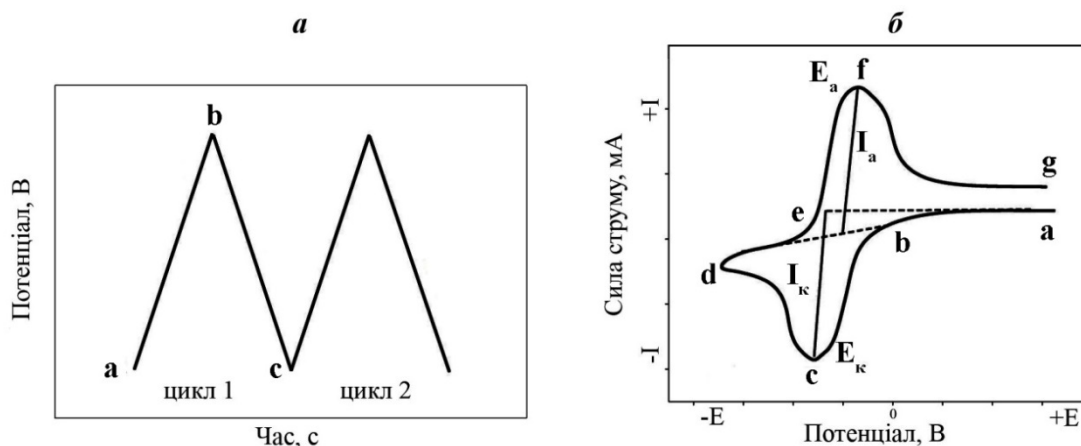


Рисунок 2.5 – Метод циклічної вольтамперометрії: (а) – схема поляризуючого сигналу; (б) – ВА крива одноелектронного процесу відновлення–окислення.

На рис. 2.5.б показана ВА, що характерна для одноелектронного процесу окислення-відновлення  $M^+ + e^- \leftrightarrow M$ . Процес зйомки ВА розпочинається від початкового потенціалу (а) до потенціалу звороту (d). На цій ділянці відбувається процес відновлення. Струм, який виникає в точці (b) і швидко зростає до (c), називається катодним струмом ( $I_k$ ). Максимальний потенціал у точці (c) називається катодним потенціалом піка ( $E_k$ ). Коли потенціал досягає точки (d) (потенціалу звороту) починає проходити процес окислення, струм ( $I_a$ ) та потенціал ( $E_a$ ) відповідно називається анодний струм та анодний потенціал. Основними параметрами, що визначаються методом ЦВА, є сила пікових катодних і анодних струмів та потенціал напівпіка  $E_{n/2}$  при  $I_{k/2}$  чи  $I_{a/2}$ . Теоретичні основи та застосування методу на практиці більш детально описано в [162–167]. На сьогодні метод ЦВА дає змогу одержати багату експериментальну інформацію про кінетику та термодинаміку ряду електрохімічних систем, а поєднання з іншими фізико-хімічними методами розкриває ще більш повну картину електрохімічного процесу [165].

У загальному, експериментальна установка для реєстрації циклічних вольтамперограм складається із електрохімічної комірки з трьома електродами:

протиелектрода (допоміжного), електрода порівняння і робочого електрода, які з'єднані із потенціостатом. Потенціостат дає змогу контролювати різницю потенціалів між електродом порівняння і робочим електродом із мінімальним впливом омичного падіння напруги  $IR$ .

### 2.3.2. Методика вольтамперних досліджень та електролізу

Важливою передумовою успішного проведення ЦВА чи електролізу є правильний вибір електродних матеріалів. Як матеріал робочого електрода (катода для електролізу) можна використовувати платину, вольфрам, нікель, графіт і скловуглець. Проте сипучість графітового електрода робить його менш зручним матеріалом, зважаючи на забруднення продукту карбоном. У наших дослідженнях ми використовували платинові або скловуглецеві (СВ) пластинки площею 2–4 см<sup>2</sup>. Також використовували платинові голчасті електроди діаметром 0,5–1 мм, неробоча частина яких ізолювана алундовою трубкою. Як матеріал допоміжного електроду (аноду) найдоцільніше використовувати графіт або скловуглець, оскільки кисневий іон, що окислюється на аноді, взаємодіє з матеріалом допоміжного електроду з утворенням вуглекислого газу, в атмосфері якого йде процес. У нас анодом слугували напівзанурені пластини площею 10 см<sup>2</sup>. Струмопроводами до електродів були платинові дроти діаметром 1 мм. Як електрод порівняння використовували занурений в досліджуваний розплав Pt дріт діаметром 1 мм. Такий електрод можна назвати електродом порівняння лише умовно, так як його потенціал залежить від газової атмосфери в системі [168–171]

На такому електроді за наявності домішок кисню реалізується рівновага (2.1) [169] і потенціал такого електрода є нестабільним та залежить від основності розплаву, тому ми додатково використовували свинцевий Pb|PbCl<sub>2</sub> електрод порівняння.



Він представляв собою кварцову трубку, запаяну з одного кінця, на дні якої знаходився розплавлений свинець, а над ним – евтектична суміш NaCl–

KCl, яка містила 10 мол.%  $\text{PbCl}_2$ . До стінки трубки приєднаний капіляр, який закритий азбестовою діафрагмою. Струмопроводом до розплавленого свинцю слугував вольфрамовий дріт.

В якості контейнера для розплаву використовували платинові, СВ, кварцові та алундові тиглі різного діаметру та об'єму. У деяких експериментах платиновий тигель був одночасно контейнером для електроліту і електродом порівняння. СВ тиглі також використовували як анод.

Вольтамперні дослідження здійснювали в декілька стадій:

1. Збірка і закріплення в отворах на кришці сталюого або кварцового реактора робочих електродів. За необхідності закріплювали струмопідвід до платинового чи СВ тиглю.

2. Завантаження в тигель необхідної маси змелених у порошок компонентів електроліту.

3. Занурення тиглю з сольовою фазою і зафіксованих електродів у ректор.

4. Увімкнення електропечі із заданою температурою на КВП. Попередньо проводилось калібрування печі. Відхилення від заданої температури на КВП та розплаву становило  $\pm 5^\circ\text{C}$ .

5. Якщо дослідження проводили в комірці для роботи при високих тисках, то її герметизували та за потреби вакуумували (1,0–0,1 МПа протягом 10 хвилин).

6. Після розплавлення евтектичної суміші виконували зйомку вольтамперних кривих фонового електроліту при різних швидкостях поляризації як в катодну, так і в анодну сторону на різних електродах.

7. Засипали у розплав необхідні реактиви та витримували певний час для їх повного розчинення. Запуск діоксиду карбону чи аргону у систему проводили поступово, змінюючи температуру на КВП з урахуванням результатів калібровки печі при різних тисках газу.

8. Термостатування системи проводили протягом 1,5 години.

10. Зйомка вольтамперограм. За потреби додавали необхідну кількість реактивів у розплав, і витримували деякий час між зйомками.

По закінченню експерименту проводився скид газу, розбір установки, візуальний огляд електродів.

Електролізи проводили у потенціостатичному та гальваностатичному режимі в тих самих електрохімічних комірках, що й вольтамперні дослідження. Послідовність стадій була аналогічна описаній вище. При цьому фіксувалися часові зміни потенціалу катоду і напруга на ванні. До і після кожного експерименту контролювалася маса кожного електроду, струмопідводу до електродів та тиглю.

### 2.3.3. Електрокаталітичні дослідження

Для експериментів використовували карбіди вольфраму які були синтезовані з різних по складу електролітів та різних умовах синтезу, на as-prepared зразках, після відпалу та на зразках, модифікованих Pt. Із порошків виготовляли електроди (геометрична робоча площа –  $\sim 0,33 \text{ см}^2$ ) з однаковим масовим вмістом каталітичних чорнил (маса каталізатора – 0,01 г). Електроди для електрокаталітичних досліджень готували таким чином: на підготовлену поверхню торця полікристалічного графітового стержня діаметром 6 мм наносили суміш порошку карбіду вольфраму з 5 %-м розчином «Nafion». Електрод сушили на повітрі, потім при температурі 110–120 °C. Неробочу поверхню електрода екранували парафіном чи лабораторною плівкою Parafilm «М».

Випробування проводили в комірці з використанням графітового стрижня з шаром WC на торці, платинового допоміжного електрода і хлорсрібного ЕП «ЕВЛ–1М3,1». Як робочий розчин для виділення водню використовували 1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Швидкість поляризації становила 5 мВ/с.

Для виконання вольтамперометричних досліджень та проведення електролізів використовували потенціостат «ПІ–50–1», програматор «ПР–8» та джерело безперебійного живлення «Б5–46». Реєстрацію вольтамперних

залежностей здійснювали на лабораторному компенсаційному двохкоординатному приладі «ЛКД-4» із подальшим оцифруванням за допомогою програмного забезпечення «GetData Graph Digitizer 2.26».

Розрахунок значення нахилу Тафеля та інших параметрів проводили за допомогою додатку до програми аналізу та графічної обробки даних «Origin 9.3» «Tafel Extrapolation» авторів «OriginLab Technical Support», принцип обчислень показано на рисунку (додаток В).

## **2.4. Фізико-хімічні методи дослідження**

### **2.4.1. Рентгенофазовий аналіз**

Рентгенофазовий аналіз (РФА) використовували з метою ідентифікації продуктів синтезу за набором міжплощинних відстаней ( $d$ ) і відносних інтенсивностей ( $I$ ) відповідних ліній на рентгенограмі. Для цього, відповідно до закону Брегга-Вульфа, необхідно визначення кутів відбиття  $\theta$ . Суть методу полягає у використанні явища дифракції рентгенівських променів на кристалічній решітці [172–175].

РФА продуктів виконували на дифрактометрі «ДРОН-3М» з  $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванням методом порошку. Зйомку рентгенограм здійснювали з фокусуванням за схемою Брега-Брентано в інтервалі кутів  $10 \div 90^\circ$  з кроком  $0,04 \div 0,05^\circ$  та експозицією  $3 \div 5$  с. Сила струму анода рентгенівської трубки – 20 мА, напруга – 30 кВ, розміри щілин Солера – 002/12/025 мм. Похибка приладу складала 0,01%.

Для ідентифікації фазового складу продуктів синтезу обробку дифрактограм проводили з використанням комп'ютерного забезпечення «Match! Crystal Impact ver. 3.3» [176] із базами даних «ICDD PDF-2» та «COD (Crystallography Open Database)». Для кількісного аналізу використовували метод Рітвельда і програмне забезпечення «FullProf Suite».

Середній розмір часток розраховували в програмі «Match! Crystal Impact», за формулою Шерера (2.1).

$$d = K \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos \theta) \quad (2.1)$$

де  $d$  – середній розмір часток, нм;  $K$  – безрозмірний коефіцієнт форми часток (стала Шерера);  $\lambda$  – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, Å;  $\beta$  – ширина рефлексу на напіввисоті рентгенівського піка, °;  $\theta$  – кут дифракції, °.

Параметри кристалічної решітки розраховували за допомогою програми «UnitCell». Це програмне забезпечення дає змогу встановити параметри елементарної комірки по даним дифракції порошку з використанням методу нелінійних найменших квадратів, який дає змогу проводити уточнення по фактично отриманих даних. Детально метод та його реалізація описано в роботі [177].

#### **2.4.2. Електронна мікроскопія**

Морфологічні особливості синтезованих продуктів досліджували методами скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) (растровий мікроскоп «JEOL JSM-35»).

СЕМ дає змогу отримувати інформацію про форму і розміри частинок наноматеріалів, топологічні деталі їх поверхні, а також характер упаковки цих частинок у складі агрегатів чи композиційних матеріалів [178, 179].

У СЕМ для формування зображення використовуються вторинні електрони, які генеруються конусоподібним потоком електронів з енергіями 5 – 40 кеВ, сфокусованим на поверхню зразка. Під дією первинних електронів в зразку генеруються і виходять з нього вторинні електрони. Ці електрони виходять зі зразка під різними кутами і мають різні енергії, починаючи від енергії первинних електронів і, можна сказати, до 0. До складу вторинних електронів входять Оже-електрони. Крім того, під дією первинних електронів збуджуються різні види флуоресцентного рентгенівського випромінювання і можлива катодолюмінісценція. Всі ці види випромінювання можна детектувати, аналізувати і виводити у вигляді сигналу яскравості на екран мікроскопа [178, 179].

Просвічуюча (трансмісійна) електронна мікроскопія (ПЕМ, TEM) дає аналогічну інформацію, але, на відміну від СЕМ, дає змогу спостерігати

об'єкти нанометрових розмірів. Часто використовується для вивчення морфології первинних часток та їх агрегатів. Для дослідження використовували трансмісійний мікроскоп «JEOL JEM-100CX II».

#### **2.4.3. Спектроскопія комбінаційного розсіювання світла (Раман)**

До складу синтезованих карбідів вольфраму завжди входить вільний нанорозмірний карбон, різний за своєю структурою, який значно впливає на електрокаталітичні властивості карбідів. Тому виникає потреба у методі для дослідження карбонових наноматеріалів. Особливістю цих матеріалів є те, що вони побудовані виключно з атомів карбону і можуть вважатися алотропними модифікаціями. Вони утворені виключно зв'язками C–C, але просторова орієнтація цих зв'язків різна в різних матеріалів. Спектроскопія комбінаційного розсіювання світла (КРС) прекрасно підходить для дослідження будови карбонових матеріалів, оскільки цей метод чутливий до невеликих змін орієнтації неполярних зв'язків. Також спектроскопія КРС найбільш чутлива до високосиметричних нековалентних зв'язків із малим або відсутнім дипольним моментом. Карбон-карбонові C–C зв'язки повністю відповідають цьому критерію, тому спектроскопія КР здатна виявляти найдрібніші зміни в структурі речовини, що робить її надзвичайно цінним методом дослідження карбонових матеріалів [180–193].

Спектроскопія КРС є розділом оптичної спектроскопії, що вивчає взаємодії монохроматичного випромінювання з речовиною. Суть КРС полягає у появі в спектрі розсіяного світла нових частот, які є комбінаціями частот падаючого випромінювання і власних частот молекули (коливальних і обертальних). Зафіксовані на спектрах лінії, їх кількість і розташування залежать від молекулярної будови речовини. Кожна смуга в спектрі відповідає визначеному колюванню молекули, причому її частота надзвичайно чутлива до просторової орієнтації зв'язків і масі атомів [180–193].

Зйомку спектрів проводили на приладі «Renishaw inVia Raman Microscope». В якості джерела збудження використовували Ne-He-лазер з

довжиною хвилі 633 нм. Для розрахунків розмірів кристалітів карбонових фаз використовували рівняння (2.2) на основі співвідношення Tuinstra-Koenig [194].

$$L_a = (2.4 \times 10^{-4}) \lambda_l^4 \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1} \quad (2.2)$$

де  $L_a$  – розмір кристалітів, нм;

$\lambda_l$  – довжина хвилі лазера, нм;

$I_D/I_G$  – співвідношення інтенсивностей D і G піків спектру КРС.

#### 2.4.4. Метод капілярної конденсації азоту

Метод сорбції та капілярної конденсації газів дає змогу визначати найважливіші характеристики твердофазних речовин, такі як питома площа поверхні, пористість (мікро-, мезопористого), об'єм пор, їх розподіл за розмірами. Дані характеристики особливо важливі при дослідженні речовин, що володіють каталітичними, фотокаталітичними, мембранними і адсорбційними властивостями. Дані, одержані при вимірі сорбції газів, можуть бути використані при роботі з наноструктурованими пористими матрицями, керамічними матеріалами, порошкоподібними прекурсорами та іншими часто використовуваними речовинами. Метод сорбції та капілярної конденсації доповнює інші методи аналізу матеріалів, такі як дифракційні методи аналізу і мікроскопія та ін., даючи більш повну інформацію про зразок [172, 195].

Дослідження експериментальних зразків проводили на приладі «NOVA 4200e» фірми «Quantachrome». Даний прилад дає змогу вимірювати сорбцію різних газів твердофазними матеріалами, а програмне забезпечення, що постачається до приладу, може використовуватися для комплексної обробки експериментальних даних.

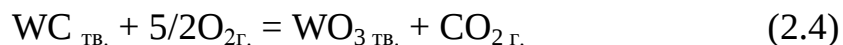
#### 2.4.5. Диференціально-термічний аналіз

Дериватографія – це комплексний метод дослідження процесів, що відбуваються у речовині в умовах програмованої зміни температури. Найбільш поширений варіант дериватографії заснований на поєднанні диференціального

термічного аналізу (ДТА) з термогравіметриєю (ТГ) і диференціальної термогравіметриєю (ДТГ). Термічний аналіз заснований на реєстрації теплових ефектів, які супроводжують хімічні і фізико-хімічні перетворення речовини при зміні температури. Цей метод полягає в побудові та аналізі так званих кривих нагрівання (або охолодження) досліджуваного зразка, тобто залежностей зміни його температури від часу. У разі будь-яких перетворень у речовині (фазових переходів або хімічних реакцій) відбувається виділення або поглинання теплоти і на кривій (термограмі) з'являються горизонтальні ділянки (плато) або перегини [172, 196]. Цей метод дає змогу визначити температуру і теплоту фазових перетворень, теплоємність, кінетичні параметри хімічних реакцій. Використовуючи результати ДТГ ми також розраховували вміст вільного карбону в композитах за формулою (2.3), в основі якої лежать рівняння (2.4) та (2.5).

$$\%C_{\text{в.}} = 100 (1 - m_{\text{к.}}/m_{\text{п.}} \times M_{\text{WC}}/M_{\text{WO}_3}) \quad (2.3)$$

де  $m_{\text{к.}}$ ,  $m_{\text{п.}}$  – кінцева і початкова маси наважок,  $M_{\text{WC}}$  і  $M_{\text{WO}_3}$  – молекулярні маси сполук.



Окиснення порошків WC на повітрі вивчали методом диференціального термічного та диференційного термогравіметричного аналізу (ДТА–ДТГ) на термоаналізаторі «Derivatograph Q-1500 D system Paulik» в області температур 25–875 °C зі швидкістю нагріву 10 °/хв.

### **РОЗДІЛ 3. ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ НАНОРОЗМІРНИХ КАРБІДІВ ВОЛЬФРАМУ В ІОННИХ РОЗПЛАВАХ**

Аналіз літературних джерел із дослідження теоретичних основ та практичної реалізації ВЕС карбідів з іонних розплавів показав, що одержання дисперсних порошків карбіду вольфраму і композитів на його основі можливе лише при детальному вивченні та з'ясуванні електрохімічної поведінки кожної карбідної складової. Такі дослідження полягають у визначенні областей потенціалів розряду та парціальних струмів, з'ясуванні механізму електродних процесів, пошуку способів зближення потенціалів відновлення компонентів синтезу тощо. Також для успішної реалізації ВЕС карбідів із заданими властивостями необхідно цілеспрямовано провести підбір складу електролітичної ванни, вибір матеріалів електродів, температурних режимів та інших параметрів електролізу.

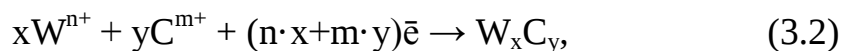
Алгоритм проведення досліджень складався із декількох послідовних етапів. На першому етапі проведено теоретичний аналіз можливих шляхів електровідновлення прекурсорів і вибір систем для синтезу. Наступний етап – дослідження електрохімічної поведінки (окремої та сумісної) прекурсорів синтезу та встановлення механізму електродних процесів. Після аналізу отриманих результатів електрохімічних досліджень проводили електролізи по одержанню карбідних фаз різного складу та визначали оптимальні умови синтезу. Четвертим етапом роботи було вивчення характеристик одержаних продуктів (у тому числі електрокаталітична активність) та встановлення кореляції між властивостями продуктів та режимами їх синтезу.

#### **3.1. Термодинамічний аналіз процесів електрохімічного синтезу**

Термодинамічні розрахунки дають змогу встановити можливі шляхи відновлення прекурсорів синтезу карбіду вольфраму і складових електролітичної ванни. Реакція утворення карбідів вольфраму із елементів має наступний вигляд:



Для спрощення розуміння розряду 6-ти і 4-ох валентних вольфраму і карбону, електрохімічний синтез карбиду вольфраму  $W_xC_y$  можна представити реакцією (3.2), оскільки і вольфрам, і карбон знаходяться в розплавлених електролітах не у вигляді окремих іонів, а як іонні комплекси  $[WO_4]^{2-}$ ,  $[W_2O_7]^{2-}$  і  $[CO_3]^{2-}$  чи  $CO_2$  [80, 81].



де  $n=6$ ;  $m=4$ .

Стандартну вільну енергію Гіббса утворення сполук з простих елементів позначимо через  $\Delta G_1^0$ , а стандартну вільну енергію Гіббса даної реакції як  $\Delta G_2^0$ . Тоді рівноважний електрохімічний потенціал реакції можна розрахувати за рівнянням:

$$\Delta E_2^0 = - \frac{\Delta G_2^0}{(nx+my)F} \quad (3.3)$$

Парціальні електрохімічні реакції виділення W і C виражаються наступними рівняннями:



Рівняння для рівноважних електрохімічних потенціалів виділення вольфраму та карбону матимуть вигляд:

$$\Delta E_3^0 = - \frac{\Delta G_3^0}{nF} \quad (3.6)$$

$$\Delta E_4^0 = - \frac{\Delta G_4^0}{mF} \quad (3.7)$$

Тоді рівняння енергетичного балансу матиме вигляд:

$$- \frac{\Delta G_1^0}{(nx+my)F} = \Delta E_2^0 - \frac{nx}{nx+my} \Delta E_3^0 - \frac{my}{nx+my} \Delta E_4^0 \quad (3.8)$$

Як зазначено в роботах [80, 81, 197], електрохімічний синтез може відбуватися в двох режимах – «термодинамічному» та «кінетичному».

«Термодинамічний» режим є кращим для синтезу, оскільки дає змогу змінювати катодну густину струму і отримувати продукти у вигляді порошків і покриттів. А при «кінетичному» режимі склад продукту буде суттєво залежати від густини струму, напруги на ванні та тривалості електролізу.

Умовами реалізації термодинамічного режиму є виконання наступних співвідношень:

$$-\frac{\Delta G_1^0}{n_x F} > E_4^0 - E_3^0 \quad (3.9)$$

$$-\frac{\Delta G_1^0}{m_y F} > E_3^0 - E_4^0 \quad (3.10)$$

Як вказано в роботі [81], основна задача полягає у розрахунку рівноважних потенціалів виділення W та C ( $\Delta E_3^0$  та  $\Delta E_4^0$  відповідно). Джерелом вольфраму для ВЕС можуть бути його оксид  $WO_3$  чи оксисолі лужних або лужноземельних металів, наприклад  $Na_2WO_4$ ,  $MgWO_4$  або  $Na_2W_2O_7$ . Електровідновлення C можливе із наступних сполук:  $Li_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$ ,  $MgCO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $BaCO_3$  та  $CO_2$  [80,81]. Рівноважні потенціали виділення визначаються на основі розрахунку напруг розкладу сполук. Напруга розкладу сполуки – це величина, обернена електрорушійній силі гальванічного елемента, який утворений внаслідок електрохімічної реакції. Оскільки під час реакції можуть протікати різні анодні процеси, розрахунок зазвичай спрощують до того, що всі анодні процеси проходять до розряду аніонів  $O^{2-}$ . Тобто розраховують потенціал виділення відповідного елемента відносно кисневого електрода порівняння.

Рівноважний потенціал виділення можна розрахувати виходячи з рівняння:

$$E_b^0 = -\Delta G_{r,T}^0 / n \cdot F \quad (3.11)$$

де  $\Delta G_T^0$  – вільна енергія Гіббса розкладу при температурі  $T$ ;  $n$  – кількість електронів, які беруть участь в ред/окс процесі;  $F$  – стала Фарадея (96485 Кл/моль).

Вільну енергію Гіббса розраховували наступним чином. Хімічну реакцію розкладу сполуки можна умовно записати у вигляді (3.12), а вільну енергію Гіббса реакції  $\Delta G_{r,T}^0$  при температурі  $T$  як (3.13), або у спрощеному вигляді (3.14):

$$n A = n_1 'A_1' + n_2 'A_2' + \dots + n_i 'A_i' \quad (3.12)$$

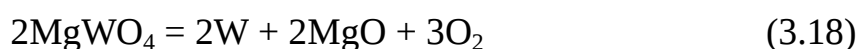
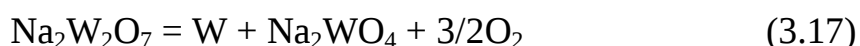
$$\Delta G_{r,T}^0 = (n_1' G_{A_1,T}^0 + n_2' G_{A_2,T}^0 + \dots + n_i' G_{A_i,T}^0) - n G_{A,T}^0 \quad (3.13)$$

$$\Delta G_{r,T}^0 = \sum n_i \cdot G_{\text{прод},T}^0 - \sum n \cdot G_{\text{вих},T}^0 \quad (3.14)$$

де  $G_{A,T}^0, G_{\text{вих},T}^0$  – вільна енергія Гіббса утворення вихідних речовин при температурі  $T$ ;  $G_{A_1,T}^0, G_{A_2,T}^0, G_{A_i,T}^0, G_{\text{прод},T}^0$  – вільна енергія Гіббса утворення продуктів реакції при температурі  $T$ ;  $n$  – кількість молей речовини (стехіометричні коефіцієнти).

Термодинамічні розрахунки проводили за використанням довідникових даних [198, 199].

Було розглянуто різні варіанти шляхів відновлення сполук  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{MgWO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ : з виділенням лужного (лужноземельного) металу, оксидів 2-х і 4-х валентного W та металевого вольфраму. Встановлено, що для всіх наведених сполук у діапазоні температур 630–930 °C, виділення W за реакціями (3.15) –(3.18) є найбільш енергетично вигідним процесом.



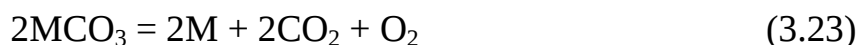
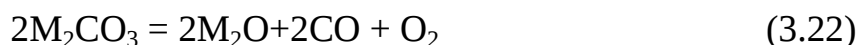
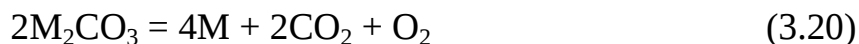
Значення рівноважних потенціалів виділення вольфраму відносно кисневого електрода наведено в таблиці 3.1. На жаль, у довідниках відсутні термодинамічні дані для дивольфрамату натрію  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ , тому ми розраховали рівноважний потенціал виділення вольфраму за рівняння (3.19), взятим із роботи [200].

$$E_{\text{В}}^0 = -1,4372 + 3,834 \cdot 10^{-4} \cdot T \quad (3.19)$$

Таблиця 3.1 – Рівноважні потенціали виділення вольфраму відносно Pt/O<sub>2</sub> електрода порівняння при різних температурах

| Реакція розкладу                                                                      | $E_{\text{В}}^0, \text{В}$ |        |        |        |
|---------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|--------|--------|--------|
|                                                                                       | 630 °C                     | 730 °C | 830 °C | 930 °C |
| $2\text{WO}_3 = 2\text{W} + 3\text{O}_2$                                              | -1,054                     | -1,011 | -0,969 | -0,928 |
| $\text{Na}_2\text{WO}_4 = \text{W} + \text{Na}_2\text{O} + 3/2\text{O}_2$             | -1,560                     | -1,527 | -1,494 | -1,462 |
| $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7 = \text{W} + \text{Na}_2\text{WO}_4 + 3/2\text{O}_2$ | -1,092                     | -1,054 | -1,015 | -0,977 |
| $2\text{MgWO}_4 = 2\text{W} + 2\text{MgO} + 3\text{O}_2$                              | -1,174                     | -1,131 | -1,088 | -1,045 |

Спрощені реакції розкладу карбонатів лужних/лужно-земельних металів можна записати у вигляді (3.20) – (3.25).



де М – лужний (Li, Na, K) чи лужно-земельний (Mg, Ca, Ba) метал.

Як видно із реакцій (3.20) – (3.25), розклад карбонатів лужних та лужно-земельних металів можливий із виділенням карбону, оксидів або металу. Тому необхідно з'ясувати, яка реакція потребує менших затрат енергії. Нами розраховано рівноважні потенціали розкладу карбонвмісних сполук і встановлено, що виділення твердофазного карбону потребує значно менших енергетичних затрат, тобто реакції (3.21) та (3.24) будуть переважаючими. Значення потенціалів розкладу з утворенням карбону наведено в таблиці 3.2.

Як джерело карбону в ВЕС також можна використовувати  $CO_2$ , електровідновлення якого можливе двома різними шляхами:



Розрахунок потенціалів розкладу  $CO_2$  (рис. 3.1) показав, що процес утворення твердого С є найбільш енергетично вигідним до температури 730 С згідно реакції (3.26), а при вищих температурах термодинамічно переважаючим процесом буде виділення монооксиду карбону за реакцією (3.27).

При температурі 1000 К карбонвмісні сполуки можна розташувати у порядку зменшення рівноважного потенціалу виділення карбону, наступним чином:  $K_2CO_3 \rightarrow Na_2CO_3 \rightarrow BaCO_3 \rightarrow Li_2CO_3 \rightarrow CO_2 \rightarrow CaCO_3 \rightarrow MgCO_3$ .

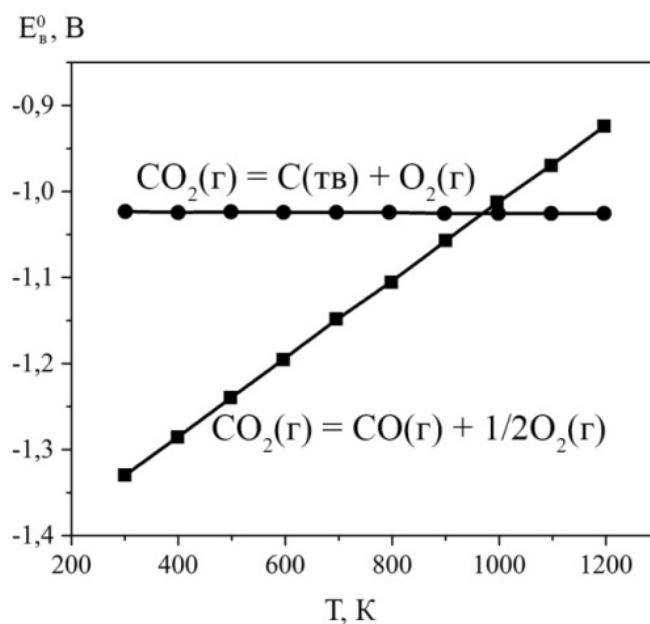


Рисунок 3.1 – Залежності потенціалів розкладу  $\text{CO}_2$  різними шляхами від температури.

Таблиця 3.2 – Рівноважні потенціали розкладу карбонвмісних сполук відносно  $\text{Pt}/\text{O}_2$  електрода порівняння при різних температурах.

| Реакція розкладу                                                       | $E^0_{\text{B}}, \text{В}$ |        |        |        |
|------------------------------------------------------------------------|----------------------------|--------|--------|--------|
|                                                                        | 630 °C                     | 730 °C | 830 °C | 930 °C |
| $\text{Li}_2\text{CO}_3 = \text{C} + \text{Li}_2\text{O} + \text{O}_2$ | -1,244                     | -1,210 | -1,176 | -1,144 |
| $\text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{C} + \text{Na}_2\text{O} + \text{O}_2$ | -1,517                     | -1,484 | -1,451 | -1,419 |
| $\text{K}_2\text{CO}_3 = \text{C} + \text{K}_2\text{O} + \text{O}_2$   | -1,688                     | -1,650 | -1,613 | -1,576 |
| $\text{MgCO}_3 = \text{C} + \text{MgO} + \text{O}_2$                   | -0,929                     | -0,888 | —      | —      |
| $\text{CaCO}_3 = \text{C} + \text{CaO} + \text{O}_2$                   | -1,126                     | -1,089 | -1,051 | -1,015 |
| $\text{BaCO}_3 = \text{C} + \text{BaO} + \text{O}_2$                   | -1,330                     | -1,289 | -1,250 | -1,215 |
| $\text{CO}_2 = \text{C} + \text{O}_2$                                  | -1,025                     | -1,026 | -1,026 | -1,026 |

Електровідновлення проводять на фоні електроліту, який найчастіше складається із хлоридів або фторидів лужних чи лужноземельних металів. У наших дослідженнях ми вирішили використовувати  $\text{NaCl}$  та  $\text{KCl}$ , оскільки вони є дешевими та легко розчинні у воді. Ці сполуки електрохімічно розкладаються за наступними рівняннями:



Потенціал виділення відповідного елемента розрахований відносно хлорного електрода порівняння. У таблиці 3.3 наведено розраховані рівноважні потенціали розкладу складових фонового електроліту.

Таблиця 3.3 – Рівноважні потенціали розкладу фонового електроліту відносно хлорного електрода порівняння при різних температурах

| Реакція розкладу                          | $E_B^0$ , В |        |        |        |
|-------------------------------------------|-------------|--------|--------|--------|
|                                           | 630 °C      | 730 °C | 830 °C | 930 °C |
| $2\text{NaCl} = 2\text{Na} + \text{Cl}_2$ | -3,396      | -3,303 | -3,212 | -3,098 |
| $2\text{KCl} = 2\text{K} + \text{Cl}_2$   | -3,633      | -3,538 | -3,397 | -3,227 |

За різницею потенціалів між кисневим та хлорним електродами порівняння [201] можна зробити висновок, що під час електролізу при температурах 700–800 К складові фонового електроліту є порівняно стійкими відносно усіх прекурсорів синтезу і забезпечують досить широкий діапазон електрохімічного «вікна».

Для успішного синтезу карбідів вольфраму необхідно, щоб рівноважні потенціали виділення вольфраму та карбону при певній температурі співпадали або їх різниця була мінімальною ( $\Delta E_B^0 < 0,2$  В) [80, 81, 197]. На рис. 3.2. показані діаграми Еллінгама для розрахованих вольфрамат-карбонатних систем. На основі цих даних можна вибрати наступні пари сполук:  $\text{WO}_3\text{--CO}_2$  (700 °C),  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7\text{--CO}_2$  (800 °C),  $\text{MgWO}_4\text{--CO}_2$  (980 °C). Із врахуванням різниці рівноважних потенціалів виділення менше 0,2 В:  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7\text{--CaCO}_3$ ,  $\text{MgWO}_4\text{--CaCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MgWO}_4\text{--Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7\text{--Li}_2\text{CO}_3$  (розташовано у порядку зростання  $\Delta E_B^0$ ).

Слід зазначити, що можливість сумісного електровідновлення на катоді W та C з утворенням карбідів вольфраму залежить від різних чинників. Наприклад, кінетичних особливостей процесів, розчинності в розплавах солей або стійкості сполук при високих температурах тощо. Тому необхідно детально

вивчити особливості електровідновлення вольфрам- та карбонвмісних прекурсорів і визначити всі чинники, які впливають на цей процес.

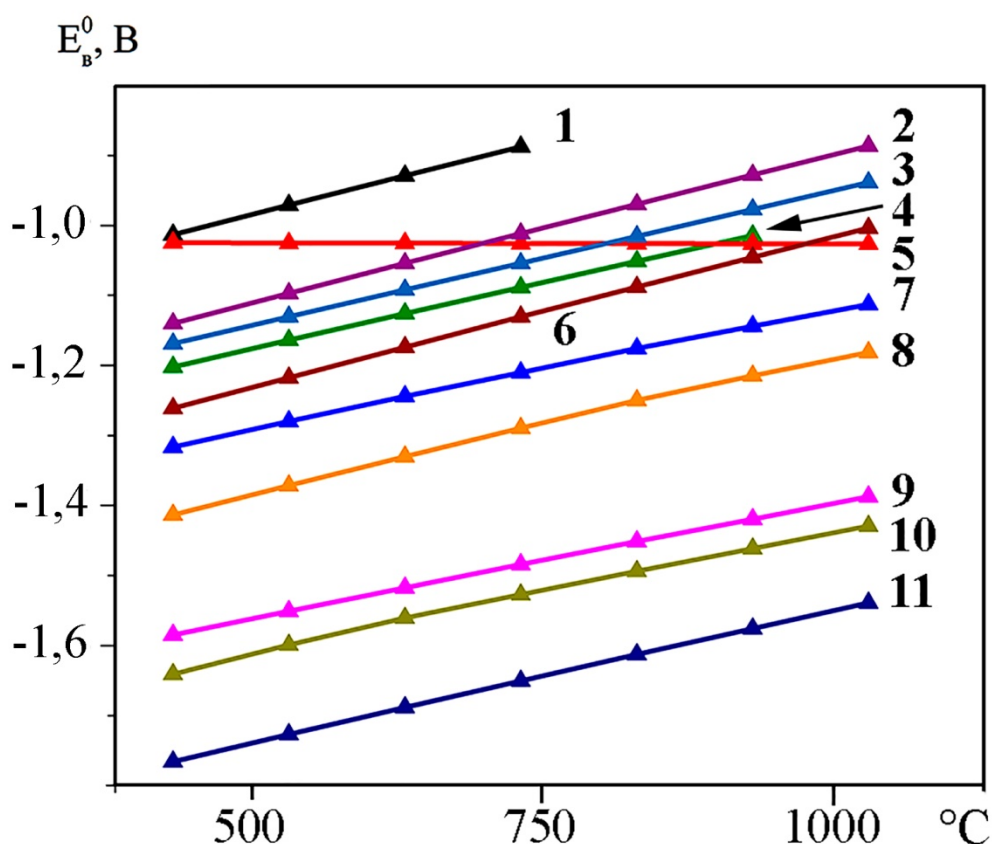


Рисунок 3.2 – Діаграма Еллінгама для вольфрамат-карбонатних систем: (1)  $MgCO_3$ , (2)  $WO_3$ , (3)  $Na_2W_2O_7$ , (4)  $CaCO_3$ , (5)  $CO_2$ , (6)  $MgWO_4$ , (7)  $Li_2CO_3$ , (8)  $BaCO_3$ , (9)  $Na_2CO_3$ , (10)  $Na_2WO_4$ , (11)  $K_2CO_3$ .

### 3.2. Парціальне електровідновлення прекурсорів синтезу карбідів вольфраму

На основі аналізу результатів попередніх досліджень [82–84, 87, 88, 169, 202–213] та термодинамічних розрахунків нами були розглянуті системи наступного складу:  $Na,K|Cl-Na_2W_2O_7-CO_2$ ,  $Na,K|Cl-Na_2W_2O_7-Li_2CO_3$ ,  $Na,K|Cl-Na_2W_2O_7-Li_2CO_3-CO_2$ , в яких джерелом вольфраму виступає  $Na_2W_2O_7$ , а карбону –  $Li_2CO_3$  та  $CO_2$ .

Методом циклічної вольтамперометрії досліджено особливості електровідновлення вольфраму із  $Na_2W_2O_7$ , а карбону з  $CO_2$  та  $Li_2CO_3$  на фоні

еквімолярного розплаву NaCl–KCl при температурі 750 °С. Послідовність експерименту наступна.

Перш за все встановлено електрохімічне «вікно» фонового електроліту NaCl–KCl (1:1). Вольтамперограми знімали на платиновому електроді відносно Pt та Pb/PbCl<sub>2</sub> електродів порівняння, при температурі 750 °С на повітрі. Як видно із рис. 3.3 «вікно» потенціалів становить 2,6 В, тобто на фоні NaCl–KCl можливе дослідження електровідновлення вольфраму та карбону. Різниця між потенціалами виділення лужного металу для Pt та Pb/PbCl<sub>2</sub> електродів порівняння ( $\Delta E_{\text{еп}}$ ) становить ~ 0,5–0,7 В.

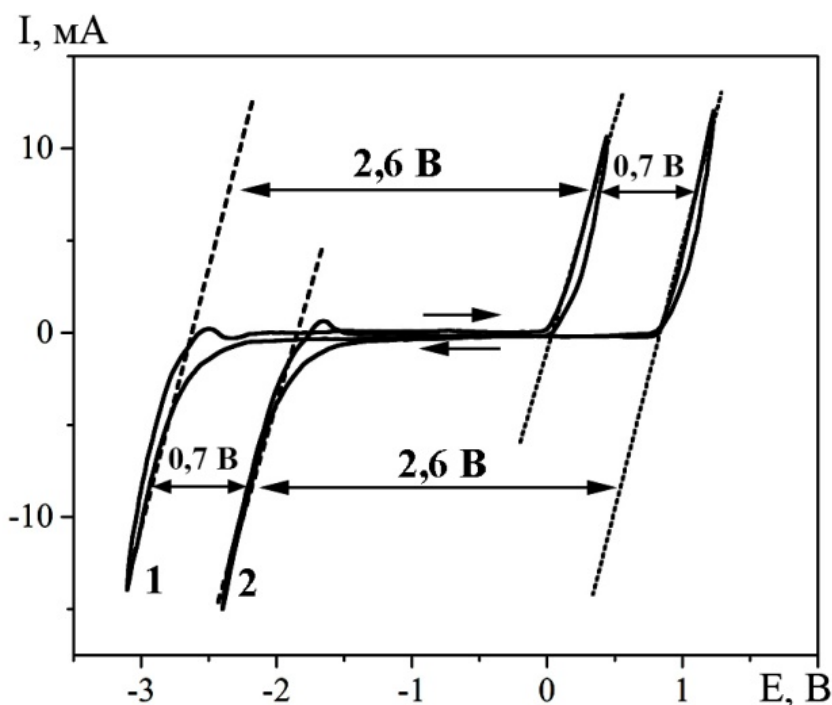


Рисунок 3.3 – Електрохімічне «вікно» для фонового електроліту відносно: (1) – Pt|O<sub>2</sub>/O<sub>2</sub><sup>-</sup>, (2) – Pb/PbCl<sub>2</sub> ЕП. T = 750 °С, V = 0,1 В/с, S<sub>к</sub> = 3,6 см<sup>2</sup>.

Потім досліджували особливості парціального електровідновлення Na<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, CO<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> та Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–CO<sub>2</sub> на фоні NaCl–KCl. Результати цих експериментів дали змогу здійснити підбір концентрацій компонентів для дослідження сумісного електровідновлення компонентів електролітичної ванни складу Na,K|Cl–Na<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>–Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–CO<sub>2</sub>.

### 3.2.1. Електровідновлення іонів вольфраму в хлоридних розплавах

Особливості електрохімічного відновлення  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  досліджували при температурі  $750\text{ }^\circ\text{C}$  на повітрі на Pt-електроді ( $S_k = 0,64\text{ cm}^2$ ) [214]. В якості контейнера для розплаву використовували кварцовий стакан, поміщений у електрохімічну комірку (рис. 2.3). Електродом порівняння слугував Pt дріт діаметром 1 мм, який в даних умовах відіграє роль Pt/ $\text{O}_2$  ЕП. Допоміжним електродом використовували СВ пластину площею  $15\text{ cm}^2$ .

На рис. 3.4 наведено циклічні вольтамперограми катодної поляризації голчастого Pt-електрода. Спершу проводили зйомку ВА фонового електроліту. Відсутність будь-яких хвиль і низький залишковий струм при високих потенціалах (лінія 1 рис. 3.4.а) свідчить про чистоту фонового розплаву. Потім в фоновий електроліт послідовно додавали певну концентрацію  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  і проводили зйомку вольтамперограм. Час між додаванням кожної наступної добавки вибирали таким чином, щоб внесена кількість  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  повністю розчинилася в розплаві.

Внаслідок додавання у розплав дивольфрамат натрію (починаючи із  $0,1 \times 10^{-4}$  моль/ $\text{cm}^3$ ) на ВА не спостерігалось ніяких змін. При концентрації  $0,25 \times 10^{-4}$  моль/ $\text{cm}^3$  на кривих починають з'являтися катодна  $K_1$  (відновлення) та відповідна їй анодна  $A_1$  (окиснення) хвилі, а при  $0,5 \times 10^{-4}$  моль/ $\text{cm}^3$  (рис. 3.4.а, крива 2) вони уже чітко виражені ( $E_{\text{пк}/2} \sim -0,7\text{ V}$ , ( $E_{\text{па}/2} \sim -0,4\text{ V}$ ). Із збільшенням концентрації  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  (рис. 3.4.а, криві 3, 4) сила струму катодної  $K_1$  та анодної  $A_1$  хвиль зростає.

Якщо змінити значення потенціалу звороту ( $E_{\text{зв}} - -1,2\text{ V}$ ) (рис. 3.4.б), то характер анодної хвилі не змінюється, що відповідає розчиненню катодного продукту.

За значеннями різниці між потенціалами катодного і анодного піків ( $E_{\text{пк}} - E_{\text{па}} = \sim 0,5\text{ V}$ ), а також за величиною різниці між потенціалом піку і напівпіка катодної хвилі ( $E_{\text{пк}} - E_{\text{пк}/2} = \sim 0,2\text{ V}$ ) можна зробити висновок про незворотність електродного процесу.

На основі даних вольтамперометрії було побудовано криву залежності струмів катодних хвиль від концентрації деполяризатора (рис. 3.5) та виведено рівняння лінійної регресії  $I = 16,131 \times C[\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7]$ .

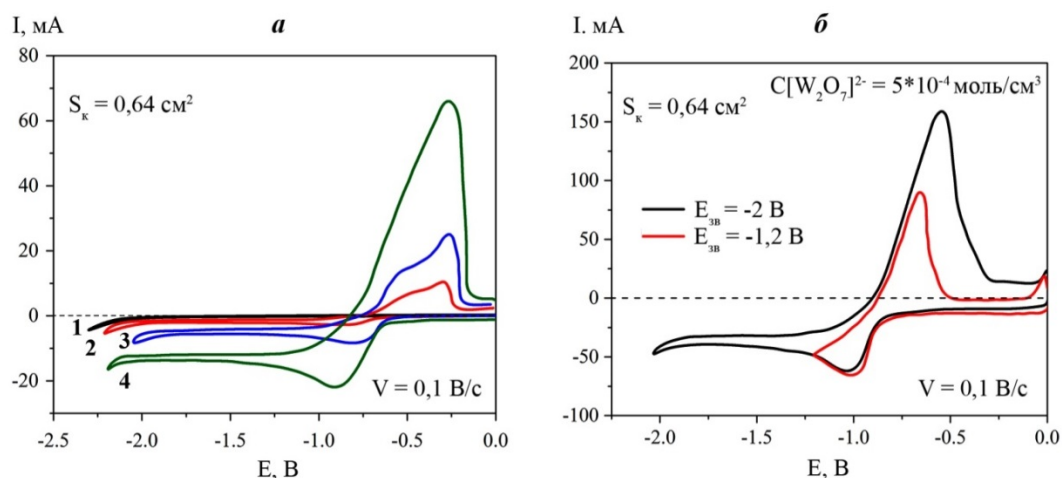


Рисунок 3.4 – ВА електровідновлення  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  при різних концентраціях: (1) – 0, (2) – 0.5, (3) – 1.0, (4) –  $2.0 \times 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>) (а); ВА електровідновлення  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  при потенціалах звороту -2,0 та -1,2 В (б). Температура – 750°C;  $V=0,1$  В/с;  $S_k = 0,64$  см<sup>2</sup>,  $\text{Pt}|\text{O}_2/\text{O}^{2-}$  ЕП.

Розрахований коефіцієнт детермінації  $R^2 = 0.985$  свідчить про лінійну залежність між силою струму та концентрацією дивольфрамату натрію. Це означає, що природа електрохімічного процесу має дифузійний характер.

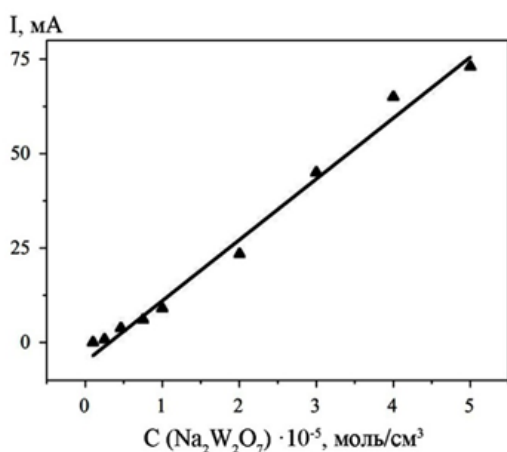


Рисунок 3.5 – Залежність сили струму катодної хвилі ( $E_{\text{пк}} = -0,9$  В) від концентрації деполяризатора  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  в системі  $\text{NaCl-KCl-Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  при температурі 750°C;  $V = 0,1$  В/с.

Із метою ідентифікації продукту електровідновлення проведено потенціостатичний електроліз тривалістю 2 год. при потенціалі -1,1 В. На поверхні платиногового катода утворилось несучільне покриття чорного кольору

та чорний порошок на дні застиглого плаву. Середня товщина покриття – 1 мкм. Методом рентгенофазового аналізу (рис. 3.6.а) та СЕМ (рис. 3.6.б–г) встановлено, що продукт осаджений на Pt-електроді, – кубічний вольфрам з середнім розміром кристалітів 30 нм. У зв'язку із нанометровим розміром (високим значенням співвідношення поверхня/об'єм) частинки W «злипаються», утворюючи дендритні агломерати (рис. 3.6.в–г).

Виходячи із цього можна сказати, що електровідновлення дивольфрамату натрію в системі відбувається за реакцією (3.30) [214]. Електрохімічно активною частинкою (ЕХАЧ), яка бере участь у цьому процесі, є дивольфрамат аніон  $[\text{W}_2\text{O}_7]^{2-}$ .

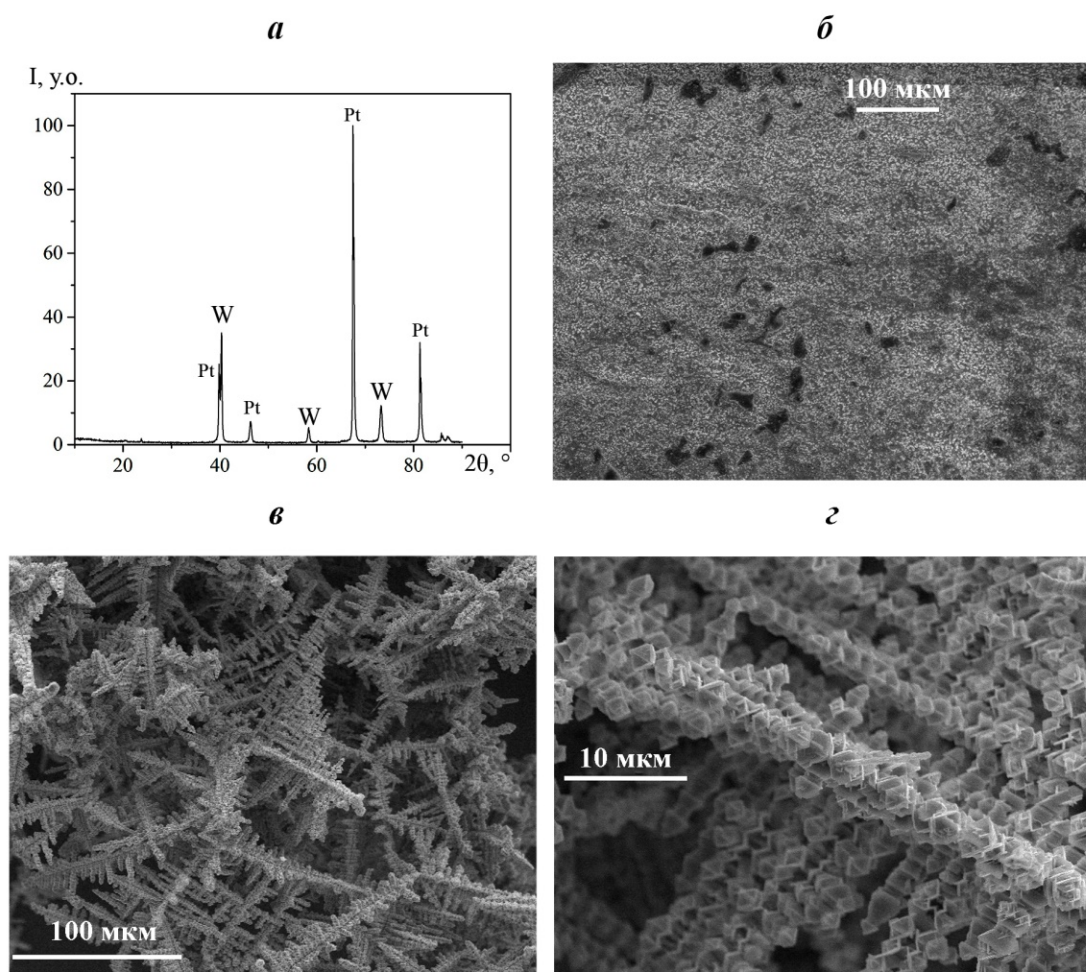
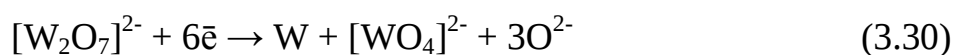


Рисунок 3.6 – Дифрактограма Pt катоду з покриттям (а), СЕМ зображення: (б) – покриття на Pt катоді; (в), (г) – порошкового продукту

### 3.2.2. Електровідновлення карбону із хлоридно-карбонатних розплавів

#### *Електровідновлення $\text{CO}_2$ в хлоридному розплаві $\text{NaCl-KCl}$*

Нами було повторно проведено експерименти [209–213] по електровідновленню карбону в системі  $\text{Na,K|Cl-CO}_2$  і більш повно досліджено отриманий електролітичний карбон методами спектроскопії КРС, СЕМ і ТЕМ [215–217]. Електролізи проводили в системі  $\text{NaCl-KCl-CO}_2$  з тиском  $\text{CO}_2$  1,0–1,5 МПа за температури 700–750 °С. Перед початком електролізу, для кращого управління синтезом, були зняті циклічні вольтамперограми (рис. 3.7) на Pt пластинчастому електроді ( $S_k = 3,6 \text{ см}^2$ ) при швидкості поляризації 0,1 В/с. Електродом порівняння слугував Pt дріт діаметром 0.1 мм, анодом – СВ пластинка. На ВА наявні катодні хвилі електровідновлення  $\text{CO}_2$   $K_1$  ( $E_{\text{п/2}} = -0.9$  В) і розряду фоновго електроліту  $K_2$  та відповідні анодні хвилі окиснення продуктів  $A_1$ ,  $A_1'$ ,  $A_2$ . Анодні хвилі  $A_1$  та  $A_1'$  відповідають окисненню різних карбонових фаз. Виходячи із цих даних, ми вибрали такі потенціали та діапазони густини струму, при яких неможливе виділення лужного металу під час електролізу.

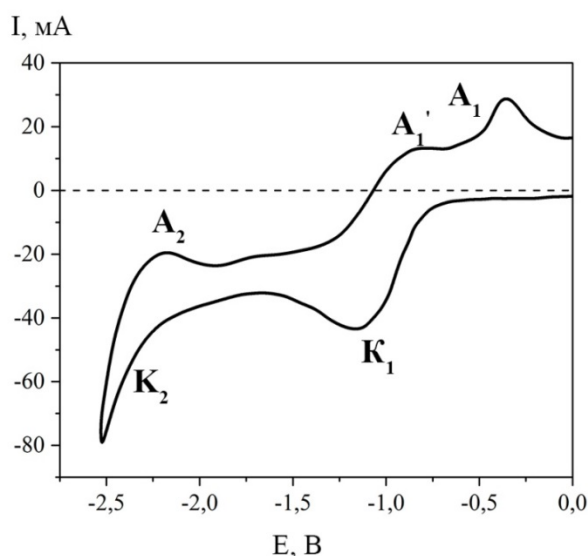


Рисунок 3.7 – Вольтамперограма розряду  $\text{CO}_2$  на фоні  $\text{NaCl-KCl}$  на платиновому електроді ( $S_k = 3,6 \text{ см}^2$ ). Тиск  $\text{CO}_2$  – 1,0 МПа;  $V = 0.1 \text{ В/с}$ ;  $\text{Pt|O}_2/\text{O}^{2-}$  ЕП;  $T = 750 \text{ °C}$  [215].

У потенціостатичному режимі електролізу при низьких густинах струму ( $i_k = 10 \text{ мА/см}^2$ ) утворювалися чорні покриття, погано зчеплені з поверхнею платиного катода. При гальваностатичному електролізі при високих густинах струму ( $i_k > 10 \text{ мА/см}^2$ ) продукт знаходився на катоді у вигляді сольової груші, а також був розподілений по всьому об'єму застиглого плаву. Обидві фракції збирали і відмивали окремо дистильованою водою методом декантації з кип'ятінням до негативної реакції на  $\text{Cl}^-$  іони. Відмиті від солей порошки висушували до постійної маси при температурі  $130^\circ\text{C}$ . Хімічний та фазовий склад, морфологічні та структурні особливості одержаних продуктів досліджували методами СЕМ, ТЕМ, спектроскопії КРС.

Мікроскопічне дослідження (СЕМ) поверхні платиного катода після потенціостатичного електролізу при густині струму  $10 \text{ мА/см}^2$  (без попереднього відмивання) у системі  $\text{Na,K|Cl-CO}_2$  (1,2 МПа) і аналіз хімічного складу покриття в різних частинах електрода (рис. 3.8) показали наявність в продукті невідмитої сольової фази  $\text{Na,K|Cl}$  (вставка 2), непокритих ділянок Pt електроду та великої кількості нитковидних карбонових структур (вставка 1), включаючи спіралеподібні (вставка 3).

При гальваностатичному електролізі в інтервалі густин струму  $0,01 < i_k < 0,10 \text{ А/см}^2$  отримано порошковий продукт. Його типові морфологічні структури приведені на рис. 3.9. У всіх продуктах системи  $\text{Na,K|Cl-CO}_2$  виявлені вуглецеві нанотрубки (ВНТ), в основному зібрані в пучки, але іноді траплялися і поодинокі більшого діаметру (рис. 3.9.а). Більшість трубок є багатостінними і мають вигнуту форму, що вказує на наявність структурних дефектів. Зовнішній діаметр варіює від 5 до 250 нм, внутрішній – від 2 до 140 нм. Майже всі ВНТ частково заповнені солями електроліту та металевими включеннями (рис. 3.9. б–г). На вставках рис. 3.9 показана дифракційна картина вибраних областей продукту. На фоні двох дифузійних ореолів, що відповідають міжплощинним відстаням (001) і (101) багат шарового графіту, є дифракційні рефлекси, які характерні для мікродифракцій ВНТ.

При збільшенні густини струму середній діаметр трубок зменшується, але збільшується вихід продукту і частка ВНТ у загальній масі цього продукту. Із метою оцінки приблизного вмісту нанотрубок в продукті, для деяких зразків проводили відпал на повітрі при температурі 400 °С (температура окиснення аморфного карбону) тривалістю 1 годину. При цьому зменшення маси порошків складало до 60 мас.%. На основі цього можна зробити висновок, що у катодному продукті частка ВНТ може досягати 40%.

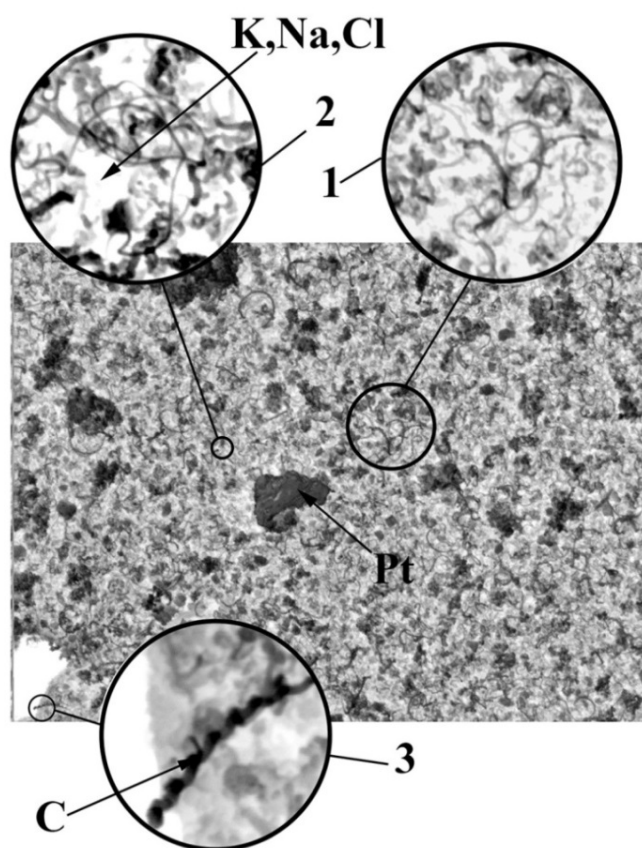


Рисунок 3.8 – СЕМ-зображення поверхні платинового катода. Збільшення  $\times 10000$ , круглі вставки –  $\times 25000$ . Електроліз системи  $\text{Na,K|Cl-CO}_2$  при густині струму  $10 \text{ mA/cm}^2$  [216].

Структурні особливості отриманих карбонових продуктів вивчали за допомогою спектроскопії комбінаційного розсіювання світла. Як джерело збудження використовували Ne-He-лазер з довжиною хвилі 633 нм. Результати досліджень показано на рис. 3.10.

На спектрах КРС зразків, отриманих при густині струму  $i_k = 0,020 - 0,100 \text{ A/cm}^2$  (рис. 3.10.а), в області  $1100 - 1700 \text{ cm}^{-1}$  спостерігаються дві розширені чітко розділені D- і G- смуги, характерні для карбонових матеріалів [181–193], причому спостерігається і другий порядок зазначених ліній (G' і D+G піки) у високочастотній області спектру. Пік G знаходиться в області частот  $1585 \text{ cm}^{-1}$  і є наслідком внутрішньоплощинного коливання зв'язків C–C. Пік D, обумовлений коливальною модою, пов'язаною з крайовими ефектами графена і вказує на порушення його структури, знаходиться в положенні частот  $1318 - 1327 \text{ cm}^{-1}$  [215].

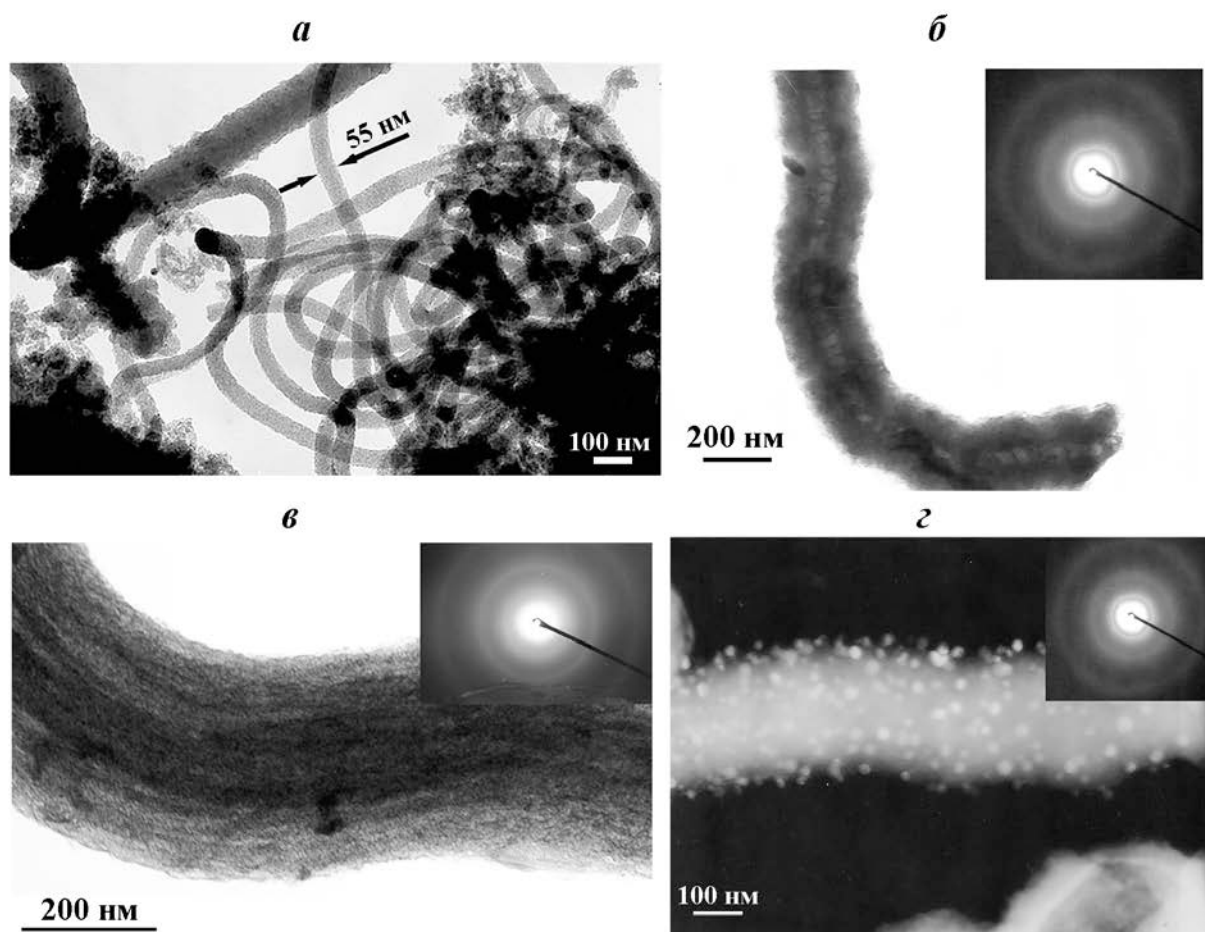


Рисунок 3.9 – ТЕМ зображення ВНТ одержаних в системі  $\text{Na,K|Cl-CO}_2$  (1,0 МПа) при  $750^\circ\text{C}$ . На вставках – дифракція електронів з цих ділянок [215].

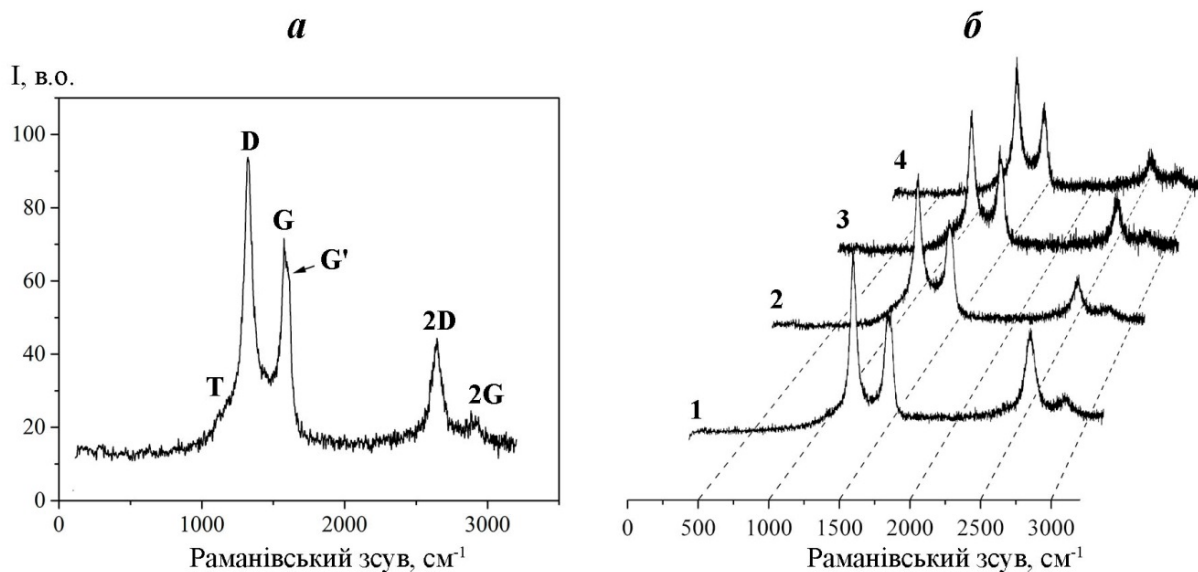


Рисунок 3.10 – Спектри КРС електролітичного карбонового продукту, одержаного в системі  $\text{Na,K|Cl-CO}_2$  (1,0 МПа),  $i_k = 0,060 \text{ А/см}^2$ : (а) – типовий спектр, (б) – спектр із різних ділянок та фракцій (1–2 – фракція з катода, 3–4 – із об’єму електроліту)

У наших зразках спостерігається зміщення D-піка в низьку область частотного діапазону на  $20 - 30 \text{ см}^{-1}$ . Це пояснюється тим, що положення D-смуги сильно залежить від енергії лазера та діаметру трубок. Ріст відносної інтенсивності піку D означає присутність зігнутої форми трубок та збільшення їх діаметру. Також слід зазначити наявність слабого плеча в низькочастотній області ( $\sim 1030 - 1240 \text{ см}^{-1}$ ) піка D, – так званий T-пик, що вказує на наявність в зразку кластерів атомів карбону в  $sp^3$ -гібридному стані [185, 193]. На правій стороні піку G є слабе пікове плече в області  $1616 \text{ см}^{-1}$ , – позначене D', що свідчить про наявність нанорозмірних  $sp^2$ -гібридизованих кластерів карбону, а також багатостінних ВНТ у синтезованих продуктах. Відсутність смуги RBM (радіальної дихальної моди) у низькочастотній ділянці спектра вказує на наявність багатостінних карбонових нанотрубок. КРС-спектри із різних ділянок зразку і фракцій (рис. 3.10.б) практично ідентичні, тобто структура продуктів однорідна.

Порівнюючи інтенсивність піків D і G, можна оцінити кристалічність матеріалу. Низьке значення відношення висот піків  $I_D/I_G$  вказує на високу кристалічність, а високе – на аморфність матеріалу. Для високоорієнтованого піролітичного графіту (високоякісний матеріал, що складається з площин атомів карбону, які добре орієнтовані одна відносно іншої) це відношення має значення близьке до 0, а для аморфного карбону це значення близько 3,3. Для наших порошків значення  $I_D/I_G$  знаходиться в межах 1,35–1,54, що вказує на високий ступінь дефектності карбонового матеріалу та наявність домішок. За величинами  $I_D/I_G$  і результатами ТЕМ наші продукти близькі до ВНТ, які утворюються при термічному розкладі газоподібних вуглеводнів на каталізаторах [183]. Дослідження методом спектроскопії КРС і аналіз зображень ТЕМ показали відсутність у нашому продукті одношарових нанотрубок [215]. Розраховано приблизний розмір кристалітів на основі співвідношення Tuinstra-Koenig, який становить 26 нм.

#### *Електровідновлення $Li_2CO_3$ в хлоридно-карбонатному розплаві*

Одним з недоліків використання  $CO_2$  як прекурсору С є те, що розчинність  $CO_2$  в розплаві при низькому тиску досить мала, але із його підвищенням зростає, що показано на рис. 3.11 [169]. Також підвищити розчинність  $CO_2$  можна шляхом збільшення температури. Із технічної та економічної точок зору необхідність створення таких умов не є доцільним. Для вирішення цієї проблеми ми пропонуємо замість  $CO_2$  використовувати інші сполуки, що мають більш високу розчинність в розплавлених хлоридах.

На даний момент розплавлені карбонати і карбонатно-хлоридні суміші розплавів є найбільш часто використовуваними електролітами для відновлення карбону [218–232]. У таблиці (додаток В) представлено склад карбонатних електрохімічних ванн, із яких отримували карбонові продукти різного складу. Як видно із таблиці, одержання карбону із карбонатних систем можливе при використанні карбонатів лужних та лужноземельних металів.

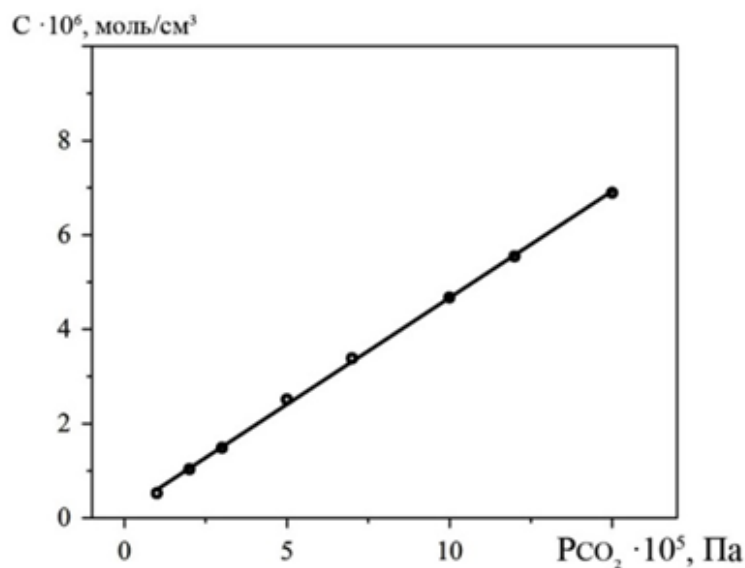


Рисунок 3.11 – Залежність розчинності  $CO_2$  від тиску при  $700^\circ C$  [169].

Для реалізації ВЕС карбідів вольфраму необхідна максимальна наближеність потенціалів виділення  $W$  та  $C$ . На основі термодинамічних розрахунків встановлено, що потенціали розкладу при температурі  $830^\circ C$  для  $Na_2CO_3$  ( $-1,451\text{ В}$ ) та  $K_2CO_3$  ( $-1,613\text{ В}$ ) є значно негативнішими ніж для  $Na_2W_2O_7$  ( $-1,015\text{ В}$ ). Згідно даних розрахунків потенціал розкладу  $Li_2CO_3$  ( $-1,2\text{ В}$ ) з утворенням карбону є близький до потенціалу виділення вольфраму із  $Na_2W_2O_7$ .

Літературні відомості по електровідновленню  $Li_2CO_3$  [233–240] містять цілий ряд розбіжностей. Наприклад, не визначено єдиного механізму, за яким відбувається електровідновлення  $Li_2CO_3$ , точно не встановлені потенціали, при яких утворюється твердофазний карбон, не враховувався вплив катіонного оточення на особливості розряду карбонат-аніону, не з'ясовано, які електрохімічні частинки беруть участь в процесі тощо. Тому ми вивчили цей процес у системі  $NaCl-KCl$  у широкому діапазоні концентрацій  $Li_2CO_3$  ( $1,0 - 15,0 \times 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>), швидкостей поляризації ( $0,02-0,10$  мВ/с) та різних газових середовищах (повітрі, в інертному середовищі аргону та в атмосфері  $CO_2$ ).

Особливості електровідновлення  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  вивчали методом циклічної вольтамперометрії при температурі  $750\text{ }^\circ\text{C}$ . Дослідження проводили на повітрі, в інертному середовищі аргону та в атмосфері  $\text{CO}_2$  у кварцовій комірці (рис. 2.3) та реакторі для роботи під тиском (рис. 2.4). В якості електрода порівняння використовували Pt квазіобернений ( $\text{Pt}|\text{O}_2/\text{O}^{2-}$ ) та свинцевий ( $\text{Pb}|\text{PbCl}_2$ ) електрода. Робочими електродами слугували Pt пластинки і дроти площею 3,6 та  $0,24\text{ см}^2$  відповідно. Допоміжними електродами були СВ пластини із площею поверхні значно більшою за поверхню катода.

На рис. 3.12 показано експериментальні вольтамперограми, одержані на повітрі. Як видно із рис. 3.12 (крива 1) розряд фонового електроліту із виділенням лужного металу розпочинається при потенціалі  $\sim -1,8\text{ В}$  відносно  $\text{Pb}|\text{PbCl}_2$  електрода порівняння. Розрядна лінія фонового електроліту чиста, що свідчить про відсутність сторонніх домішок. Потім в розплаві  $\text{NaCl-KCl}$  поступово (по  $0,25 \times 10^{-3}\text{ моль/см}^3$ ) збільшували концентрацію  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , починаючи із  $0,1 \times 10^{-3}\text{ моль/см}^3$ . Інтервал між зйомками вольтамперограм при різних концентраціях становив 10–15 хв.

При додаванні  $0,5 \times 10^{-3}\text{ моль/см}^3$   $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (рис. 3.12, крива 2) на вольтамперних кривих спостерігається дві катодні хвилі  $K_1$  і  $K_2$  при  $E_{\text{п/2}} = -0,45$  та  $-1,6\text{ В}$  відповідно. На зворотному ході вольтамперограми спостерігаються відповідні анодні хвилі розчинення катодного продукту  $A_1$  та  $A_2$   $E_{\text{п/2}} = +0,2, -1,2\text{ В}$ . Подальше додавання  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  в розплав (рис. 3.12, криві 3, 4) призводить до росту сили струму катодної хвилі  $K_2$  та відповідної анодної  $A_2$ . Сила струму хвиль  $K_1$  і  $A_1$  залишається практично не змінною. Відбувається незначне зміщення потенціалів анодних хвиль у позитивну область. Якщо провести зйомку із потенціалом звороту між хвилями  $K_1$  та  $K_2$  ( $E_{\text{зв}} = -1,2\text{ В}$ ) (рис. 3.13.б) то в анодній області вольтамперограм спостерігається одна хвиля  $A_1$  при  $E_{\text{п/2}} = -0,45\text{ В}$  відносно Pt електрода порівняння, характер якої такий самий як при  $E_{\text{зв}} = -2,25\text{ В}$ . Тобто хвиля  $A_1$  відповідає окисненню продукту, утвореного при потенціалі  $K_1$ .

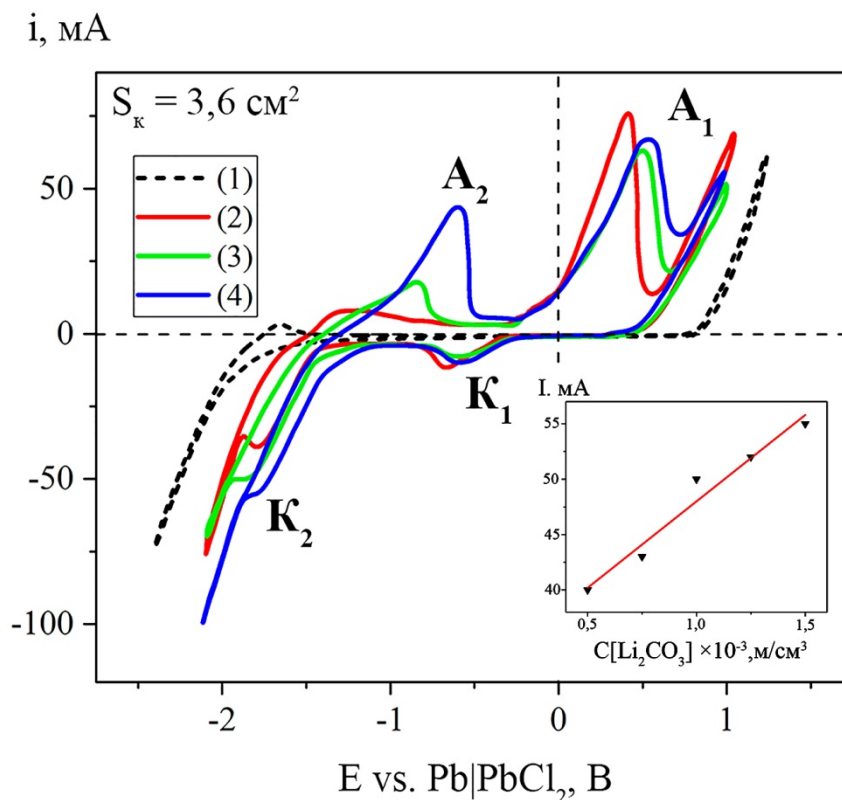


Рисунок 3.12 – ВА розплаву Na,K|Cl (1), при додаванні  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ : (2) – 0.5, (3) – 1.0, (4) –  $1.5 \times 10^{-3} \text{ моль/см}^3$ .  $T = 750 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V = 0.1 \text{ В/с}$ ;  $S_K = 3,6 \text{ см}^2$ ; Pb|PbCl<sub>2</sub> ЕП; атмосфера повітря. Вставка – залежність сили струму від концентрації  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

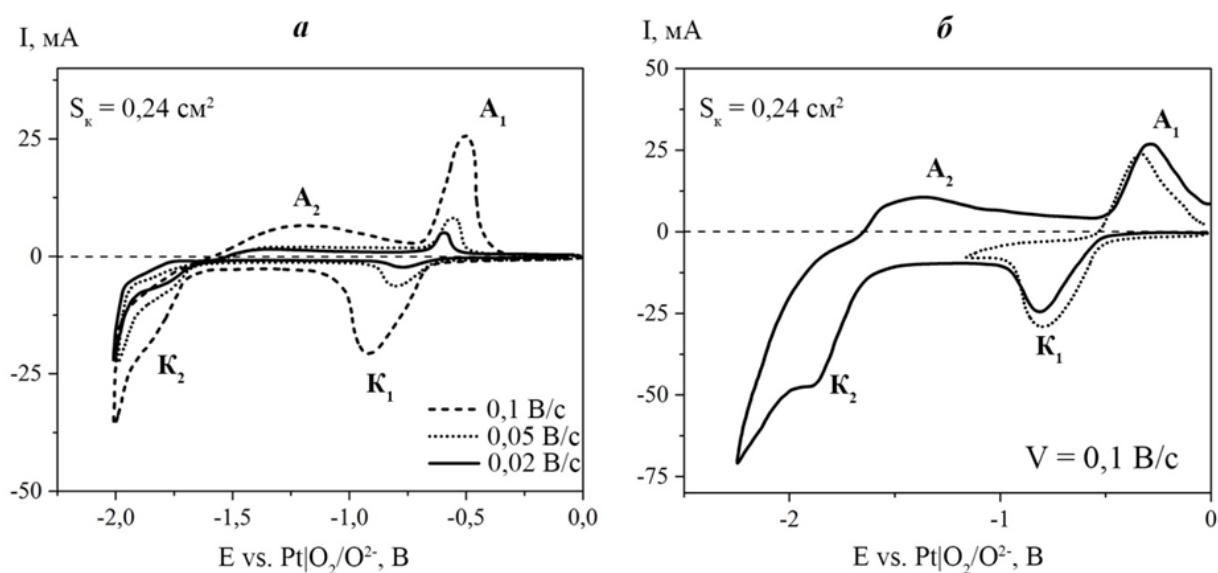


Рисунок 3.13 – Вольтамперограми Na,K|Cl- $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ( $0,75 \times 10^{-3} \text{ моль/см}^3$ ) при різних швидкостях сканування (а), – потенціалах звороту (б).  $T = 750 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $S_K = 0,24 \text{ см}^2$ ; Pt|O<sub>2</sub>/O<sup>2-</sup> ЕП; атмосфера повітря.

Помічена характерна особливість при дослідженнях електровідновлення  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  в інертному середовищі аргону та тиску  $\text{CO}_2$ . Умови проведення експериментів були аналогічні попереднім, з єдиною різницею в тому, що змінювали атмосферу над розплавом. На вольтамперограмах (рис.3.14.а) при вмісті  $\text{Li}_2\text{CO}_3$   $0,75 \times 10^{-3}$  моль/см<sup>3</sup> в середовищі аргону фіксуються лише катодна  $K_2$  ( $E_{\text{п/2}} = -1,5$  В) та відповідна їй анодна  $A_2$  ( $E_{\text{п/2}} = -0,7$  В) хвилі відновлення/окиснення. При зміні атмосфери середовища і поступовому збільшенні тиску  $\text{CO}_2$  над розплавом (рис. 3.13.б) помітно спад хвилі  $K_1$  (при тиску  $\text{CO}_2$  0,5 МПа хвиля практично відсутня) та ріст хвиль  $K_2$  і  $A_2$ .

Із метою ідентифікації продуктів електровідновлення (природи катодних хвиль) проведено потенціостатичні електролізи ( $T = 750$  °С) при потенціалах катодних хвиль  $K_1$  ( $E_1 = -1,0$  В,  $i_{\text{к1}} = 0,08$  А/см<sup>2</sup>) та  $K_2$  ( $E_2 = -1,8$  В,  $i_{\text{к2}} = 0,15$  А/см<sup>2</sup>). В обох випадках, після електролізу тривалістю 2 години, на катоді утворювалися темні сольові «груші». Одержані порошки ми відмивали багатократним методом декантації з кип'ятінням дистильованою водою до негативної реакції маточного розчину на  $\text{Cl}^-$  іон. Сольові «груші» добре розчинялися в воді і на дні стакану залишався дисперсний чорний порошок. Потім порошки сушили при температурі 105–130 °С.

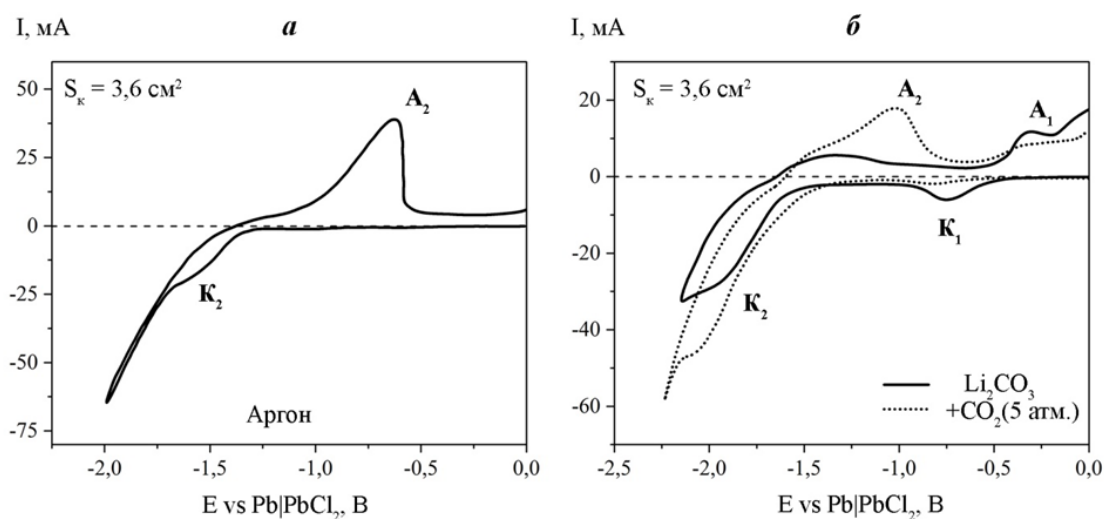


Рисунок 3.14 – Вольтамперограми  $\text{Na,K|Cl-Li}_2\text{CO}_3$  ( $0,75 \times 10^{-3}$  моль/см<sup>3</sup>) в інертній атмосфері (аргону) (а), на повітрі та при тиску  $\text{CO}_2$  (0,5 МПа) (б).  $T = 750$  °С,  $V = 0.1$  В/с,  $S_{\text{к}} = 3,6$  см<sup>2</sup>,  $\text{Pb|PbCl}_2$  ЕП.

За допомогою методів РФА, СЕМ та спектроскопії КРС (рис. 3.15 ) встановлено, що катодний продукт в обох випадках – аморфний карбон, тобто виділення С на катоді відбувається із 2-х різних ЕХАЧ із різницею потенціалів 0,8 В.

Особливості електролітичного карбонового продукту досліджено методом спектроскопії КРС (рис. 3.15.б). На спектрах присутні характеристичні піки карбону, а саме піки G, D і G', частотне положення яких співпадає із характерними піками для карбону, одержаного із системи Na,K|Cl–CO<sub>2</sub>. Структура електролітичних порошків карбону, які одержані при різних потенціалах (-1.0 та -1.8 В), має високу розупорядкованість (дефектність). Про аморфність карбону свідчить той факт, що на дифрактограмах (рис. 3.15.а) не зафіксовано чітких піків характерних для кристалічного карбону (графіту) (при  $2\theta$  – 26, 44, 55 °). На дефектність карбонових фаз також вказує висока інтенсивність піку D (частота 1318 – 1327 см<sup>-1</sup>) на спектрах КРС, який пов'язаний із порушенням структури карбону, а також високі значення співвідношення інтенсивності піків D та G ( $I_D/I_G$  знаходиться в межах 1,0–1,2). Середній розмір кристалітів карбонового продукту – 30–40 нм (розраховано за формулою 2.2). Із СЕМ зображень (рис. 3.16) видно, що агломеровані частинки складаються із деградованих графітових структур. Загальний вигляд нагадує модель «пом'ятого паперу».

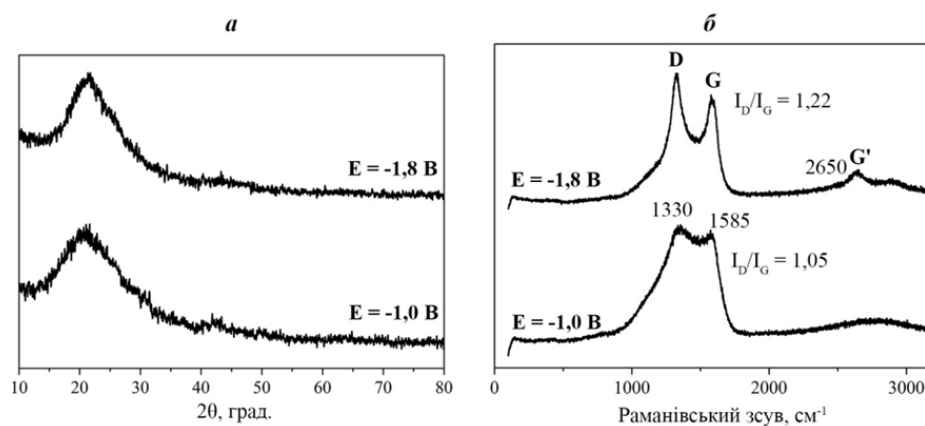


Рисунок 3.15 – Дифрактограми (а) та Раман спектри (б) катодного продукту, одержаного електролізом Na,K|Cl–Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (10 мас.%) при різних значеннях потенціалу за температури 750 °С.

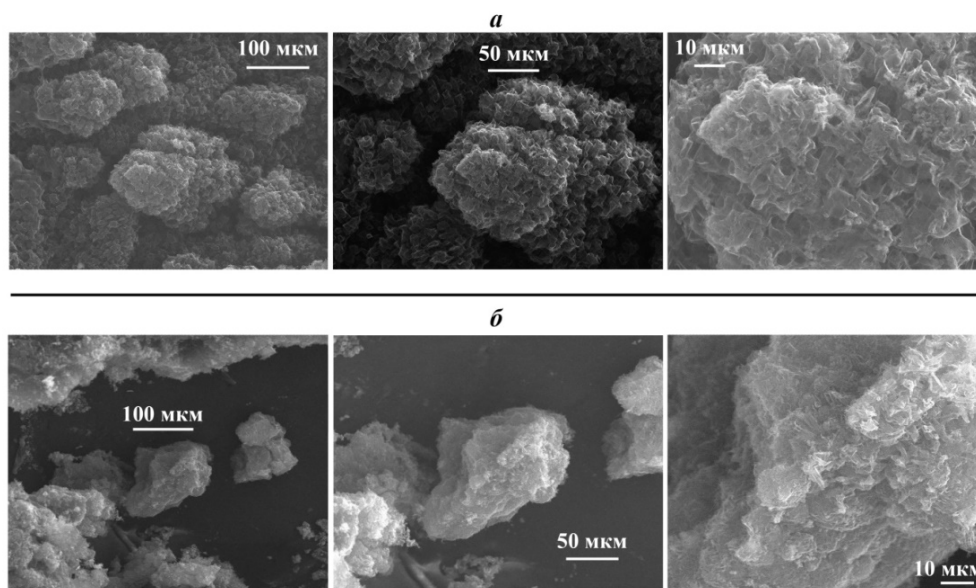


Рисунок 3.16 – СЕМ зображення катодних продуктів, одержаних при потенціалах -1,0 В (а) та -1,8 В (б).

При потенціалах першої катодної хвилі  $K_1$  відновлюється  $\text{CO}_2$ . Процес включає в себе електрохімічну стадію утворення аніон радикалу  $[\text{CO}_2]^{2-}$  (3.31), стадію розкладу радикалу  $[\text{CO}_2]^{2-}$  з утворенням монооксиду вуглецю (3.32) та електрохімічну стадію утворення карбону (3.33). Загальне рівняння процесу можна записати у вигляді (3.34). Це так званий ECE (electrochemical-chemical-electrochemical) процес, який був запропонований В.І. Шаповалом та співробітниками ІЗНХ НАНУ [209–213].



$\text{CO}_2$  утворюється в результаті термічного розкладу  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  за хімічною реакцією кислотного-основного типу, спрощене рівняння якої можна записати у загальному вигляді (3.35) або в іонному (3.36).



Рівноваги (3.35) і (3.36) дуже чутливі до змін газового середовища над розплавом, оскільки в інертному середовищі аргону та при зміні повітря на атмосферу  $\text{CO}_2$ , на вольтамперограмах (рис. 3.14) фіксуються лише катодна хвиля  $K_2$  ( $E_{\text{п/2}} = -1,5 \text{ В}$ ) і відповідна їй анодна хвиля  $A_2$  ( $E_{\text{п/2}} = -0,7 \text{ В}$ ), 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 (3.35) і (3.36) в ліву сторону. Це також підтверджено літературними даними. Делімарський Ю.К., Шаповал В.І. та Василенко В.А. [207] на основі результатів методу осцилографічної полярографії припустили, що процес електровідновлення  $\text{CO}_3^{2-}$  є ступінчастим, із попередньою кінетичною реакцією, оскільки на полярограмах фіксувалися дві катодні хвилі. Також підтвердженням цього факту є робота колективу Кунмінського університету науки і технологій [241]. Методом термогравіметрії автори встановили, що процес дисоціації карбонату літію залежить від атмосфери, в якій проводиться розклад.

При потенціалі катодної хвилі  $K_2$  відбувається електровідновлення  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ( $\text{ЕХАЧ} - \text{Li}_x\text{CO}_3^{2-x}$ ) з утворенням карбону за реакцією (3.34). Це також підтверджено в роботах [218–232], оскільки на ВА, знятих у розплавах за наявності  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , фіксувалися катодні хвилі з потенціалами близькими до наших, які відповідали утворенню карбонових сполук. Єдина відмінність полягала в тому, що експерименти проводили лише в атмосфері аргону, і катодна хвиля  $K_1$  не реєструвалась.



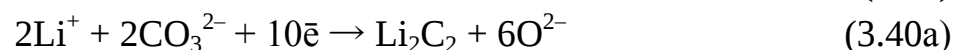
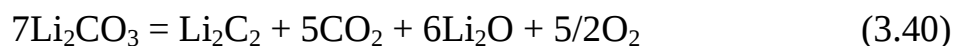
Електрохімічні процеси (3.34) і (3.37) є незворотними, оскільки потенціал обох хвиль із зміною швидкості сканування (рис. 3.13.а) змінюються (критерій Делахейя) та різниця між потенціалами  $E_{\text{пК1}} - E_{\text{пА1}}$  і  $E_{\text{пК2}} - E_{\text{пА2}}$  (критерій Матсуда-Аябе) значно більше ніж для 4-х електронного оборотного переносу заряду (рис. 3.12). Процес (3.37) проходить із дифузійним контролем доставки деполаризатора до поверхні електрода. На це вказує те, що при збільшенні

концентрації  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  у розплаві відбувається лінійне зростання струму катодної хвилі  $K_2$  та відповідної їй анодної хвилі  $A_2$  (рис. 3.12, вставка).

Утворений карбон окислюється при потенціалах анодних хвиль  $A_1$  та  $A_2$ , яким відповідають реакції (3.38) та (3.39).



Також ми не виключаємо той факт, що під час електролізу із  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  можливе утворення  $\text{Li}_2\text{C}_2$  у результаті реакцій (3.40) (в іонному вигляді (3.40a)), оскільки розраховані рівноважні потенціали утворення карбіду літію при температурах синтезу становлять  $\sim -1,7$  В (відносно  $\text{Pt}/\text{O}_2$  електрода порівняння). Утворений таким чином  $\text{Li}_2\text{C}_2$  при температурах  $\sim 650$  °C може розкладатися на літій і карбон (3.41):



Не виключено, що крім електрохімічних реакцій у системі можуть протікати хімічні реакції, наприклад (3.42) та (3.43)



### 3.3. Сумісне електровідновлення іонів W та C. Одержання карбіду вольфраму

Процес отримання нанодисперсних порошків карбідів вольфраму заснований на сумісному електрохімічному відновленні іонів карбону і вольфраму у розплавлених електролітах за схемою показаною на рис. 3.17 [214].

Вибір компонентів електролітичної ванни зроблений на підставі термодинамічного аналізу та кінетичних досліджень парціального та сумісного електровідновлення W і C з розплавлених іонних електролітів. У загальному, електрохімічний синтез карбідів вольфраму зводиться до визначення складу електролітичної ванни, концентраційних співвідношень компонентів, густини

струму, температури, режиму і часу електролізу. При підборі концентраційних співвідношень компонентів у першу чергу враховували розчинність компонентів електролітичної ванни в хлоридних розплавах.

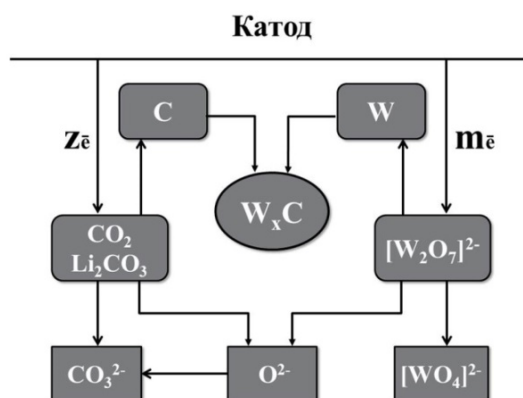


Рисунок 3.17 – Схема утворення карбідів вольфраму на катоді [214].

При виборі густини струму враховували той фактор, що при невеликих його значеннях катодний продукт отримували у вигляді покриттів, а не в порошкоподібному стані. А при значно підвищених струмах можливе протікання конкуруючих реакцій, як от виділення лужних металів фонового електроліту.

Температурний режим електролізу визначався особливостями температурної стійкості компонентів електролітичних ванн. Наприклад, температура плавлення евтектичної суміші NaCl–KCl становить  $\sim 660^\circ\text{C}$  але для електролізу необхідно її дещо підвищувати, враховуючи вплив всіх компонентів ванни. Занадто низька температура не забезпечує повноту взаємодії W та C і карбід вольфраму не утворюється. При високій температурі знижується стійкість складових ванни і можливе випаровування розплаву.

Із метою одержання нанодисперсних порошків карбідів вольфраму проводили потенціостатичний та гальваностатичний електроліз. Потенціостатичний електроліз дав змогу якісно довести утворення карбідних фаз, оскільки потенціал катоду є одним із чинників, який визначає та контролює процеси електроосадження. Електроліз у режимі гальваностат використовували для одержання карбідів вольфраму з необхідними

властивостями (дисперсність, параметри кристалічної решітки, питома поверхня тощо), оскільки вони залежать від стабільності катодної густини струму.

На час проведення електролізу, в першу чергу, впливає режим в якому його проводять. Наприклад, гальваностатичний електроліз, на відміну від потенціостатичного, при високих густинах струму потрібно проводити протягом значно коротшого часу.

Важливим чинником, який впливає на характер кінцевого продукту, є матеріал електродів або тигля, в якому проводиться електроліз. Наприклад, при використанні графіту в якості аноду відбувалось його руйнування під впливом струму та високих температур. Найкраще себе зарекомендували Pt чи СВ як електродний матеріал. Використовуючи кварцові чи графітові тиглі, незважаючи на високу стійкість матеріалів, у продуктах після тривалого електролізу знаходили частинки  $\text{SiO}_2$  або кристалічного графіту, а сам тигель зазнавав значних пошкоджень, що не давало змогу використовувати його повторно. Тому в якості тиглів для проведення синтезу варто використовувати алунд, платину чи СВ.

Порошки карбідів вольфраму одержували на катоді у вигляді сольової «груші», фото якої показано на рис. 3.18. Одежаний осад відмивали методом декантації (кип'ятінням декілька раз в дистильованій воді). Якість відмивання контролювали відсутністю  $\text{Cl}^-$  іонів (розчином  $\text{AgNO}_3$ ) у промивних водах.

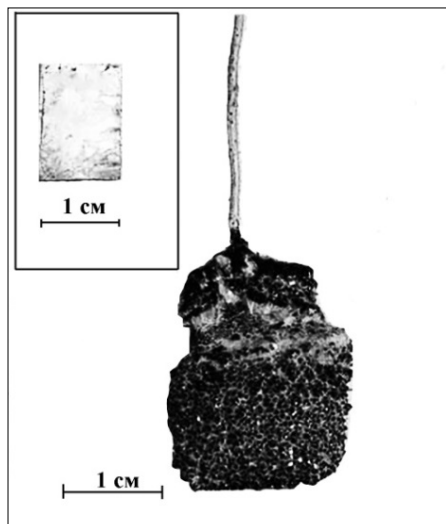


Рисунок 3.18 – Фото сольової «груші». На вставці фото Pt катода до проведення електролізу.

### 3.3.1 Сумісне електровідновлення $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ та $\text{CO}_2$ .

Механізм електровідновлення  $\text{CO}_2$  у хлоридному розплаві детально описано в роботах [209–213], та підтверджено нашими дослідженнями. Потенціал електровідновлення  $\text{CO}_2$  з утворенням твердофазних карбонових продуктів становив  $-0,75 - -1,0$  В відносно Pt електроду порівняння, а для  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  –  $-0,8 - -0,9$  В, отже електрохімічне утворення карбідів вольфраму можливе в «термодинамічному» режимі.

Механізм сумісного електровідновлення досліджували методом циклічної вольтамперометрії [214, 242]. Експерименти проводили в високотемпературній електрохімічній комірці для роботи при підвищених тисках. Робочим електродом слугував Pt голчастий електрод ( $S_k = 0,24 \text{ см}^2$ ); допоміжним електродом був контейнер для розплаву – СВ тигель; електрод порівняння – Pt дріт діаметром 1 мм.

На рис. 3.19 показано ВА розплаву  $\text{NaCl-KCl}$  (крива 1), що містив  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  при різному тиску  $\text{CO}_2$  у комірці при температурі  $750^\circ\text{C}$ . Без тиску в системі, при концентрації  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$   $2 \times 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>, на вольтамперограмах спостерігається одна хвиля  $K_1$  ( $E_{\text{п/2}} = -0,8$  В), яка відповідає електровідновленню  $[\text{W}_2\text{O}_7]^{2-}$  аніонів (рис. 3.19, крива 2). При низькому ( $0,1 - 0,75$  МПа) тиску  $\text{CO}_2$  характер кривих не змінюється. Лише при тиску  $1,0$  МПа на ВА з'являється хвиля  $K_2$  ( $E_{\text{п/2}} = -0,5$  В) (рис. 3.19, криві 3 та 4), що відповідає електровідновленню  $\text{CO}_2$  до карбону. Подальше збільшення тиску в системі призводить до росту сили струму обох хвиль. При збільшенні тиску до  $1,5$  МПа відбувається поєднання хвиль електровідновлення W та C (рис. 3.19, крива 5) із зміщенням потенціалу хвилі сумісного електровідновлення до  $-0,5 - -0,6$  В.

Із метою ідентифікації катодного продукту проведено потенціостатичні електролізи системи  $\text{Na,K|Cl-Na}_2\text{W}_2\text{O}_7\text{-CO}_2$ , що містила  $2 \times 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  та при тиску газу  $\text{CO}_2$   $1,5$  МПа при потенціалі  $-0,7$  В тривалістю 2 години. У результаті цього одержано сольові «груші» на електроді та порошок темного кольору на дні застиглого плаву.

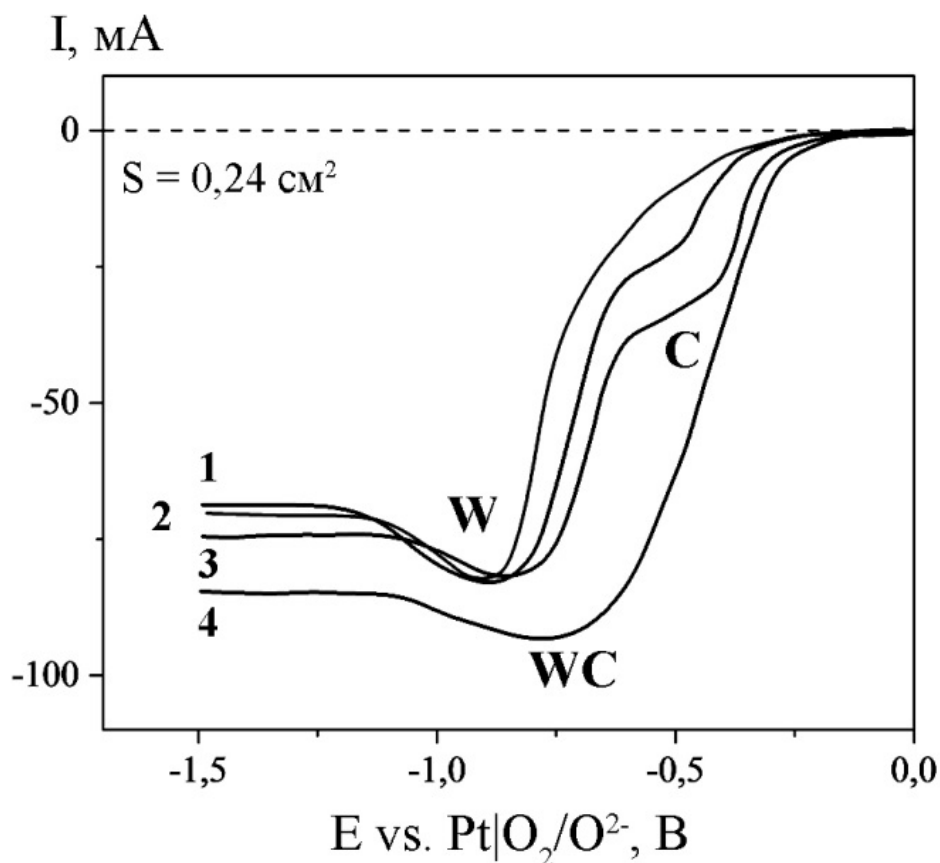


Рисунок 3.19 – ВА розплаву Na,K|Cl (1), при додаванні  $2 \times 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (2), та тиску CO<sub>2</sub>: 1,0 (3), 1,25 (4), 1,5 (5) МПа T = 750 °C, V=0,1 В/с, S<sub>к</sub> = 0,24 см<sup>2</sup>, Pt|O<sub>2</sub>/O<sup>2-</sup> ЕП.

Методом РФА (рис. 3.20) підтверджено, що одержаний продукт – монокарбід вольфраму WC. На дифрактограмі також зафіксовано наявність кристалічних карбонових фаз, про що свідчить гало в області  $2\theta \sim 20^\circ$ . Дифракційні піки на рентгенограмах відповідають картці № 00-025-1047 ICDD PDF – гексагональний WC. За формулою Шерера оціночно розраховано розмір часток – 15–20 нм. Обчислено параметри кристалічної решітки –  $a = 2,9071$ ,  $c = 2,8393 \text{ \AA}$  та об'єм елементарної комірки, який становив  $20,78 \text{ \AA}^3$ . Наші значення параметрів решітки для гексагонального карбіду вольфраму добре узгоджуються із раніше опублікованими.

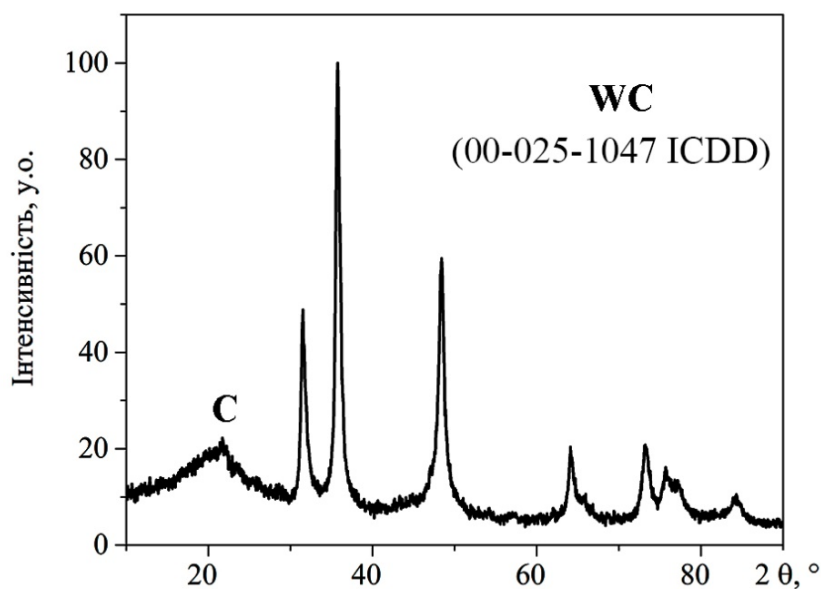


Рисунок 3.20 – Дифрактограма катодного продукту одержаного в системі  $\text{Na,K|Cl-Na}_2\text{W}_2\text{O}_7\text{-CO}_2$  (вміст  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$   $2 \times 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>; тиск  $\text{CO}_2$  1,5 МПа) при потенціалі -0,7 В. Температура 750 °С.

Із метою одержати необхідний склад карбідів вольфраму проводили підбір концентрацій  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  та тиску  $\text{CO}_2$ . Спершу проводили серію гальваностатичних електролізів при різних кількостях  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  та сталому тиску  $\text{CO}_2$  1,0 МПа за температури 750 °С. При занадто низькому вмісті дивольфрамату натрію карбідних сполук не одержано. При підвищенні концентрації до  $3 \times 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup> катодним продуктом був монокарбід вольфраму. Подальше збільшення концентрації  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  призводило до утворення суміші карбідних фаз  $\text{W}_2\text{C}$  і  $\text{WC}$ , причому фаза  $\text{W}_2\text{C}$  переважала (рис. 3.21). Для встановлення впливу тиску вуглекислого газу на кінцевий продукт також проводили серію електролізів, але при цьому концентрація  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  залишалася незмінною, змінювали лише тиск  $\text{CO}_2$  над розплавом. Дослідження показали, що в залежності від тиску  $\text{CO}_2$  у системі можна отримати матеріал різного складу: порошки вольфраму, карбону, напівкарбіду, монокарбіду вольфраму та композити на їх основі (таблиця 3.5).

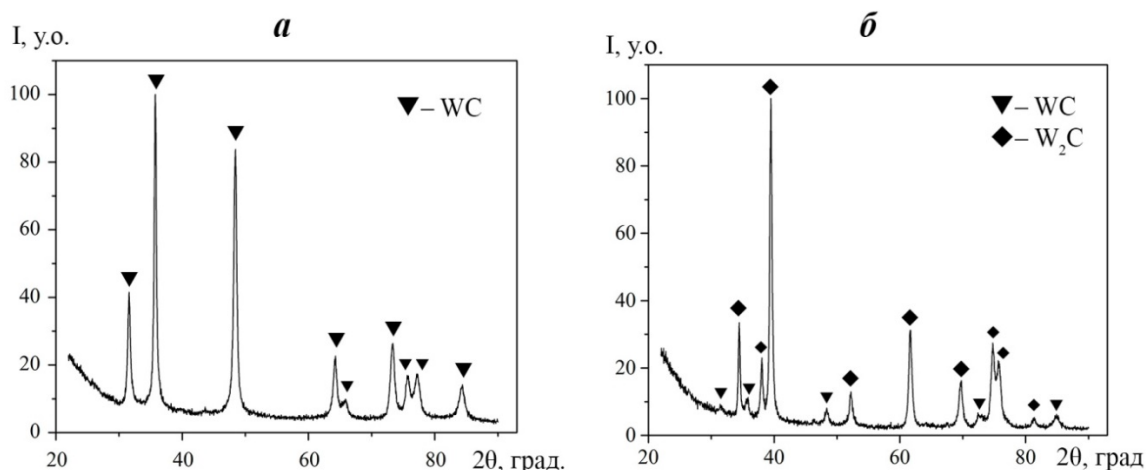


Рисунок 3.21 – Дифрактограми катодного продукту, одержаного в системі  $\text{Na,K|Cl-Na}_2\text{W}_2\text{O}_7\text{-CO}_2$  з різним вмістом дивольфрамату натрію: (а) –  $3 \times 10^{-4}$ , (б) –  $5 \times 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>. Температура 750 °С, тиск  $\text{CO}_2$  1,0 МПа.

Таблиця 3.5 – Залежність фазового складу катодного продукту від тиску  $\text{CO}_2$  в системі  $\text{Na,K|Cl-Na}_2\text{W}_2\text{O}_7\text{-CO}_2$ . Температура 750 °С, вміст  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  –  $2 \times 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>

| Тиск $\text{CO}_2$ , МПа | 0–0,75                 | 0,75                                    | 1,0                            | 1,25                             | 1,5         |
|--------------------------|------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|-------------|
| Фазовий склад продукту   | $\text{W-W}_2\text{C}$ | $\text{W}_2\text{C}+\text{WC}+\text{W}$ | $\text{WC}+\text{W}_2\text{C}$ | $\text{WC} + \text{W}_2\text{C}$ | $\text{WC}$ |

Цікавим спостереженням було те, що використовуючи замість СВ катода платиновий, катодний продукт містив дрібні частинки з характерним металічним блиском. На відміну від СВ катода (рис. 3.22.а) на дифрактограмах таких продуктів (рис. 3.21.б) зафіксовані піки, що характерні для Pt (ICDD № 00-004-0802). Детальне вивчення (СЕМ, EDX) (рис. 3.23) таких зразків показало наявність частинок циліндричної форми діаметром  $\sim 3$  мкм та довжиною до 50 мкм. На основі даних EDX встановлено, що вони по всій своїй довжині складаються з Pt. На EDX-спектрах зафіксовано також Ni, з якого складається «п'єдестал» що використовується для розміщення зразка. Відсутність на спектрах ліній карбону пояснюється тим, що детектор приладу майже не вловлює сигнали від карбону.

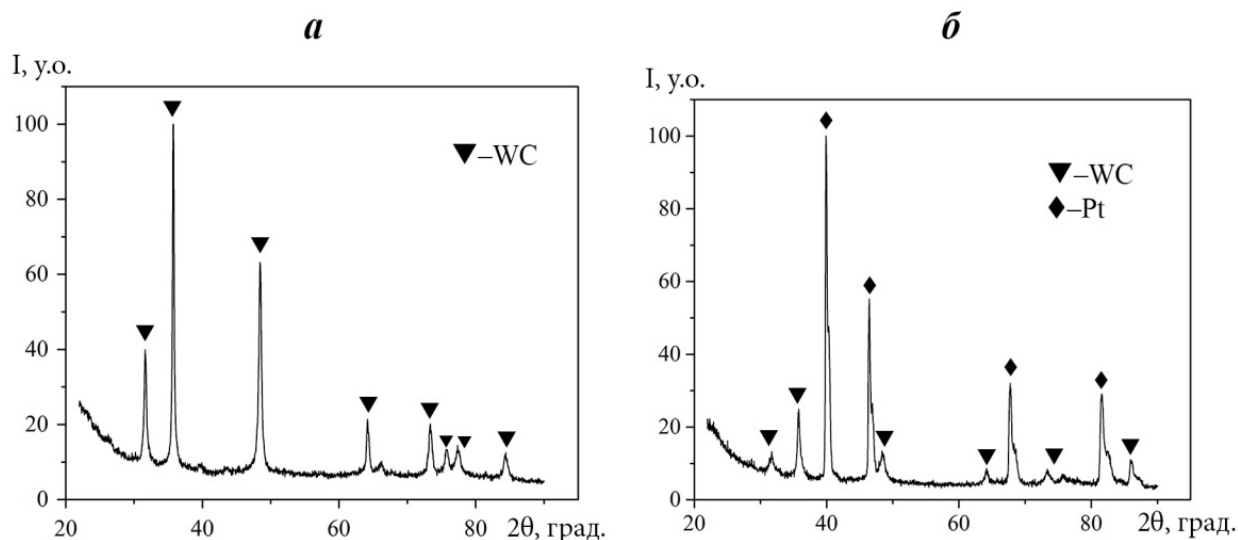
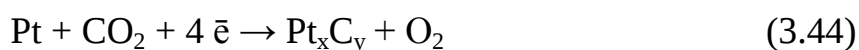


Рисунок 3.22 – Дифрактограми катодного продукту одержаного в системі  $\text{Na,K|Cl-Na}_2\text{W}_2\text{O}_7\text{-CO}_2$  з використанням різного матеріалу катоду: (а) – СВ, (б) – платина. Температура –  $850\text{ }^\circ\text{C}$ ; тиск  $\text{CO}_2$  –  $1,25\text{ МПа}$ ; густина струму –  $0,1\text{ А/см}^2$ .

Причиною утворення частинок Pt може бути руйнування платинового катоду та інтеркаляція карбону в платинову матрицю згідно реакцій (3.44) та (3.45) [215].



Підсумовуючи вище викладений матеріал можна сказати, що утворення карбіду вольфраму із системи  $\text{Na,K|Cl-Na}_2\text{W}_2\text{O}_7\text{-CO}_2$  відбувається за реакцією (3.46).



Змінюючи умови електролізу можна керувати складом та властивостями одержаного продукту. Так, для одержання гексагонального карбіду вольфраму WC з розміром часток  $15\text{--}20\text{ нм}$  необхідно використовувати електролітичну ванну із вмістом  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  –  $9,3\text{ мас.}\%$  та тиском газу  $\text{CO}_2$  –  $1,5\text{ МПа}$ , при потенціалі катоду –  $\sim -1,0\text{ В}$  ( $i_k = 0,07\text{ А/см}^2$ ) за температури –  $750\text{ }^\circ\text{C}$ . В якості електродів слід використовувати СВ катод та анод. Вихід продукту (швидкість

осадження) за таких умов становить 0,1 г/А·год. За цих самих умов, але з використанням платини в якості електродного матеріалу, можна одержати композитні матеріали складу WC/C з Pt до 30 мас. %. Залишаючи вміст  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  незмінним (9,3 мас.%), але знизивши тиск газу  $\text{CO}_2$  до 0,75 МПа), при силі катодного струму 0,08 А/см<sup>2</sup> за температури 750 °С можна одержувати нанокристалічні фази гексагонального напівкарбиду  $\text{W}_2\text{C}$  ( $d \sim 20$  нм). Методами СЕМ, спектроскопією КРС проведено детальне дослідження морфології та структури таких карбідів.

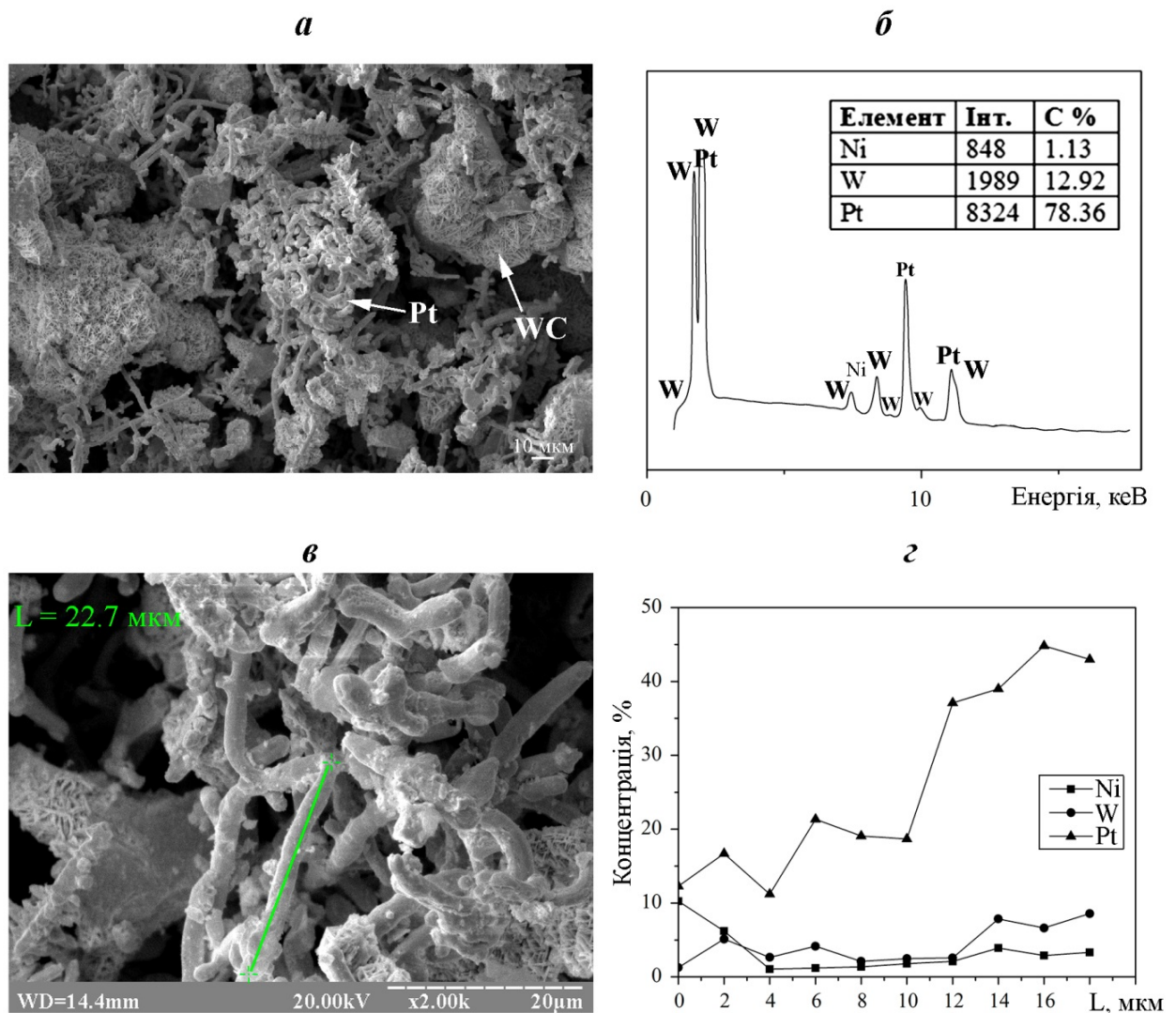


Рисунок 3.23 – СЕМ зображення Pt часток (а), (в); EDX-спектр продукту (б); криві розподілення концентрації елементів по довжині частинки (г).

Методом СЕМ (рис. 3.24) з'ясовано, що синтезований WC складається з нанорозмірних структур, які утворюють губчасті агломерати. Вони (рис. 3.24.а) не мають правильної форми, їх контур обмежений лініями складної форми, що нагадує «сирнисту масу». Усі одержані продукти містять аморфні карбонові фази, які покривають частинки WC «шубою». Деякі частинки карбону збираються в агломерати сферичної форми. При підвищенні тиску  $\text{CO}_2$  у складі катодних порошків зустрічаються карбонові волокна (трубки) (рис. 3.24.б). Платинові скупчення розміщені окремо від карбідних фаз (рис. 3.24.в). Агломерати напівкарбіду вольфраму  $\text{W}_2\text{C}$  (рис. 3.24.г) мають більш впорядковану структуру і своєю формою нагадують об'ємні шестипроменеві «зірки». Промені цих зірок мають довжину не більше 5 мкм.

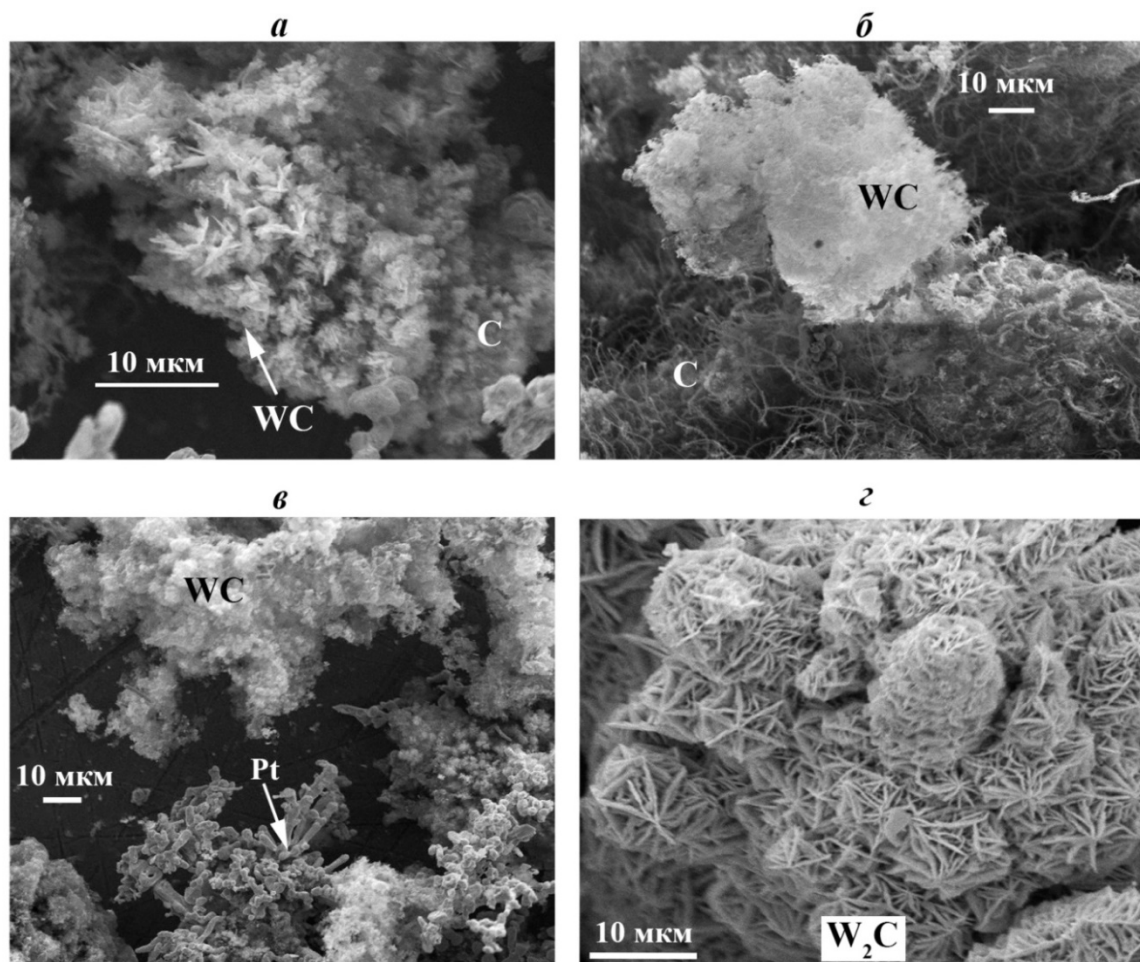


Рисунок 3.24 – СЕМ зображення продуктів одержаних у розплавах складу  $\text{Na,K|Cl-Na}_2\text{W}_2\text{O}_7\text{-CO}_2$ : (а), (б) – монокарбід вольфраму WC, (в) – WC із частинками Pt, (г) – напівкарбід  $\text{W}_2\text{C}$ .

Використовуючи особливості емісії назадрозсіюваних електронів, а саме її залежність від атомного номера елементів, можна встановити наявність карбонових фаз на поверхні часток. Це пояснюється тим, що якщо атомний номер матеріалу в точці падіння первинного пучка електронів малий («легкі» атоми, в нашому випадку С), то утворюється менша кількість відбитих електронів з малим запасом енергії. В областях зразка, що містять високу концентрацію атомів з великим номером («важкі» атоми, W або Pt), більше число електронів відбивається від цих атомів і проникає на меншу глибину зразка, тому при їх русі до поверхні менше витрачатиметься енергії. Для прикладу, на рис.3.25.а показано ділянку СЕМ-зображення, на якій присутні агломерати WC та Pt. При використанні реєстрації назадрозсіяних електронів (рис. 3.25.б) ділянки з WC та Pt є світлими, а ділянки для С темні або взагалі зливаються із фоном.

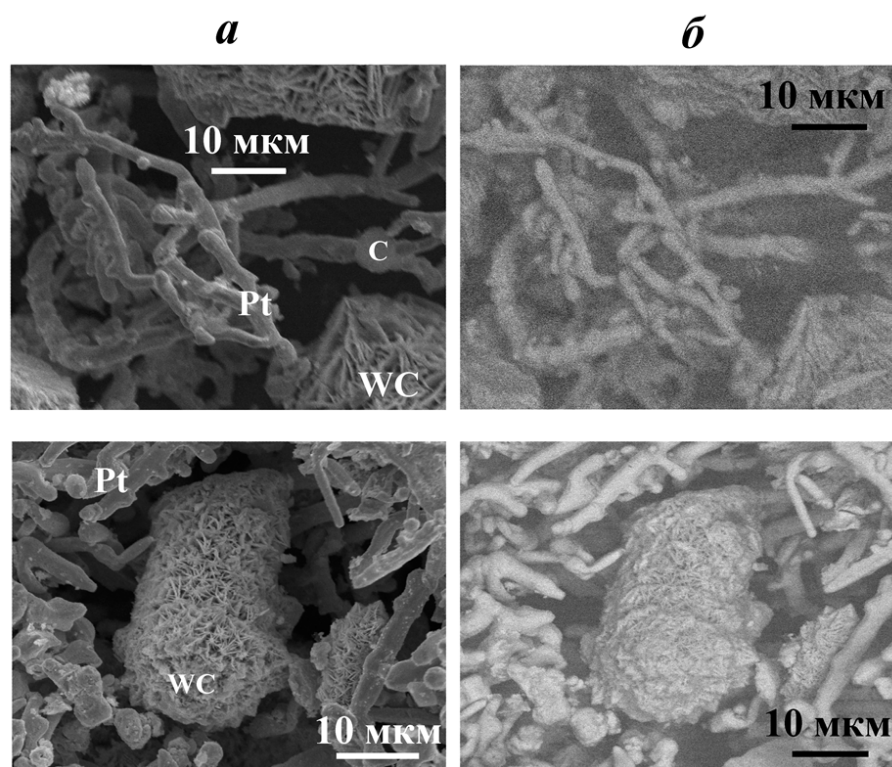


Рисунок 3.25 – СЕМ зображення частинок WC та Pt із детектуванням вторинних електронів (а) та назадрозсіюваних (б).

Структурні особливості композитних матеріалів WC/C досліджено методом спектроскопії КРС (рис. 3.26). Частотне положення та характер всіх піків карбонової фази (G, D, D', G', D+G, T) співпадає із піками для карбонових сполук, одержаних електролізом у системі NaCl–KCl–CO<sub>2</sub>. При незначній силі лазерного випромінювання (10%) на спектрах КРС зафіксовані лише піки для C (рис. 3.26, крива 1), оскільки чистий WC, по причині жорсткості структури кристалічної решітки, не дає Раман- сигналу [244–248]. При збільшенні сили лазера до 100%, відбувається часткове окиснення карбиду вольфраму і на спектрах (рис. 3.26, крива 2) фіксуються типові коливальні моди O–W–O (130, 254, 690, 800 см<sup>-1</sup>). Наявність піку при частоті ~980 см<sup>-1</sup> пояснюється коливальними модами W=O термінального кисню або наявністю кластерів WO<sub>3</sub> нанометрового розміру.

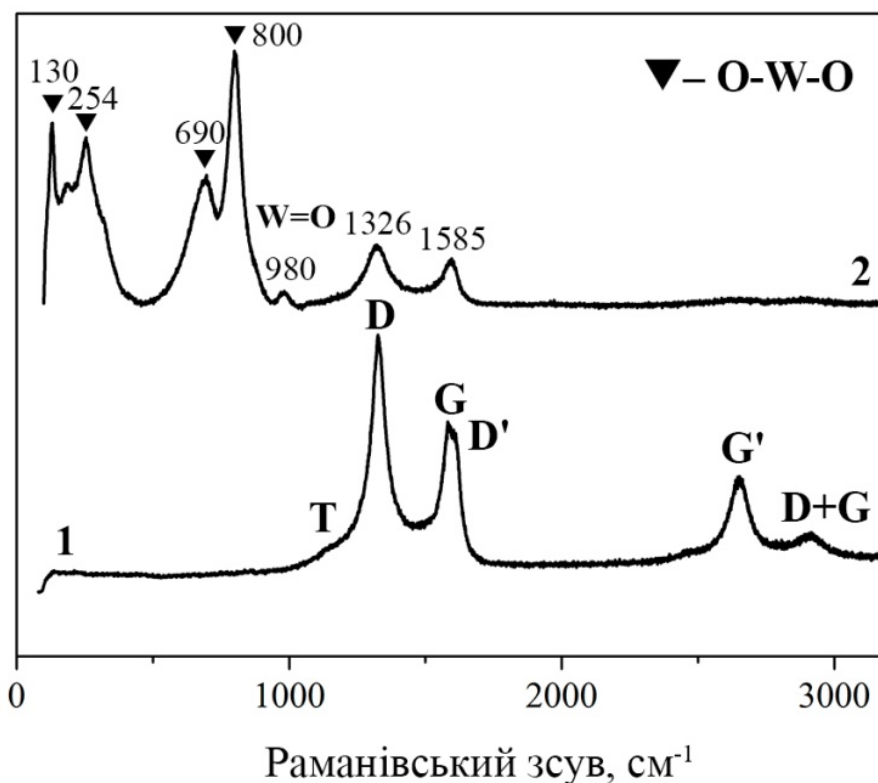


Рисунок 3.26 – Раман спектри WC/C одержаного в системі Na,K|Cl–Na<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>–CO<sub>2</sub> (1,5 МПа), (750 °C),  $i_k = 0,07 \text{ A/cm}^2$ . (1) – сила Ne–He лазера 10%; (2) – 100 %.

### 3.3.2. Сумісне електровідновлення вольфраму та карбону із $\text{Na,K|Cl-Na}_2\text{W}_2\text{O}_7\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-CO}_2$

Із метою зниження тиску в системі та підвищення виходу кінцевого продукту в систему  $\text{Na,K|Cl-Na}_2\text{W}_2\text{O}_7\text{-CO}_2$  було введено карбонат літію, оскільки  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  у хлоридних розплавах має вищу розчинність ніж  $\text{CO}_2$ .

Вольтамперометричні дослідження сумісного електровідновлення проводили наступним чином. Спочатку знімали ВА розряду складових фонового електроліту, потім у розплав додавали певну наважку дивольфрамату натрію, витримували протягом деякого часу, щоб добавка повністю розчинилась, та проводили запис вольтамперограм. Після появи чіткої хвилі електровідновлення  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  у розплав додавали  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , і через 5–10 хв проводили зйомку ВА. Потім поступово додавали в систему  $\text{CO}_2$ , збільшуючи тиск, і записували вольтамперні криві.

Експерименти проводили в комірці для роботи під тиском, використовуючи Pt пластинчастий робочий електрод ( $S = 3,6 \text{ см}^2$ ) та СВ допоміжний електрод. Електродом порівняння слугував Pt тигель (контейнер для розплаву) або платиновий дріт діаметром 1 мм. Температура розплаву  $750^\circ\text{C}$ . Швидкість сканування  $0,1 \text{ В/с}$ .

На рис. 3.27 показані вольтамперограми розплаву  $\text{Na,K|Cl}$ , 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. 3.27.а (крива 2) наведена ВА парціального процесу електровідновлення  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  в хлоридному розплаві на повітрі.

Як видно із рис. 3.27 (крива 1), розряд фонового електроліту відбувається при потенціалі близькому до  $-2,3 \text{ В}$ . Після додавання в електроліт дивольфрамату натрію (рис. 3.27.а, крива 3) на вольтамперограмі з'являється катодна хвиля  $K_1$  ( $E = -1,0 \text{ В}$ ) електровідновлення W та хвиля його окиснення  $A_1$  ( $E = -0,3 \text{ В}$ ).

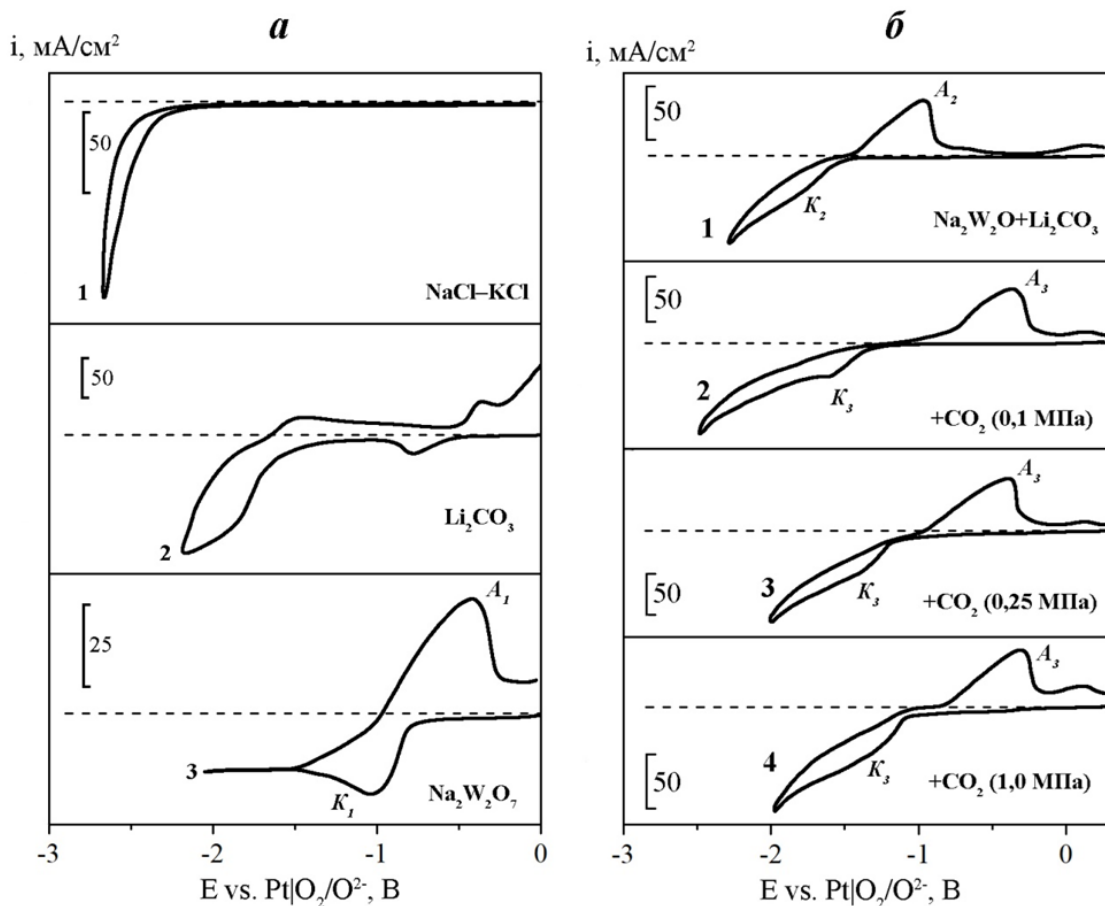


Рисунок 3.27 – Вольтамперограми парціального електровідновлення (а) – розплаву Na,K|Cl (1), Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2), Na<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ( $6 \times 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>) (3); та сумісного (б) – Na<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub> та Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ( $1 \times 10^{-3}$  моль/см<sup>3</sup>) (1), під тиском CO<sub>2</sub>, МПа: 0,1 (2), 0,25 (3), 1,0 (4). Температура розплаву 750 °С, V = 0.1 В/с, S<sub>к</sub> = 3,6 см<sup>2</sup>, Pt|O<sub>2</sub>/O<sup>2-</sup> ЕП.

При внесенні в систему карбонату літію (крива 1, рис 3.27б) зникають хвилі  $K_1$  та  $A_1$ , які відповідають катодному відновленню дивольфрамат-аніона та окисненню утвореного вольфраму. З'являється розтягнута по осі потенціалів катодна хвиля  $K_2$  ( $E_{\text{п}} = -1,7$  В) і відповідна їй хвиля окиснення продукту катодного циклу  $A_2$  ( $E_{\text{п}} = -1,0$  В). Таку зміну положень хвиль по осі потенціалів можна пояснити, виходячи із існування в розплаві кислотно-основних рівноваг (3.48) і (3.49).



Додавання  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  спричинює зсув кислотно-основних рівноваг (3.48) та (3.49) в сторону утворення вольфрамат аніону  $[\text{WO}_4]^{2-}$ , який при потенціалі  $\sim -2$  В відновлюється до утворення вольфрамових бронз, якщо в електроліті знаходяться лише катіони  $\text{Na}^+$  і  $\text{K}^+$ . Одночасно із карбонат-аніоном в електроліті з'являються катіони  $\text{Li}^+$ , які мають високий поляризуєчий вплив на зв'язки W–O, що спричинює утворення катіонізованого літійового комплексу  $\{\text{Li}_x\text{WO}_4\}^{x-2}$  (3.50).



Потенціал виділення вольфраму з такого комплексу є негативнішим ( $\sim -1,7$  В) у порівнянні із  $[\text{W}_2\text{O}_7]^{2-}$  ( $\sim -1,0$  В), але позитивнішим за  $[\text{WO}_4]^{2-}$  ( $\sim -2,0$  В). Електровідновлення  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (крива 2, рис. 3.27.а) також відбувається при цих самих потенціалах, що і  $\{\text{Li}_x\text{WO}_4\}^{x-2}$ , тому хвиля  $K_2$  (крива 1 на рис. 3.27.б) відповідає сумісному електровідновленню літійових комплексів вольфрамат- та карбонат-аніонів.

При введенні в систему  $\text{CO}_2$  (0,1 МПа) і подальшому збільшенні його тиску на катодній ділянці вольтамперограми (рис. 3.27.б, криві 2–4) фіксується чітка хвиля  $K_3$  ( $E_{\text{п/2}} -1,5$  В), сила струму якої зростає із підвищенням тиску вуглекислого газу. Ця хвиля відповідає сумісному електровідновленню літійових 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 аніона  $\text{O}^{2-}$  (3.51), який вивільняється при розряді компонентів синтезу внаслідок реакцій (3.36) та (3.37) і може спричинювати утворення на катоді твердих оксидів (реакція (3.52), які уповільнюють кінетику відновлення  $[\text{CO}_3]^{2-}$  та  $[\text{WO}_4]^{2-}$  (ефект катодної пасивації).



При тиску  $\text{CO}_2$  більше 0,5 МПа на ВА при потенціалах -0,4 В помітно невисокий катодний струм електровідновлення самого діоксиду карбону. Тобто сумісне електровідновлення літієвих комплексів вольфрамат- та карбонат-аніонів відбувається на граничному струмі відновлення  $\text{CO}_2$ . Вказані особливості сумісного відновлення компонентів синтезу карбіду вольфраму можна віднести до змішаного «термодинамічного-кінетичного» режиму електрохімічного синтезу. Утворення карбіду вольфраму може проходити не лише на катоді (реакція 3.1), а і в об'ємі електроліту, за реакціями (3.53) – (3.56). Можна припустити, що продукт електролізу при потенціалах  $E = -1.2 - -1.8$  В буде містити надмірну кількість вільного карбону.



Утворення композитів WC з карбоном (5 мас.%) підтверджено потенціостатичним електролізом при потенціалах -1,65 – -1,8 В, та РФА (рис. 3.28).

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  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  – 16,5 мас.%;  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  – 4,1 мас.%; тиск  $\text{CO}_2$  – 0,5 МПа, температура розплаву – 750 °С, густина катодного струму – 0,15–0,3 А/см<sup>2</sup>, час електролізу – 2 години. Вихід продукту за цих умов становив ~0,3–0,4 г/А·год.

У порівнянні із WC, одержаного із системи  $\text{Na,K|Cl-Na}_2\text{W}_2\text{O}_7\text{-CO}_2$ , він має менший розмір часток ~10 нм, інші параметри кристалічної решітки ( $a = 2.8953$ ,  $c = 2.8384$  Å), які дещо відрізняються від стандартних, що говорить про дефектність кристалічної ґратки. Положення дифракційних піків ( $2\theta$ : 31.68, 35.95, 48.49, 64.47, 65.69, 73.12, 75.76 °) та їх характер (піки різко знижені та уширені, дублети після 60° майже не роздвоєні) означає те, що кристалічна

решітка карбіду вольфраму знаходиться в нерівноважному (напруженому) стані. У зв'язку із нанометровим розміром на деяких рентгенограмах (рис. 3.28, спектр 2) наявні не всі, а лише декілька піків із набору, характерного для гексагонального WC. Низьку дисперсність продукту підтверджено також тим, що на спектрах КРС характерні піки окисленого  $\text{WO}_3$  фіксувалися вже при силі Ne–He лазера в 30–50%, а не при 100% як для висококристалічного WC.

Методом СЕМ (рис. 3.28. б, в) з'ясовано, що такі карбіди складаються з порожнистих сферичних структур які, в свою чергу, складаються із пластинок. Методом капілярної конденсації азоту з'ясовано, що одержаний продукт є мезопористим. Ізотерма адсорбції для отриманого карбіду вольфраму зображена на рис. 3.29. Разом із вільним карбоном питома поверхня таких карбідів знаходиться в межах від 120 до 140  $\text{м}^2/\text{г}$ . Об'єм та розмір пор 0,41  $\text{см}^3/\text{г}$  і 6 нм. відповідно.

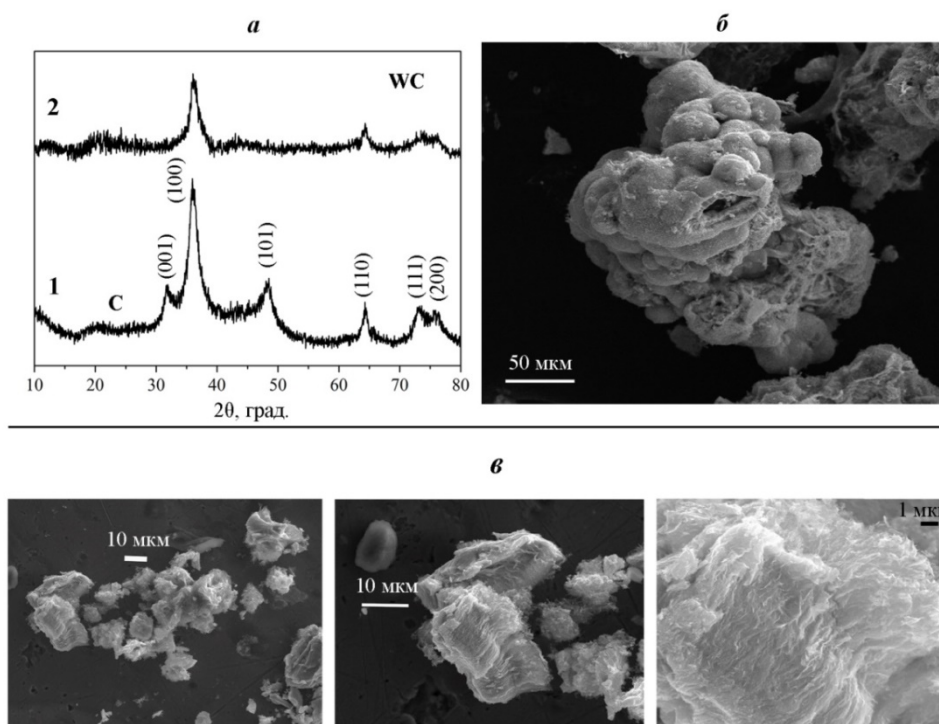


Рисунок 3.28 – Дифрактограми (а) та СЕМ зображення (б), (в) різних зразків WC одержаних із системи  $\text{Na,K|Cl-Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  (16,5 мас.%) –  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (4,1 мас.%) –  $\text{CO}_2$  (0,5 МПа). Температура – 750 °C.

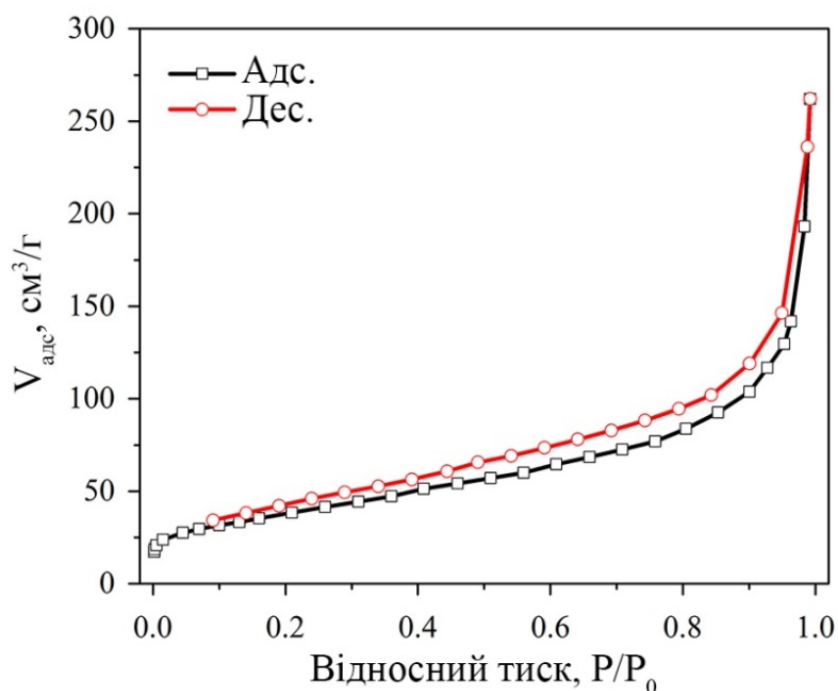


Рисунок 3.29 – Ізотерма адсорбції (по азоту) для WC/C одержаного із системи Na,K|Cl–Na<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>–Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–CO<sub>2</sub>.

### Висновки до розділу 3

На основі термодинамічних розрахунків, дослідження кінетичних процесів, методом ВЕС при температурі 750 °С отримані композити карбідів вольфраму (WC і W<sub>2</sub>C) з карбоном (3,5–5 мас. %) із використанням різних електролітичних ванн та умов електролізу. У залежності від складу та умов, при температурі 750 °С, одержано:

- монофазний карбід вольфраму WC з вільним вуглецем на поверхні до 3,5 мас. %, середнім розміром часток 20–30 нм, питомою площею поверхні 20–35 м<sup>2</sup>/г із системи Na,K|Cl(1:1)–Na<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(9,3 мас.%)–CO<sub>2</sub>(1,5 МПа) при потенціалі катоду –  $\sim -1,0$  В ( $i_k = 0,07$  А/см<sup>2</sup>);

- нанокристалічний гексагональний напівкарбід W<sub>2</sub>C ( $d \sim 20$  нм) із системи Na,K|Cl(1:1)–Na<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(9,3 мас.%)–CO<sub>2</sub>(0,75 МПа) при густині катодного струму 0,08 А/см<sup>2</sup>;

– композит WC/C (5 мас.%) із середнім розміром часток  $\sim 10$  нм, сферичної морфології, питомою поверхнею  $\sim 140$  м<sup>2</sup>/г із системи Na,K|Cl (1:1)–Na<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (16,5 мас.%)–Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (4,1 мас.%) під тиском CO<sub>2</sub> 0,5 МПа, при густині катодного струму 0,2 А/см<sup>2</sup>;

– композити W<sub>x</sub>C<sub>y</sub>/Pt (вміст Pt до 30%) в разі використання Pt електродних матеріалів.

Показано, що метод ВЕС дає змогу одержувати карбіди вольфраму із властивостями, необхідними для успішного використання в якості електрокаталізаторів в реакції виділення водню.

#### РОЗДІЛ 4. КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОГО КАРБІДУ ВОЛЬФРАМУ У РЕАКЦІЇ ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ

Як зазначено в розділі 1.5, вивченню проблеми каталітичної активності карбідів вольфраму на сьогодні присвячено велику кількість робіт. У доступних джерелах взагалі немає відомостей про електрокаталітичні властивості карбідів вольфраму, одержаних шляхом електролізу розплавів. Тому нами були зроблені спроби дослідити процеси виділення водню з кислих електролітів на різних електродах, основним компонентом якого був електролітичний WC, одержаний методом ВЕС, а також визначити вплив умов синтезу на електрокаталітичну активність карбідів вольфраму.

Порівняння одержаних нами даних для активності електролітичних карбідів вольфраму з іншими відомими результатами утруднено. У першу чергу це пов'язано з відмінністю типу та конструкції електродів, які ми використовували в наших дослідженнях. Також однією з причин є те, що при розрахунках густини струму ми використовували геометричну площу електродів, яка може відрізнятися від електроактивної площі поверхні каталізатора. Електроактивна площа поверхні може бути більша або менша в порівнянні з геометричною площею поверхні, в залежності від морфології поверхні електрода і електрохімічних реакцій, що проходять на поверхні електрода. Також під час досліджень утворені бульбашки водню прилипали до екранованої поверхні електрода та відводилися з робочої зони для різних електродів по-різному. Це явище зменшує доступну активну площу поверхні, тому можна припустити, що фактичні густини струму можуть бути вищі ніж зареєстровані.

Таким чином, ми використовували як стандарт Pt робочий електрод і всі дослідження проводили в однакових умовах: температура – 21 °C, геометрична площа робочого електрода  $\sim 0,33 \text{ см}^2$ , маса каталізатора – 0,01 г, 1N розчин  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , швидкість поляризації 5 мВ/с. Електрокаталітичні дослідження проводили на as-prepared зразках WC (за виключенням WC для дослідження

впливу вільного карбону на каталітичні властивості). Для порівняння також використовували графіт та платину.

Як відомо, кінетичні закономірності реакції виділення водню (РВВ) (природа сповільненої стадії) визначають умови і ефективність отримання водню. Кінетика досліджуваної реакції чутлива до різних сторонніх домішок у розчині і на поверхні електрода. Речовини, що відновлюються на катоді одночасно з воднем, підвищують густину струму і викликають позірне зменшення перенапруги  $\eta$ . Дія таких речовин, як розчинений кисень  $O_2$  особливо позначається на характері ВА при низьких значеннях густини струму. Із метою уникнення впливу кисню, поляризаційні вимірювання проводилися в інертній атмосфері (продування електроліту аргоном до, і в процесі вимірювань).

#### **4.1. Вплив умов синтезу (складу електролітичної ванни) на електрокаталітичну активність карбідів вольфраму**

У залежності від умов синтезу, методом ВЕС можна одержувати карбіди вольфраму з різними властивостями. Наприклад, розмір часток синтезованого нами WC може варіюватися в межах 5 – 30 нм, так само як і питома площа поверхні (20 – 50 м<sup>2</sup>/г). Слід зазначити, що морфологія продуктів одержаних продуктів суттєво залежить від умов синтезу. Для дослідження використовували зразки WC одержаних із систем наступного складу:

- (1) – Na,K|Cl–Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (12,0 мас.%) – NaPO<sub>3</sub> (0,7 мас.%) – CO<sub>2</sub> (1,45 МПа);
- (2) – Na,K|Cl–Na<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (9,3 мас.%) – CO<sub>2</sub> (1,5 МПа);
- (3) – Na,K|Cl–Na<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (16,5 мас.%) – Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (4,1 мас.%) – CO<sub>2</sub> (0,5 МПа).

Особливості та умови синтезу для системи (1) наведено в роботах [87, 214]. На рис. 4.1а показано поляризаційні графіки для реакції виділення водню на карбідах вольфраму, одержаних із цих систем. Для визначення кінетичних параметрів реакції виділення водню побудовано логарифмічні залежності густини струму від потенціалу (рис. 4.1.б). При обробці останніх були отримані величини струмів обміну  $i_o$ , константа  $b$  (нахил Тафеля) та значення

перенапруги, що наведені в таблиці 4.1. Нахил Тафеля  $b$  та густина обмінного струму  $i_o$  – два важливих параметра, що відображають внутрішню активність та механізм виділення водню на різних електродах.

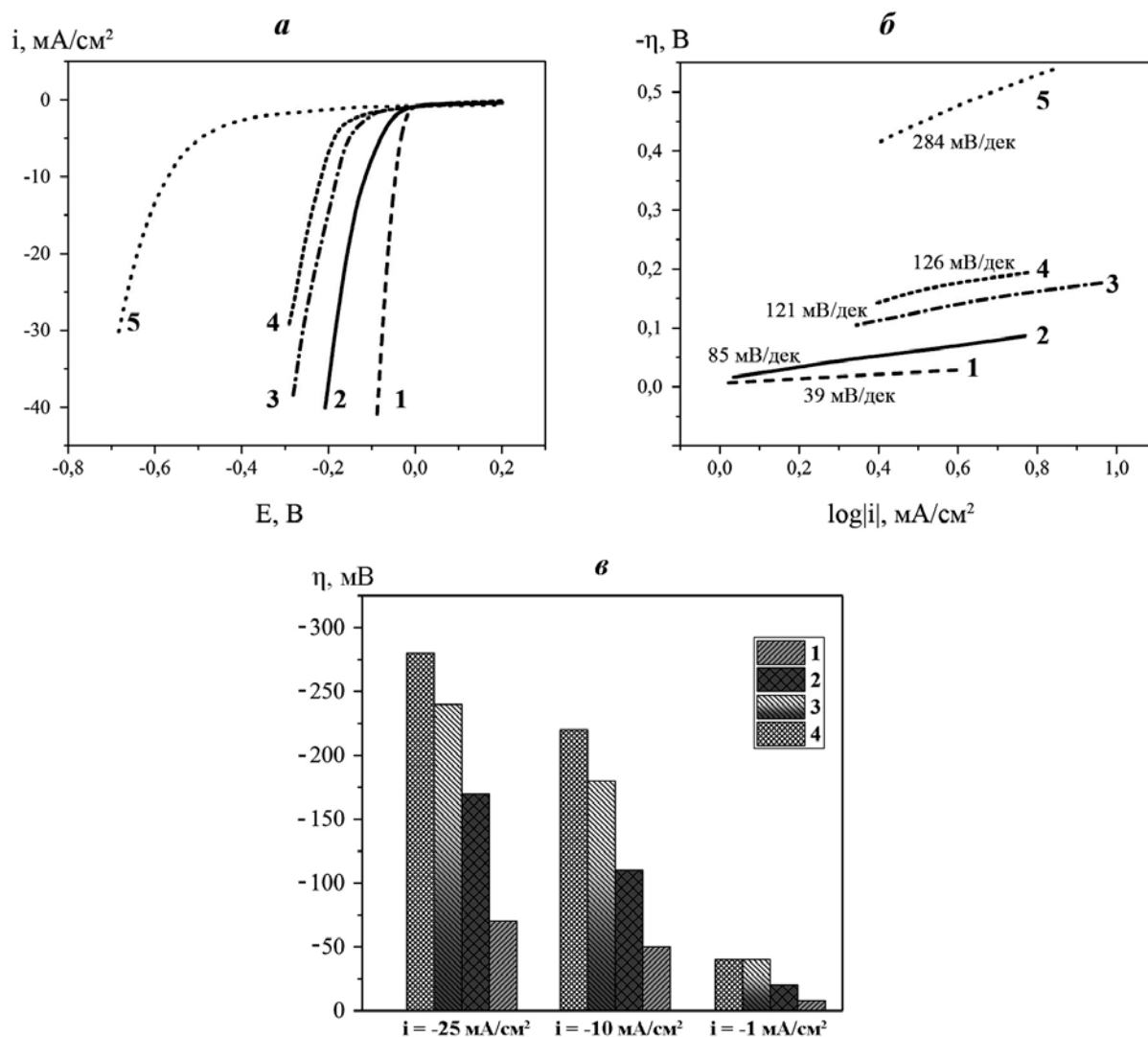


Рисунок 4.1 – Вольтамперограми виділення водню (а); залежність струму від напруги в напів-логарифмічних координатах (б) та перенапруга виділення водню при різних значеннях сили струму (в) на Pt (1) та WC (2–4) одержаному в різних системах: (2) – система 3, (3) – система 1 (4) система 2; та графіті (5). Електроліт – 1N розчин  $H_2SO_4$ , швидкість поляризації 5 мВ/с, температура 21°C. Потенціал відносно стандартного водневого електроду.

Таблиця 4.1 – Кінетичні параметри процесу виділення водню із кислих електролітів

| Катод       | $E_{\text{п}}, \text{В}$ | $\eta^*, \text{В}$ | $i_0, \text{А/см}^2$ | $b, \text{мВ/дек}$ |
|-------------|--------------------------|--------------------|----------------------|--------------------|
| Система (1) | -0,08                    | -0,18              | $3,4 \cdot 10^{-4}$  | -121               |
| Система (2) | -0,1                     | -0,22              | $2 \cdot 10^{-4}$    | -126               |
| Система (3) | -0,02                    | -0,11              | $7,0 \cdot 10^{-4}$  | -85                |
| Pt          | -0,01                    | -0,05              | $7,8 \cdot 10^{-4}$  | -39                |

$E_{\text{п}}$  – потенціал початку виділення  $\text{H}_2$ ; \* – наведено при  $i_k = 10 \text{ мА/см}^2$

Нахил Тафеля показує те, наскільки струм чутливий до прикладеної напруги. Високі значення  $b$  показують, що енергія забороненої зони є досить високою, що призводить до значного перенапруження, оскільки затрачається велика кількість енергії, необхідної для досягнення активності і навпаки. Нахил Тафеля також дає інформацію про визначальну швидкість стадії електрохімічної реакції. Таким чином, нахил Тафеля пояснює величину перенапруги, необхідну для досягнення активності. Значення  $i_0$  розраховано шляхом екстраполяції кривої Тафеля до значення 0 В на шкалі напруги відносно стандартного водневого електроду. Високі  $i_0$  вказують на краще перенесення електронів або адсорбцію/десорбцію протонів на поверхні електрода із нижчим кінетичним бар'єром. Отже, менше значення  $b$  і вище  $i_0$  вказують на кращу каталітичну активність матеріалу для РВВ.

Видно, що найбільш активним серед карбідів вольфраму є електрод виготовлений із порошку третьої системи, а карбіди, одержані із систем (1) та (2), є дещо гіршими. Потенціал початку виділення водню ( $E_{\text{п}}$ ) для такого карбіду становить -0,02 В, перенапруга виділення водню  $\eta$  ( $i_k = 10 \text{ мА/см}^2$ ) складає -110 мВ, струм обміну –  $7,0 \cdot 10^{-4} \text{ А/см}^2$ , нахил Тафеля -85 мВ/дек.

Кращу каталітичну активність цих карбідів (композитів) визначають такі основні чинники, як морфологія поверхні та її площа, пористість і розмір часток.

1. Морфологія поверхні. На рис. 4.2. показано СЕМ зображення для продуктів, одержаних із різних систем. Порошки із системи (1) нагадують «бутони квітів», що містять пластинчасті неупорядковані структури. Всі частинки вкриті карбоновою «шубою». Карбід вольфраму, одержаний в системі (2), складається з нанорозмірних голчастих структур, об'єднаних у конгломерати і своєю формою нагадують «зірки» діаметром 2–3 мкм, промені яких мають довжину не більше 1 мікрона. Можна припустити, що для зразків, одержаних у цих двох системах, визначальним фактором електрокаталітичної активності являється наявність вільних карбонових структур на поверхні. Дослідження впливу вільного карбону на активність описано нижче (розділ 4.2). Для зразків одержаних в системі (3) характерним є наявність шаруватих пластинок шириною декілька мікрон і завтовшки до 100 нм. Ми вважаємо, що саме така морфологія забезпечує високі каталітичні властивості цього карбіду вольфраму.

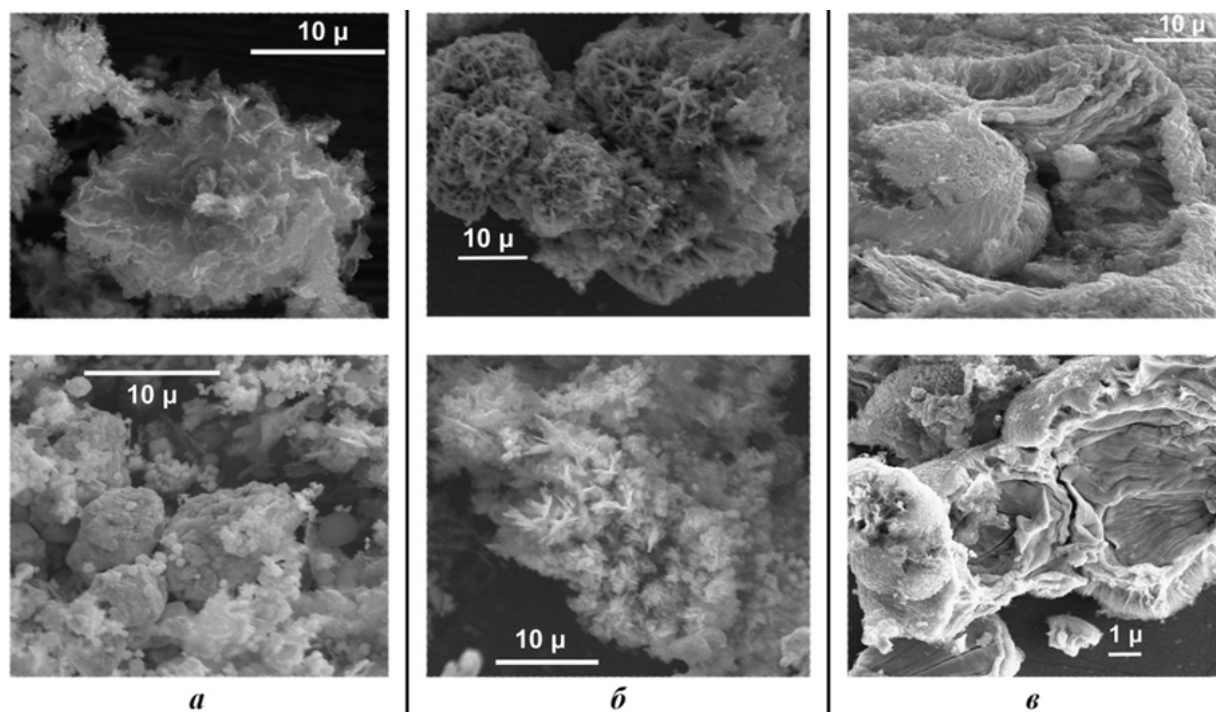


Рисунок 4.2. – Морфологія WC одержаних із різних за складом електролітичних ванн: (а) – система (1); (б) – система (2); (в) – система (3).

2. Площа питомої поверхні та пористість. Методом капілярної конденсації азоту з'ясовано, що одержаний продукт із будь-якої системи є мезопористим, але має різну питому поверхню. Найбільшу площу мають карбіди вольфраму (з карбоном на поверхні), одержані в системі (3) (від 120 до 140 м<sup>2</sup>/г), найменшу – із системи (2) (25 м<sup>2</sup>/г).

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 систем (1) і (2) – ~15–30 нм, що пояснює різницю каталітичної активності.

#### **4.2. Вплив складу електродного матеріалу на каталітичну активність**

Як відомо, наявність добавок у каталізаторах значно впливає на його електрокаталітичну активність. Тому ми дослідили вплив Pt та карбону на активність, оскільки карбіди вольфраму завжди містили різні карбонові фази (аморфний карбон, нанорозмірні волокна, трубки тощо) або частинки платини (у разі використання Pt електродів). Також порівняли каталітичну активність монокарбіду вольфраму WC та напів- карбіду W<sub>2</sub>C.

На рис. 4.3 показано вольтамперні залежності процесу виділення водню на електродах різного складу: на Pt, WC+Pt, WC+C, WC та W<sub>2</sub>C. Умови проведення експериментів ідентичні попереднім. Для досліджень використовували карбіди вольфраму, одержані в системі Na,K|Cl–Na<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>–CO<sub>2</sub>.

Із вольтамперних залежностей видно, що при найменших значеннях перенапруги водень виділявся на катодах з добавкою Pt, а при найбільших – на катодах W<sub>2</sub>C. Для електродів складу WC+Pt також є високим значення  $i_0$  ( $5,0 \times 10^{-4}$  А/см<sup>2</sup>) та відносно низьке значення нахилу Тафеля (-70 мВ/дек). Основні кінетичні параметри для всіх досліджених зразків приведено в табл. 4.2.

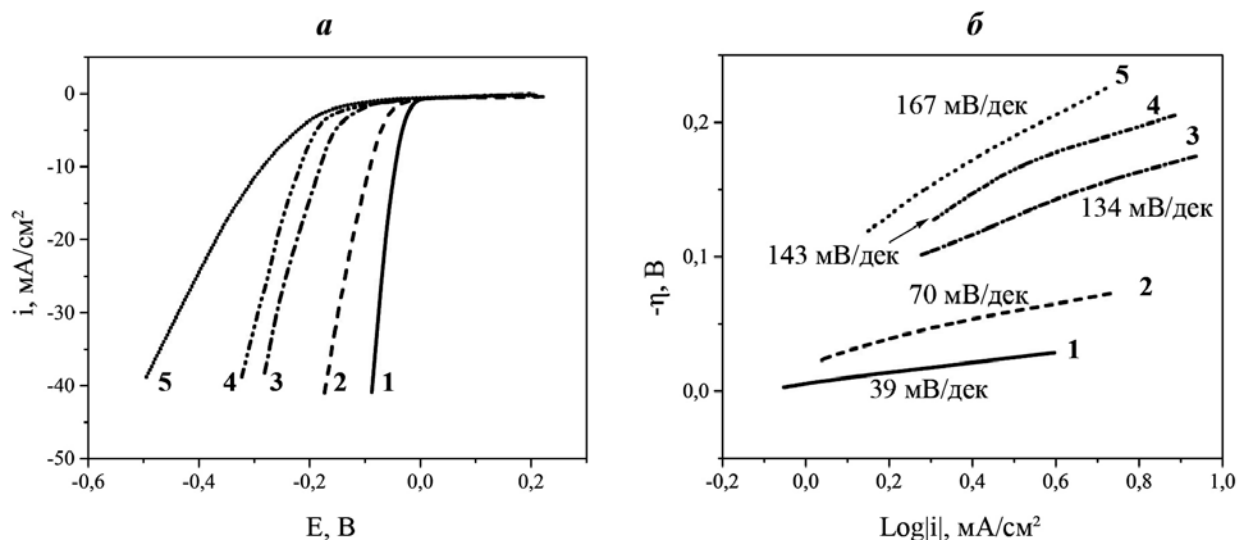


Рисунок 4.3 – Вольтамперні залежності процесу виділення водню із 1N розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : (а) – на Pt (1), – WC+Pt (2), – WC+C (3), – WC (4), –  $\text{W}_2\text{C}$  (5); (б) – Тафелівські залежності в напів-логарифмічних координатах. Швидкість поляризації 5 мВ/с, температура 21 °С. Потенціал відносно стандартного водневого електроду.

Таблиця 4.2 – Кінетичні параметри PVB із 1N розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на електродах різного складу

| Катод                | $E_{\text{н}}, \text{В}$ | $\eta^*, \text{В}$ | $i_o, \text{А/см}^2$ | $b, \text{мВ/дек}$ |
|----------------------|--------------------------|--------------------|----------------------|--------------------|
| $\text{W}_2\text{C}$ | -0,18                    | -0,28              | $3,4 \cdot 10^{-4}$  | -167               |
| WC                   | -0,15                    | -0,22              | $3,8 \cdot 10^{-4}$  | -143               |
| WC+C 3,5 мас. %      | -0,09                    | -0,18              | $4,3 \cdot 10^{-4}$  | -134               |
| WC+Pt 30 мас. %      | -0,02                    | -0,09              | $5,0 \cdot 10^{-4}$  | -70                |
| Pt                   | -0,01                    | -0,05              | $7,8 \cdot 10^{-4}$  | -39                |

\* – наведено при  $i_k = 10 \text{ мА/см}^2$

Варто звернути увагу на те, що зразки, які містили в своєму складі вільний карбон, показали кращу каталітичну активність. Аналіз літературних джерел [106, 118, 119], по дослідженню впливу карбону на каталітичну активність карбідів вольфраму, дав спірні результати. В одних джерелах наявність вільного карбону покращує каталітичні властивості, в інших –

навпаки. Тому ми більш детально дослідили вплив карбону на каталітичну активність для електролітичних карбідів вольфраму (для таких типів карбідів в відомій літературі інформація взагалі відсутня).

Найпростішим способом для таких досліджень, є порівняння активності одного і того самого карбіду вольфраму, при цьому видаливши наявний вільний карбон. Це можна здійснити методом термічної обробки, яку необхідно проводити в такому температурному режимі, щоб відпал відбувався лише карбонових фаз, а не карбідних. Тобто завдання полягало у визначенні температури окиснення різних карбонових включень.

Здатність до окиснення синтезованих композитів WC [243] була визначена методом ДТА–ДТГ за такими параметрами:

- 1) температура початку окиснення ( $T_p$ );
- 2) температура кінця окиснення ( $T_k$ );
- 3) максимальна швидкість окиснення ( $V_{ок}$ );
- 4) ступінь перетворення (ступінь окиснення) порошків в інтервалі температур до 900 °C ( $\alpha$ ).

Експериментальні криві термічного аналізу наведені на рис. 4.4. Із рисунку видно (крива ТГА), що окиснення карбіду вольфраму (приріст маси зразка  $\Delta m$ ) починається при температурі 410 °C і закінчується при температурі 640 °C. На кривій ДТА наявний дуже широкий екзотермічний пік при  $T = 525$  °C та спостерігаються чотири невеликих вузьких екзотермічних піки при (1) – 280; (2) – 370; (3) – 450; (4) – 620 °C; і (5) – широкий пік – гало при 850 °C. Оскільки досліджуваний зразок містив нанорозмірний вільний карбон різної структури, можна припустити, що вказані піки відповідають окисненню різних карбонових фаз. Із літературних даних [32–34, 38–41] відомо, що окиснення нанорозмірного карбону в залежності від структурних особливостей відбувається при різних температурах: (1) 394–423; (2) 431–467; (3) 704–740 °C. В інтервалі 394–423 °C окислюється аморфний карбон; при температурі 431–467 °C – нанорозмірні карбонові нанотрубки; при 704–740 °C – мікронні частки

карбону зі структурою графіту. На основі цих даних, видалення аморфного карбону проводили відпалом за температури 400 °С.

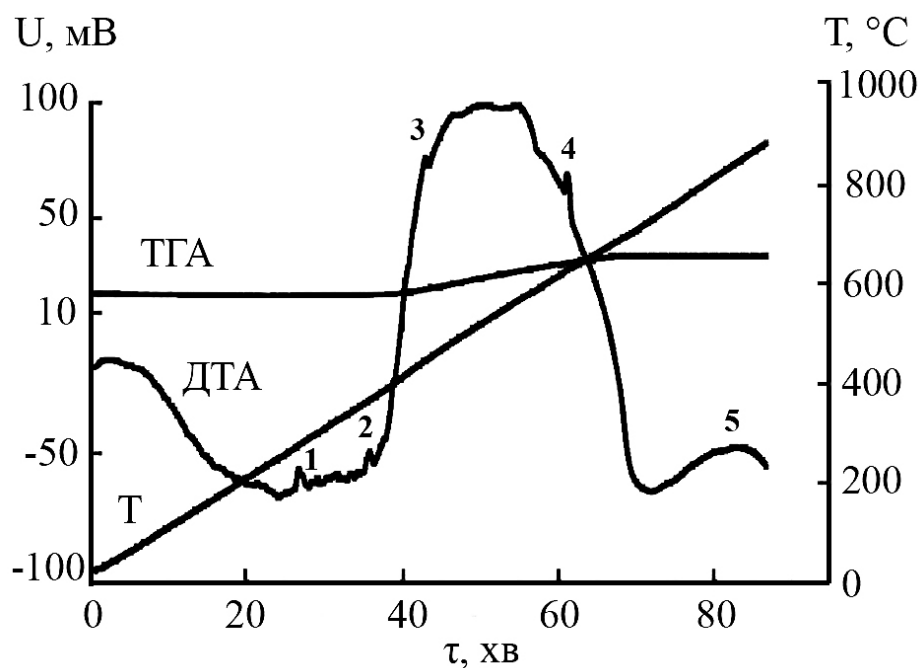


Рисунок 4.4 – Результати термічного аналізу електролітичного порошку WC [243].

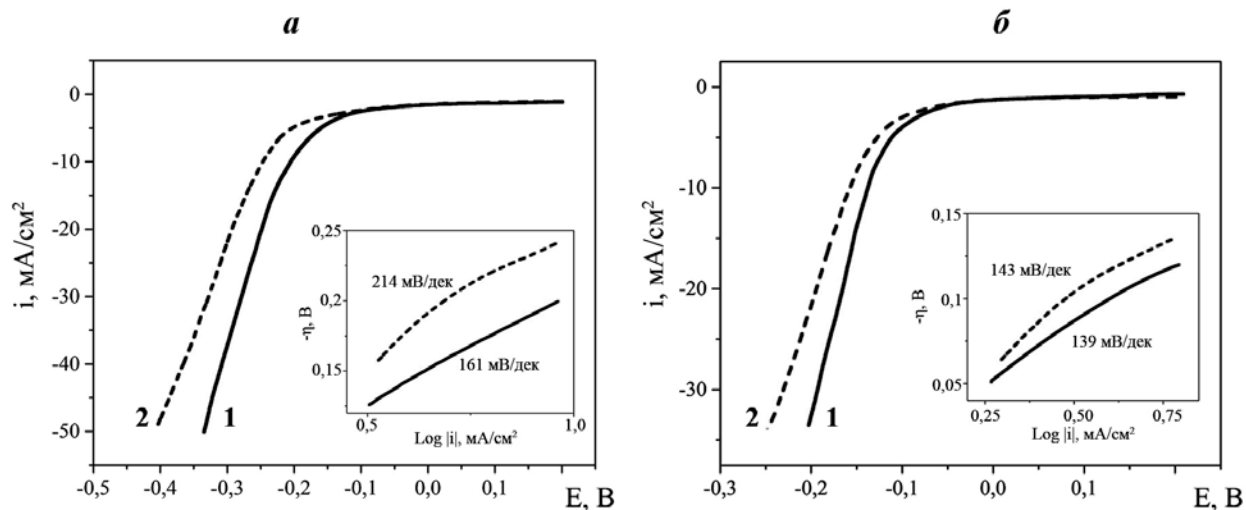


Рисунок 4.5 – ВА виділення водню з 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на електродах із різним вмістом карбону: (а) – 3, (б) – 1 мас.%. Лінія (1) – зразок до відпалу, (2) – після відпалу. На вставках показано залежність логарифму густини струму від перенапруги. Швидкість поляризації 5 мВ/с, температура 21 °С.

Таким чином, для перевірки каталітичної активності було підібрано дві пари електродів: 1) WC/C(3,5 мас.%) – WC<sub>(відп.)</sub>; 2) WC/C (0,5 мас.%) – WC<sub>(відп.)</sub>.

Як видно, для зразків із високим вмістом карбону (рис. 4.5.а), видалення останнього призвело до значного погіршення каталітичної активності. Густина струму обміну зменшилась із 4,4 до  $2,5 \times 10^{-4}$  А/см<sup>2</sup>; збільшився нахил Тафеля із -161 до -214 мВ/дек, виросло значення перенапруги виділення водню на зразках після відпалу (було 250 – стало 300 мВ при 20 мА/см<sup>2</sup>). Якщо проводити відпал WC із початковим низьким вмістом карбону (~0,5 мас.%) то різниця каталітичної активності є незначною (рис. 4.5.б). Можна припустити, що зниженням вмісту вільного карбону спричинює зменшення активної площі поверхні, і це погіршує каталітичну активність карбідів вольфраму. Підтвердження цього є зміна морфології до відпалу та після температурної обробки (рис. 4.6).

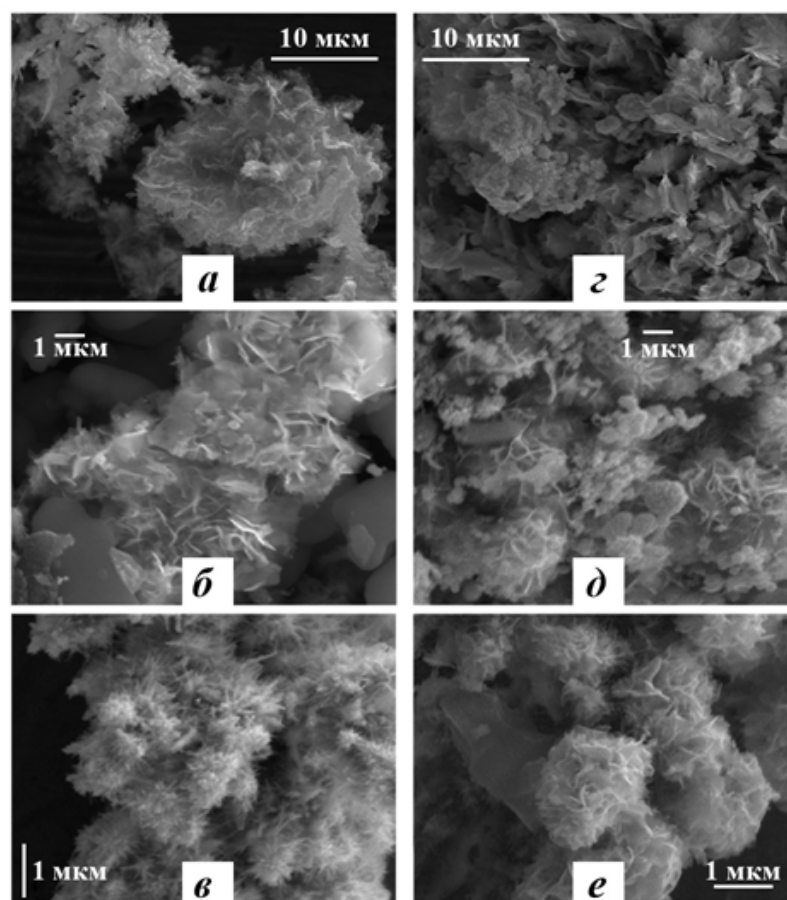


Рисунок 4.6 – Зміна морфології порошків карбіду вольфраму до (а, б, в) і після відпалу (г, д, е) при 400 °С на повітрі [243].

Із рисунку видно, що до температурної обробки карбід вольфраму – конгломерований продукт, який складається із нанорозмірних частинок, вкритих карбоною «шубою», та містить голчасті утворення (рис. 4.6.а–в). Після відпалу (рис. 4.6.г–е) такі утворення зникають, йде їх розшарування і формування «айстро- подібних» структур, які мають меншу питому поверхню.

#### **4.3. Порівняння активності одержаних композитів із сучасними каталізаторами які використовуються при катодному виділенні водню**

На сьогодні для реакції виділення водню використовується велика кількість електрокаталізаторів [249–251], які можна умовно розділити на дві групи: каталізатори із використанням благородних металів та ті, у складі яких відсутні високовартісні Pt, Pd чи Ru, тобто неблагородні каталізатори. Благородні електрокаталізатори показують відмінну каталітичну активність у РВВ. Наприклад, для каталізаторів на основі благородних металів перенапряга виділення водню в середньому складає -20 – -50 мВ (при густині струму 10 мА/см<sup>2</sup>), а значення нахилу Тафеля -25 – -60 мВ/дек (додаток Д). На основі аналізу робіт останніх 5 років встановлено, що найвищу каталітичну активність має каталізатор [252] який складався із Pt на анілін–графеновій підкладці. Для нього характерні аномальні значення перенапряги та нахилу Тафеля (-12 мВ та -29,33 мВ/дек відповідно). У порівнянні з каталізаторами на основі Pt одержаний нами композит WC–Pt (30 мас. %)–С має посередні значення перенапряги та нахилу Тафеля (-90 мВ та 70 мВ/дек) які знаходяться на рівні каталізатора, який складався із Pt осадженої на сферичних частинках пористого карбону [253].

Однак, у зв'язку із високою вартістю благородних металів, одержання водню із використанням таких каталізаторів є економічно не вигідним. Інша група, неблагородні електрокаталізатори (серед яких карбіди, сульфіді, нітриди, фосфіді металів та каталізатори на основі неметалів) показують гіршу активність, але їх вартість значно нижче, що дає змогу одержувати дешевий водень. Наприклад, автори [251] показали, що каталізатор складу FeP, на якому

перенапруга виділення водню становить -50 мВ (при густині струму 10 мА/см<sup>2</sup>), а нахил Тафеля -37 мВ/дек, може бути перспективною заміною благородних електрокаталізаторів. Порівнюючи каталізатор складу WC/C одержаний із системи Na,K|Cl–Na<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>–Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–CO<sub>2</sub> (значення перенапруги -110 мВ та нахилу Тафеля -85 мВ/дек) із неблагородними каталізаторами, можна сказати, що його активність знаходиться приблизно на тому ж рівні, але поступається каталізаторам на основі Fe (додаток Д).

Окремою підгрупою каталізаторів можна виділити карбіди тугоплавких металів (до якої належать карбіди вольфраму), які проявляють виняткову стійкість до корозії, високу фізичну і хімічну стабільність, є недорогими і мають досить високу каталітичну активність. Вони уже широко застосовуються в електрохімічному каталізі як самостійні електрокаталізатори чи як носії благородних металів. У таблиці (додаток Е) показано характеристики каталізаторів на основі карбідів вольфраму. Найкращу активність мають карбіди вольфраму, які складаються із наночасток (розмір часток від 2 до 5 нм) W<sub>2</sub>C, осадженого на багатостінні карбонові трубки [132]. Такі композити одержують в декілька стадій методом, який поєднує технології Хаммера для одержання багатостінних карбонових трубок та карбідизації при температурі 900 °С у середовищі аргону. Значення перенапруги для цих каталізаторів становить -50 мВ, а нахил Тафеля -45 мВ/дек. Порівняння одержаного композиту WC/C із каталізаторами на основі карбідів вольфраму представлено в таблиці (додаток Е) та рисунку додатку Ж. Можна зробити висновок, що такий композит доцільно використовувати в якості каталізатора у реакції виділення водню. Головною перевагою запропонованого в дисертаційній роботі методу синтезу є його простота і економічність, про що зазначалося раніше. Такий метод дає змогу покращити каталітичну активність електролітичних карбідів вольфраму шляхом додавання в склад композиту Fe, Co, Ni або дорожчих Ag чи Pt, оскільки метод ВЕС дає змогу реалізувати сумісне осадження карбідів вольфраму з металами або твердосплавних композицій.

#### Висновки до розділу 4

Виконані дослідження підтверджують перспективність використання карбіду вольфраму в якості каталітично активного електродного матеріалу при отриманні водню в кислому середовищі.

Встановлено, що найкращу активність має композит монокарбіду вольфраму із карбоном одержаний із системи  $\text{Na,K|Cl-Na}_2\text{W}_2\text{O}_7\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-CO}_2$ . Потенціал початку виділення водню для такого електроду становить  $-0,02\text{ В}$ , перенапруга виділення водню  $\eta$  (при  $i_k = 10\text{ мА/см}^2$ ) складає  $-110\text{ мВ}$ , струм обміну  $-7,0 \times 10^{-4}\text{ А/см}^2$ , нахил Тафеля  $-85\text{ мВ/дек}$ .

Каталітична активність електродів виготовлених із карбідів вольфраму підвищується при введенні до складу платини (зменшується перенапруження виділення водню та значення нахилу Тафеля і збільшується струм обміну процесу). Наявність вільного карбону на поверхні карбідів вольфраму покращує його каталітичну активність, збільшуючи площу активної поверхні.

Активність напівкарбіду вольфраму  $\text{W}_2\text{C}$  є нижчою за  $\text{WC}$ . Перенапруга виділення водню при силі струму  $20\text{ мА/см}^2$  для такого карбіду становить  $-370\text{ мВ}$ , густина струму обміну  $3,4 \times 10^{-4}\text{ А/см}^2$ , нахил Тафеля  $-167\text{ мВ/дек}$ .

Каталітична активність одержаного композиту  $\text{WC/C}$  не поступається сучасним каталізаторам. Значення перенапруги та нахилу Тафеля знаходяться на рівні більшості «неблагородних» каталізаторів (у тому числі і на основі карбідів вольфраму), але менші ніж для каталізаторів на основі заліза.

## 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  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  та  $\text{CO}_2$ , оскільки різниця значень рівноважних потенціалів виділення вольфраму і карбону у них не перевищує 0,2 В. Встановлено, що потенціали катодного розкладу  $\text{NaCl}$  та  $\text{KCl}$  є негативнішими у порівнянні із сполуками прекурсорів синтезу, що дає змогу використовувати еквімолярну суміш  $\text{NaCl}$ – $\text{KCl}$  як фоновий електроліт. Температурний інтервал 700–800 °С забезпечує стабільність електрохімічної ванни та повноту перебігу реакції утворення карбідів вольфраму.

2. З'ясовано, що електрохімічне виділення вольфраму із  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  відбувається при потенціалах -0,7 – -1,0 В відносно  $\text{Pt}|\text{O}_2/\text{O}^{2-}$  ЕП. Процес має дифузійний характер і електрохімічно незворотний. Електровідновлення  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  до карбону відбувається через стадію попередньої хімічної реакції утворення електрохімічно активних частинок  $\text{CO}_2$  і  $\text{Li}_x\text{CO}_3^{2-x}$  при потенціалах -0,8 та -1,7 В ( $\text{Pt}|\text{O}_2/\text{O}^{2-}$  ЕП) відповідно. У системі  $\text{Na,K}|\text{Cl}$ – $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ – $\text{Li}_2\text{CO}_3$ – $\text{CO}_2$  сумісне відновлення компонентів синтезу карбіду вольфраму відбувається із літієвих комплексів вольфрамат- та карбонат- аніонів при потенціалах – 1,1 – -1,3 В на граничному струмі відновлення карбону із  $\text{CO}_2$ , тобто синтез протікає у змішаному «термодинамічно-кінетичному» режимі. Показано, що необхідною умовою стабільного одержання карбідів вольфраму є створення у системі надлишкового тиску  $\text{CO}_2$  із метою зв'язування у карбонатний комплекс вивільнених під час розряду оксид- іонів, які інгібують катодний процес.

3. Запропоновано оптимальні склади електролітичних ванн. Суміш  $\text{Na,K}|\text{Cl}$  (1:1)– $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  (16,5 мас.%)– $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (4,1 мас.%) під тиском  $\text{CO}_2$  0,5 МПа, при густині катодного струму 0,2 А/см<sup>2</sup> та температурі 750 °С забезпечує одержання композиту WC/C із середнім розміром часток 10 нм,

сферичної морфології, питомою поверхнею  $\sim 140 \text{ м}^2/\text{г}$  та вмістом вільного карбону  $\sim 5.0 \text{ мас.}\%$ . У системі  $\text{Na,K|Cl (1:1) - Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  ( $9.3 \text{ мас.}\%$ ) під тиском  $\text{CO}_2$   $1.5 \text{ МПа}$ , густині катодного струму –  $\sim 0.1 \text{ А/см}^2$ , температурі  $750^\circ\text{C}$  одержано монофазний карбід вольфраму  $\text{WC}$  із вільним вуглецем на поверхні до  $3.5 \text{ мас.}\%$ , середнім розміром часток  $20\text{--}30 \text{ нм}$ , питомою площею поверхні  $20\text{--}35 \text{ м}^2/\text{г}$ . У цій же системі, за тих самих умов, але знизивши тиск  $\text{CO}_2$  до  $0.75 \text{ МПа}$ , синтезовано гексагональний напівкарбід вольфраму  $\text{W}_2\text{C}$  ( $d \sim 20 \text{ нм}$ ). Використовуючи  $\text{Pt}$  електродні матеріали одержано композити  $\text{W}_x\text{C}_y/\text{Pt}$  (вміст  $\text{Pt}$  до  $30\%$ ).

4. Встановлено, що синтезований композит  $\text{WC/C}$  має високу каталітичну активність у реакції електролітичного виділення водню з кислих розчинів. Наявність вільного карбону, сферична морфологія, нанометровий розмір дозволяють зменшити перенапругу ( $\eta$  при  $i_k = 10 \text{ мА/см}^2$  –  $-110 \text{ мВ}$ ), значення нахилу Тафеля ( $-85 \text{ мВ/дек}$ ) та збільшити струм обміну ( $7.0 \times 10^{-4} \text{ А/см}^2$ ) для катодного виділення водню із кислих розчинів. Активність напівкарбіду вольфраму  $\text{W}_2\text{C}$  нижча за  $\text{WC}$ . Перенапруга виділення водню при силі струму  $10 \text{ мА/см}^2$  для  $\text{W}_2\text{C}$  становить  $-280 \text{ мВ}$ ; густина струму обміну –  $3.4 \times 10^{-4} \text{ А/см}^2$ ; нахил Тафеля –  $-167 \text{ мВ/дек}$ .

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Levy R.B., Boudart M. Platinum-like behavior of tungsten carbide in surface catalysis. *Science*. 1973. Vol. 188, Iss. 4099. P. 547–549. DOI: 10.1126/science.181.4099.547
2. Tungsten carbide market – growth, trends, and forecast (2020 – 2025). *Mordor intelligence* : веб-сайт. URL: <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/tungsten-carbide-market> (дата звернення: 24.05.2020)
3. Tungsten Carbide Market Research Report- Forecast till 2023. *Market research future* : веб-сайт. URL: <https://www.marketresearchfuture.com/reports/tungsten-carbide-market-5388> (дата звернення: 24.05.2020)
4. Чареев Д. А., Осадчий Е. Г. Фазовые диаграммы : учебное пособие для студентов, обучающихся по направлению "Химия". Дубна: Междунар. ун-т природы, о-ва и человека "Дубна", 2013. 59 с.
5. Самсонов Г.В., Витрянюк В.К., Чаплыгин Ф.И. Карбиды вольфрама : монография. Киев: Наукова думка, 1974. 176 с.
6. Kurlov A. S., Gusev A.I. Tungsten carbides: structure, properties and application in hardmetals. Netherlands: Springer, 2013. 242 p. DOI: 10.1007/978-3-319-00524-9
7. Курлов А.С., Гусев А.И. Физика и химия карбидов вольфрама. Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2013. 272 с.
8. Курлов А.С., Гусев А.И. Карбиды вольфрама и фазовая диаграмма системы W–C. *Неорганические материалы*. 2006. № 2, т. 42. С. 156–163.
9. Чаплыгин Ф.И. Карбиды вольфрама [Електронний ресурс] / Ф.И. Чаплыгин // ПАО «КАМЕТ». 2011. Режим доступу до ресурсу: [http://www.kamet.com.ua/attachments/article/74/kv\\_1\\_2\\_1.pdf](http://www.kamet.com.ua/attachments/article/74/kv_1_2_1.pdf).
10. Oyama S.T. The chemistry of transition metal carbides and nitrides. Netherlands: Springer, 1996. 536 p. DOI: 10.1007/978-94-009-1565-7
11. Курлов А.С., Гусев А.И. Фазовые равновесия в системе W–C и карбиды вольфрама. *Успехи химии*. 2006. № 7, т. 75. С. 687–708.

12. Зонная структура и свойства полиморфных модификаций низшего карбида вольфрама  $W_2C$  / Д.В. Суетин и др. *Физика твердого тела*. 2008. Вып. 8, т.50. С. 1366–1372.
13. Electronic Structure and Catalytic Behavior of Tungsten Carbide / L.H. Bennett et al. *Science*. 1974. Vol. 184. P. 563–565. DOI: 10.1126/science.184.4136.563
14. Colton R.J., Huang J-T. J., Rabalais J.W. Electronic structure of tungsten carbide and its catalytic behavior. *Chemical Physics Letters*. 1975. Vol. 34, Iss. 2. P. 337–339. DOI: 10.1016/0009-2614(75)85287-0
15. Colton R.J., Rabalais J.W. Electronic structure to tungsten and some of its borides, carbides, nitrides, and oxides by X-ray electron spectroscopy. *Inorganic Chemistry*. 1976. Vol. 15, №. 1. P. 236–238. DOI: 10.1021/ic50155a049
16. Houston J.E., Laramore G.E., Park R.L. Surface electronic properties of tungsten, tungsten carbide, and platinum. *Science*. 1974. Vol. 185, Iss. 4147, P. 258–260. DOI: 10.1126/science.185.4147.258
17. Hugosson H.W., Engqvist H. The connection between the electronic structure and the properties of binderless tungsten carbides. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2003. Vol. 21, Iss. 1–2. P. 55–61. DOI: 10.1016/S0263-4368(03)00012-X
18. Price D.L., Cooper B.R. Total energies and bonding for crystallographic structures in titanium-carbon and tungsten-carbon systems. *Physical review B*. 1989. Vol. 39, № 8. P. 4945–4957. DOI: 10.1103/physrevb.39.4945
19. Liu Y.Z., Jiang Y.H., Zhou R., Feng J. Mechanical properties and chemical bonding characteristics of WC and  $W_2C$  compounds. *Ceramics International*. 2014. Vol. 40, Iss. 2. P. 2891–2899. DOI: 10.1016/j.ceramint.2013.10.022
20. Suetin D.V., Shein I.R., Ivanovskii A.L. Electronic properties of hexagonal tungsten monocarbide (h-WC) with 3d impurities from first-principles

- calculations. *Physica B: Condensed Matter*. 2009. Vol. 404, Iss. 14–15. P. 1887–1891. DOI: 10.1016/j.physb.2008.10.032
21. Suetin D.V., Shein I.R., Ivanovskii A.L. Structural, electronic properties and stability of tungsten mono- and semi-carbides: A first principles investigation. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2009. Vol. 70, Iss. 1, P. 64–71. DOI: 10.1016/j.jpcs.2008.09.004
22. Суетин Д.В., Шеин И.Р., Ивановский А.Л. Карбиды, нитриды вольфрама и тройные системы на их основе: электронное строение, химическая связь и свойства. *Успехи химии*. 2010. № 7, т. 79. С. 672–696.
23. Стормс Э.К. Тугоплавкие карбиды / Э.К. Стормс [пер. с англ. С.Н. Башлыкова]. Москва: Атомиздат, 1970. 304 с.
24. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений / под ред. Т.Я. Косолаповой. Москва: Металлургия, 1986. 928 с.
25. Болгар А.С., Турчанин А.Г., Фесенко В.В. Термодинамические свойства карбидов. Киев: Наукова думка, 1973. 271 с.
26. Куликов И.С. Термодинамика карбидов и нитридов. Челябинск: Металлургия, 1988. 320 с.
27. Турчанин А.Г., Турчанин М.А. Термодинамика тугоплавких карбидов и карбонитридов. Москва: Металлургия, 1991. 352 с.
28. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ: Учеб. пособие для вузов. 3-е изд., испр. Москва: Химия, 2000. 480 с.
29. Upadhyaya G.S. Cemented tungsten carbides: production, properties, and testing. U.S.A.: Noyes publications, 1998. 420 p.
30. Cemented carbide microstructures: a review / J. Garcia et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2019. Vol. 80. P. 40–68. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2018.12.004
31. Косолапова Т.Я. Карбиды. Москва: Металлургия, 1968. 300 с.
32. Курлов А.С., Гусев А.И. Окисление порошков WC с разной дисперсностью при нагревании. *Неорганические материалы*. 2011., № 2, т. 47. С. 173–178.

33. Курлов А.С., Гусев А.И. Влияние размера частиц нанопорошков карбида вольфрама на их окисление. *Журнал физической химии*. 2010. № 12, т. 84. С. 2291–2297.
34. Kurlov A.S., Gusev A.I. Oxidation of tungsten carbide powders in air. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2013. Vol. 41. P. 300–307. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2013.05.001
35. Singla G., Singh K., Pandey O.P. Structural and thermal analysis of in situ synthesized C–WC nanocomposites. *Ceramics International*. 2014. Vol. 40. P. 5157–5164. DOI: 10.1016/j.ceramint.2013.10.067
36. Насирдинова Г.К. Химическая устойчивость ультрадисперсных карбидов титана и вольфрама, синтезированных в условиях искрового разряда. *Наука и новые технологии*. 2009. № 3. С. 256–258.
37. Войтович Р.Ф. Окисление карбидов и нитридов. Киев. Наукова думка, 1981. 192 с.
38. Курлов А.С., Назарова С.З., Гусев А.И. Магнитная восприимчивость и термическая стабильность нанокристаллического карбида вольфрама WC. *Физика твердого тела*. 2007. т. 49. Вып. 9. С. 1697–1703
39. Поведение наноразмерных частиц карбида вольфрама при высокотемпературном нагреве / Буров В.Г., Батаев И.А., Терентьев Д.С., Дробяз А.А. *Обработка металлов*. 2012. № 1 (54). С. 107–109
40. Курлов А.С., Гусев А.И. Вакуумный отжиг нанокристаллических порошков WC. *Неорганические материалы*. 2012, т. 48, № 7. С. 781–791
41. Курлов А.С. Влияние вакуумного отжига на размер частиц и фазовый состав нанокристаллических порошков WC. *Журнал физической химии*. 2013, т. 87, № 4. С. 664–671
42. Booss H.-J. Über das verhalten von hartstoffen und hochschmelzenden metallen in alkalischen trikaliumhexacyanoferrat(iii)-lösungen. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. 1957. Band 283. P. 232–241 DOI: 10.1002/zaac.19572920408

- 43.Ремпель А. А., Валеева А. А. Материалы и методы нанотехнологий : учеб. пособие. Екатеринбург:УрФУ, 2015. 136 с.
- 44.Киффер Р., Бенезовский Ф. Твердые сплавы / Р. Киффер, Ф. Бенезовский [пер. С нем. Е.И. Ечеистойой, Г.С. Чериковера]. Москва: Металлургия, 1971. 392 с.
- 45.Гурин В.Н. Методы синтеза тугоплавких соединений переходных металлов и перспективы их развития. *Успехи химии*. 1972. Т. 41, № 4. С. 616–647. DOI: 10.1070/RC1972v041n04ABEH002059
- 46.Investigation of carburisation of tungsten-carbide formation by hot-filament CVD technique / A. Kromka et al. *Acta physica slovac*. 2001. Vol. 51, № 6. P. 359–368.
- 47.Kim J.C., Kim B.K. Synthesis of nanosized tungsten carbide powder by the chemical vapor condensation process. *Scripta Materialia*. 2004. Vol. 50. P. 969–972. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2004.01.015
- 48.High meta-stability of tungsten sub-carbide  $W_2C$  formed from tungsten/carbon powder mixture during eruptive heating in a solar furnace / F.A.C. Oliveira et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2007. Vol. 25, Iss. 1. P. 101–106. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2006.03.001
- 49.Kirakosyan Kh.G., Manukyan Kh.V., Kharatyan S.L., Mnatsakanyan R.A. Synthesis of tungsten carbide–carbon nanomaterials by combustion reaction. *Materials Chemistry and Physics*. 2008. Vol. 110, Iss. 2–3. P. 454–456. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2008.03.003
- 50.Taimatsu H., Sugiyam S., Kodaira Y. Synthesis of  $W_2C$  by reactive hot pressing and its mechanical properties. *Materials Transactions*. 2008. Vol. 49, №. 6. P. 1256–1261. DOI: 10.2320/matertrans.MRA2007304
- 51.Tungsten carbide nanopowder by plasma-assisted chemical vapor synthesis from  $WCl_6$ – $CH_4$ – $H_2$  mixtures / T. Ryu et al. *Journal of Materials Science*. 2008. Vol. 43. P. 5185–5192. DOI: 10.1007/s10853-008-2741-8

52. Effect of substrate temperature variation on nanostructured WC films prepared using HFCVD technique / B.Q. Yang et al. *Materials Letters*. 2008. Vol. 62, Iss. 10–11. P. 1547–1550. DOI: 10.1016/j.matlet.2007.09.020
53. Plasma Synthesis of Tungsten Carbide Nanopowder from Ammonium Paratungstate / T. Ryu et al. *Journal of the American Ceramic Society*. 2009. Vol. 92. P. 655–660. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2009.02961.x
54. Гусев А.И., Курлов А.С. Моделирование процесса механического размола и получение нанокристаллического порошка WC. *Неорганические материалы*. 2009. Т. 45, №2. С. 38–45.
55. Новый катализатор дегидратации изопропилового спирта на основе карбида вольфрама, полученного модифицированным методом CBC / А.Р. Зурначян и др. *Кинетика и катализ*. 2011 т. 52, № 6. С. 873–876
56. Manukyan Kh.V., Zurnachyan A.R., Kharatyan S.L., Mnatsakanyan R.A. WCbased catalyst for isopropyl alcohol dehydration as prepared by combustion synthesis. *International Journal of SelfPropagating HighTemperature Synthesis*. 2011. Vol. 20, №. 1, P. 1–5.
57. Kurlov A.S., Gusev. A.I. Model for milling of powders. *Technical Physics*. 2011. Vol. 56, No. 7. P. 975–980. DOI: 10.1134/S1063784211070152
58. Thermal Evolution of WC/C nanostructured coatings by raman and in situ XRD analysis / S.E. Mrabet et al. *Plasma Processes and Polymers*. 2009. Vol. 6. P. S444–S449. DOI:10.1002/ppap.200931004
59. Plasma synthesis of tungsten carbide and cobalt nanocomposite powder / T. Ryu et al. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. Vol. 481, Iss. 1–2. P. 274–277. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.03.134
60. Development and characterization of nickel based tungsten carbide laser cladded coatings / M. Rombouts et al. *Physics Procedia*. 2010. Vol. 5. P. 333–339. DOI: 10.1016/j.phpro.2010.08.154
61. Molten salt synthesis of tungsten carbide powder using a mechanically activated powder / R. Yang et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2011. Vol. 29, Iss. 1. P. 138–140. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2010.09.008

62. Николаенко И. В., Кедин Н. А., Швейкин Г. П. Получение ультра-нанодисперсных порошков оксида и карбида вольфрама микроволновой обработкой. *Вестник Казанского технологического университета*. 2010. №2. С. 18–22.
63. Технология получения нанопорошка карбида вольфрама / В.А. Батаев и др. *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*. 2011. № 2 (51). С. 60–62.
64. He C., Meng H., Yao X., Shen P.K. Rapid formation of nanoscale tungsten carbide on graphitized carbon for electrocatalysis. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012. Vol. 37, Iss. 10. P. 8154–8160. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.02.100
65. Ильин А.П., Назаренко О.Б., Тихонов Д.В. Синтез карбидов металлов электрическим взрывом проводников. *Вестник науки Сибири*. 2012. № 3. С. 80–88.
66. Synthesis and characterization of hexagonal nano tungsten carbide powder using multi walled carbon nanotubes / S. Aravindh et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2012. Vol. 33. P. 53–57. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2012.02.010
67. Рева В.П., Онищенко Д.В. Механохимический синтез карбида вольфрама с участием различных углеродных компонентов. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2013. № 6. С. 49–56. DOI: 10.17073/0021-3438-2013-6-49-56
68. Получение нанопорошков карбидов и твердосплавных смесей с применением низкотемпературной плазмы / Н.В. Исаева и др. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2013. № 3. С. 7–14. DOI: 10.17073/1997-308X-2013-3-7-14
69. Dash T., Nayak B.B. Preparation of WC–W<sub>2</sub>C composites by arc plasma melting and their characterisations. *Ceramics International*. 2013. Vol. 39, Iss. 3. P. 3279–3292. DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.10.016

70. Yan Z., Cai M., Shen P. Nanosized tungsten carbide synthesized by a novel route at low temperature for high performance electrocatalysis. *Scientific Reports*. 2013. Vol. 3, Iss. 1646. P.1–7. DOI: 10.1038/srep01646
71. Preparation and neutronic studies of tungsten carbide composite / T. Dash et al. *Fusion Science and Technology*. 2014. Vol. 65, Iss. 2. P. 241–247. DOI: 10.13182/FST13-663
72. Uhlmann E., Bergmann A., Gridin W. Investigation on additive manufacturing of tungsten carbide-cobalt by selective laser melting. *Procedia CIRP*. 2015. Vol. 35. P. 8–15. DOI: 10.1016/j.procir.2015.08.060
73. Wide band gap and conducting tungsten carbide (WC) thin films prepared by hot wire chemical vapor deposition (HW-CVD) method / A. Pawbake et al. *Materials Letters*. 2016. Vol. 183. P. 315–317. DOI: 10.1016/j.matlet.2016.07.132
74. Precursor synthesis and properties of nanodispersed tungsten carbide and nanocomposites WC:nC / V.N. Krasil'nikov et al. *Ceramics International*. 2017. Vol. 43, Iss. 5. P. 4131–4138. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.12.026
75. Molten salt synthesis of continuous tungsten carbide coatings on graphite flakes / K. Zhang et al. *Ceramics International*. 2017. Vol. 43, Iss. 11. P. 8089–8097. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.03.131
76. Tungsten carbide electrocatalysts prepared from metallic tungsten nanoparticles for efficient hydrogen evolution / S. Emin et al. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018. Vol. 236. P. 147–153. DOI: 10.1016/j.abpcatb.2018.05.026
77. Gomes J.M., Wong M.M. Preparation of Tungsten Carbide by Electrodeposition: Issue 2747. U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines, 1969. 13 p.
78. Stern K.H., Deanhardt M.L. Electroplating of tungsten carbide from molten fluorides. *Journal of The Electrochemical Society*. 1985. Vol. 132, № 8. P. 1891–1895. DOI: 10.1149/1.2114247
79. Topor D.C., Selman J.R. Molten salt electrodeposition of refractory metal carbide: II. Mechanism and nucleation studies. *Journal of The Electrochemical Society*. 1993. Vol. 140, № 2. P. 352–361. DOI: 10.1149/1.2221050

- 80.Современные проблемы высокотемпературного электрохимического синтеза соединений переходных металлов IV–VI групп / В.И. Шаповал и др. *Успехи химии*. 1995. т. 64, № 2. С. 133–141
- 81.Теоретические основы технологий высокотемпературного электрохимического синтеза в ионных расплавах / И.А. Новосёлова и др. *Теоретические основы химической технологии*. 1997. т. 31, № 3. С. 286–295
- 82.Electrochemical synthesis of binary carbides of tungsten and iron (nickel, cobalt) in halide-oxide melts at 823 K / H. Kushkhov et al. *Zeitschrift für Naturforschung A*. 2007. Vol. 62, Iss. 12. P. 749–753. DOI: 10.1515/zna-2007-1213
- 83.Квашин В.А. Электрохимический синтез наноразмерных порошков карбида вольфрама и твердосплавных композиций на его основе : автореф. дисс. ... канд. хим. наук. : спец. 02.00.05 "электрохимия" / В.А. Квашин – Екатеринбург, 2012. – 24 с.
- 84.Кушхов Х.Б., Карданов А.Л., Адамокова М.Н. Электрохимический синтез двойных карбидов молибдена и вольфрама (Mo,W)<sub>2</sub>C из вольфраматно молибдатно карбонатных расплавов. *Расплавы*. 2012. № 4. С. 65–73.
- 85.Адамокова М.Н., Кушхов Х.Б., Маржохова М.Х. Совместное электровосстановление ионов вольфрама, золота (платины) и диоксида углерода под избыточным давлением в ионных расплавах. *Фундаментальные исследования*. 2013. № 6–5. С. 1116–1119.
- 86.Tran-Nguyen D.-H., Jewell D., Fray D. J. Electrochemical preparation of tungsten, tungsten carbide and cemented tungsten carbide. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*. 2014. Vol. 123, № 1. P. 53-60. DOI: 10.1179/1743285513Y.0000000049
- 87.Электрохимический синтез композиционных материалов на основе наноразмерных порошков карбидов вольфрама из солевых расплавов / И.А. Новосёлова и др. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2014. т. 36, № 4. С. 491–508. DOI: 10.15407/mfint.36.04.0491
- 88.Электроосаждение покрытий двойных карбидов вольфрама и молибдена из вольфраматно-молибдатно-карбонатных расплавов / Х.Б. Кушхов и др.

- Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2015. № 2. С. 56–61. DOI: 10.17073/1997-308X-2015-2-56-61
89. Electrochemical dissolution of tungsten carbide in NaCl–KCl–Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> molten salt / Z. Liwen et al. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2017. Vol. 49. P. 334–340. DOI: 10.1007/s11663-017-1125-3
90. Konyashin I. Cemented carbides for mining, construction and wear parts. *Comprehensive Hard Materials*. 2014. Vol. 1. P. 425–451. DOI: 10.1016/B978-0-08-096527-7.00015-5
91. Hardness and morphological characterization of tungsten carbide thin films / G. Zambrano et al. *Surface and Coatings Technology*. 1998. Vol. 108–109. P. 323–327. DOI: 10.1016/S0257-8972(98)00686-0.
92. Highly efficient and stable solar-powered desalination by tungsten carbide nanoarray film with sandwich wettability / Han N. et al. *Science Bulletin*. 2019. Vol. 64, Iss. 6. P. 391–399. DOI: 10.1016/j.scib.2019.03.008
93. Highly dispersed tungsten carbide for fuel cells with an acidic electrolyte / V.S. Palanker et al. *Journal of Power Sources*. 1976. Vol. 1, Iss. 2. P. 169–176. DOI: 10.1016/0378-7753(76)80019-5
94. Nikolov I., Vitanov T. The effect of method of preparation on the corrosion resistance and catalytic activity during corrosion of tungsten carbide I. Corrosion resistance of tungsten carbide in sulfuric acid. *Journal of Power Sources*. 1980. Vol. 5, Iss. 3. P. 273–281. DOI: 10.1016/0378-7753(80)80006-1
95. Corrosion resistance and catalytic activity of tungsten carbide in phosphoric acid / V. Nikolova et al. *Journal of Power Sources*. 1984. Vol. 12, Iss. 1. P. 1–8. DOI: 10.1016/0378-7753(84)80009-9
96. Oyama S.T. Preparation and catalytic properties of transition metal carbides and nitrides. *Catalysis Today*. 1992. Vol. 15, Iss. 2. P. 179–200 DOI: 10.1016/0920-5861(92)80175-M
97. Wentzel E.J., Allen C. The erosion-corrosion resistance of tungsten-carbide hard metals. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 1997. Vol. 15, Iss. 1–3. P. 81–87. DOI: 10.1016/S0263-4368(96)00016-9

98. Hu F.P., Shen P.K. Ethanol oxidation on hexagonal tungsten carbide single nanocrystal-supported Pd electrocatalyst. *Journal of Power Sources*. 2007. Vol. 173. P. 877–881. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.08.042
99. Improved kinetics of ethanol oxidation on Pd catalysts supported on tungsten carbides/carbon nanotubes / F. Hu et al. *Electrochemistry Communications*. 2008. Vol. 10. P. 1303–1306. DOI: 10.1016/j.elecom.2008.06.019
100. Novel catalyst support materials for PEM fuel cells: current status and future prospects / Y. Shao et al. *Journal of Materials Chemistry*. 2009. Vol. 19. P. 46–59. DOI: 10.1039/B808370C
101. The origin of the high performance of tungsten carbides/carbon nanotubes supported Pt catalysts for methanol electrooxidation / Z. Zhao et al. *Electrochemistry Communications*. 2009. Vol. 11, Iss. 2. P. 290–293. DOI: 10.1016/j.elecom.2008.11.034
102. Synthesis and characterization of three-dimensionally ordered macroporous (3DOM) tungsten carbide: application to direct methanol fuel cells / J. P. Bosco et al. *Chem. Mater.* 2010. Vol. 22. P. 966–973. DOI:10.1021/cm901855y
103. Tungsten carbide modified high surface area carbon as fuel cell catalyst support / M. Shao et al. *Journal of Power Sources*. 2011. Vol. 196, Iss. 18. P. 7426–7434. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.04.026
104. Tungsten carbide nanofibers prepared by electrospinning with high electrocatalytic activity for oxygen reduction / X. Zhou et al. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011. Vol. 36, Iss. 13. P. 7398–7404. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.03.081
105. WC as a non-platinum hydrogen evolution electrocatalyst for high temperature PEM water electrolyzers / A.V. Nikiforov et al. *International journal of hydrogen energy*. 2012. Vol. 37, Iss. 24. P. 18591–18597. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.09.112
106. Effect of surface carbon on the hydrogen evolution reactivity of tungsten carbide (WC) and Pt-modified WC electrocatalysts / Y.C. Kimmel et al.

- International Journal of Hydrogen Energy*. 2012. Vol. 37, Iss. 4. P. 3019–3024.  
DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.11.079
107. Atomic layer deposition synthesis of platinum–tungsten carbide core–shell catalysts for the hydrogen evolution reaction / I.J. Hsu et al. *Chemical Communications*. 2012. Vol. 48. P. 1063–1065. DOI: 10.1039/c1cc15812k
  108. Nanostructured tungsten carbide/carbon composites synthesized by a microwave heating method as supports of platinum catalysts for methanol oxidation / J.L. Lu et al. *Journal of Power Sources*. 2012. Vol. 202. P. 56–62. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.11.018
  109. A facile soft-template synthesis of ordered mesoporous carbon/tungsten carbide composites with high surface area for methanol electrooxidation / Y. Wang et al. *Journal of Power Sources*. 2012. Vol. 200/ P. 8–13. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.10.037
  110. Activation of tungsten carbide catalysts by use of an oxygen plasma pretreatment / X. Yang et al. *ACS Catalysis*. 2012. Vol. 2. P. 765–769. DOI: 10.1021/cs300081t
  111. Nanocrystalline tungsten carbide (WC) synthesis/characterization and its possible application as a PEM fuel cell catalyst support / W. Zhu et al. *Electrochimica Acta*. 2012. Vol. 61. P. 198–206. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.12.005
  112. Metal carbides as alternative electrocatalyst supports / Y. Liu et al. *ACS Catalysis*. 2013. Vol. 3, Iss. 6. P. 1184–1194. DOI: 10.1021/cs4001249
  113. The high performance of tungsten carbides/porous bamboo charcoals supported Pt catalysts for methanol electrooxidation / C. Ma et al. *Journal of Power Sources*. 2013. Vol. 242. P. 273–279. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.05.083
  114. Tomas-Garcia A. L., Li Q., Jensen J. O., Bjerrum N. High surface area tungsten carbides: synthesis, characterization and catalytic activity towards the hydrogen evolution reaction in phosphoric acid at elevated temperatures. *International Journal of Electrochemical Science*. 2014. Vol. 9, № 2. P. 1016–1032.

115. Novel tungsten carbide nanorods: an intrinsic peroxidase mimetic with high activity and stability in aqueous and organic solvents / N. Li et al. *Biosensors and Bioelectronics*. 2014. Vol. 54. P. 521–527. DOI: 10.1016/j.bios.2013.11.040
116. On the tungsten carbide synthesis for PEM fuel cell application – problems, challenges and advantages / V.M. Nikolic et. al. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014. Vol. 39, Iss. 21. P. 11175–11185. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.05.078
117. Karuppanan K.K., Panthalingal M.K., Biji P. Nanoscale, catalyst support materials for proton-exchange membrane fuel cells. *Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications* / Ed.: C.M. Hussain. Elsevier, 2018. P. 468–495. DOI: 10.1016/B978-0-12-813351-4.00027-4
118. Sokolsky D.V., Palanker V.Sh., Baybatyrov E.N. Electrochemical hydrogen reactions on tungsten carbide. *Electrochimica Acta*. 1975. Vol. 20, Iss. 1. P. 71–77. DOI: 10.1016/0013-4686(75)85047-X
119. Palanker V.S., Gajyev R.A., Sokolsky D.V. On adsorption and electro-oxidation of some compounds on tungsten carbide; their effect on hydrogen electro-oxidation. *Electrochimica Acta*. 1977. Vol. 22, Iss. 2. P. 133–136. DOI: 10.1016/0013-4686(77)85025-1
120. Armstrong R.D., Bell M.F. Tungsten carbide catalysts for hydrogen evolution. *Electrochimica Acta*. 1978. Vol. 23, Iss. 11. P. 1111–1115. DOI: 10.1016/0013-4686(78)85063-4
121. Preparation of tungsten carbide-supported nano platinum catalyst and its electrocatalytic activity for hydrogen evolution / C. Ma et al. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2007. Vol. 32, Iss. 14. P. 2824–2829. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2006.12.022
122. Ham D.J., Ganesan R., Lee J.S. Tungsten carbide microsphere as an electrode for cathodic hydrogen evolution from water. *International journal of hydrogen energy*. 2008. Vol. 33. P. 6865–6872. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.05.045

123. Brady C.D.A., Rees E.J., Burstein G.T. Electrocatalysis by nanocrystalline tungsten carbides and the effects of codeposited silver. *Journal of Power Sources*. 2008.Vol. 179, Iss. 1. P. 17–26. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.01.002
124. Ham D.J., Lee J.S. Transition metal carbides and nitrides as electrode materials for low temperature fuel cells. *Energies*. 2009, Vol. 2. P. 873–899. DOI: 10.3390/en20400873
125. Low-cost hydrogen-evolution catalysts based on monolayer platinum on tungsten monocarbide substrates / D.V. Esposito et al. *Angewandte Chemie International Edition*. 2010. Vol. 49. P. 9859–9862. DOI: 10.1002/anie.201004718
126. Esposito D.V. Chen J.G. Monolayer platinum supported on tungsten carbides as low-cost electrocatalysts: opportunities and limitations. *Energy and Environmental Science*. 2011. Vol. 4P. 3900–3912. DOI: 10.1039/C1EE01851E
127. A new class of electrocatalysts for hydrogen production from water electrolysis: metal monolayers supported on low-cost transition metal carbides / D.V. Esposito et al. *Journal of the American Chemical Society*. 2012. Vol. 134, Iss.6. P. 3025–3033. DOI: 10.1021/ja208656v
128. Chen W-F., Muckerman J.T., Fujita E. Recent developments in transition metal carbides and nitrides as hydrogen evolution electrocatalysts. *Chemical Communications*. 2013. 49, P. 8896–8909. DOI: 10.1039/c3cc44076a
129. Monolayer palladium supported on molybdenum and tungsten carbide substrates as low-cost hydrogen evolution reaction (HER) electrocatalysts / T.G. Kelly et al. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013. Vol. 38, Iss. 14. P. 5638–5644. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.02.116
130. Comparative study of IVB–VIB transition metal compound electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction / S. Wirth et al. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012. Vol. 126. P. 225–230. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.07.023
131. Zou X., Zhang Y. Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting. *Chemical Society Reviews*. 2015. Vol. 44, P. 5148–5180. DOI: 10.1039/c4cs00448e

132. Ultrasmall and phase-pure  $W_2C$  nanoparticles for efficient electrocatalytic and photoelectrochemical hydrogen evolution / Q. Gong et al. *Nature Communications*. 2016. Vol. 7, № 13216. P. 1–8. DOI: 10.1038/ncomms13216
133. Tungsten carbide nanowalls as electrocatalyst for hydrogen evolution reaction: New approach to durability issue / Y-J. Ko et al. *Applied Catalysis B*. 2017. Vol. 203. P. 684-691. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.10.085
134. Recent progress in transition metal carbide electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction / X. Zhao et al. *Research and Reviews in Electrochemistry*. 2017. Vol. 105. P. 1–12.
135. Structural and electrochemical studies of tungsten carbide/carbon composites for hydrogen evolution / C. Liu et al. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. Vol. 42, Iss. 50. P. 29781–29790. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.10.109
136. Electrocatalytic activity of platinum nanoparticles supported on different phases of tungsten carbides for the oxygen reduction reaction / J.L. Bott-Neto et al. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017. Vol. 42, Iss. 32. P. 20677–20688. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.07.065
137. N-Carbon coated P- $W_2C$  composite as efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reactions over the whole pH range / G Yan et al. *Journal of Material Chemistry A*. 2017. Vol. 5, Iss. 2. P. 765-772. DOI: 10.1039/C6TA09052D
138. Novel strongly coupled tungsten-carbon-nitrogen complex for efficient hydrogen evolution reaction / S.C. Abbas et al. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018. Vol. 43, Iss. 1. P. 16–23. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.11.065
139. Self-supported mesoporous bitungsten carbide nanoplates electrode for efficient hydrogen evolution reaction / Sh. Wu et al. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019. Vol. 45, Iss. 29. P. 14821–14830. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.11.165
140. Tungsten carbide hollow microspheres with robust and stable electrocatalytic activity toward hydrogen evolution reaction / Y. Ling et al. *ACS Omega*. 2019. Vol. 4, Iss. 2. P. 4185–4191. DOI: 10.1021/acsomega.8b03449

141. Eutectoid-structured WC/W<sub>2</sub>C heterostructures: A new platform for long-term alkaline hydrogen evolution reaction at low overpotentials / Zh. Chen et al. *Nano Energy*. 2020. Vol. 68. P. 104335. DOI: 10.1016/j.nanoen.2019.104335
142. Boosting hydrogen evolution performance by plasma-sputtered porous monolithic W<sub>2</sub>C@WC<sub>1-x</sub>/Mo film electrocatalyst / Sh. Xu et al. *Journal of Material Chemistry A*. 2020. Vol. 8, Iss.37. P. 19473–19483. DOI: 10.1039/D0TA05251E
143. Chen J., Ren B., Cui H, Wang Ch. Constructing pure phase tungsten-based bimetallic carbide nanosheet as an efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting. *Small*. 2020. Vol. 16, № 23. P. 1907556. DOI: 10.1002/smll.201907556
144. High-performance tungsten carbide electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction / J. Huang et al. *Sustainable Energy Fuels*. 2020. Vol. 4, Iss. 3. P. 1078–1083. DOI: 10.1039/C9SE00853E
145. Synergistic effect of molybdenum and tungsten in highly mixed carbide nanoparticles as effective catalysts in the hydrogen evolution reaction under alkaline and acidic conditions / Q Fu et al. *ChemElectroChem*. 2020. Vol. 7, № 4. P. 983–988. DOI: 10.1002/celec.202000047
146. Preparation of robust hydrogen evolution reaction electrocatalyst WC/C by molten salt / P. Yan et al. *Nanomaterials*. 2020. Vol. 10, № 9: 1621. DOI: 10.1002/celec.202000047
147. Composite material WC<sub>1-x</sub>@C as a noble-metal-economic material for hydrogen evolution reaction / I. Shanenkov et al. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. Vol. 834. P. 155116. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.155116
148. Compositional engineering of tungsten-based carbides toward electrocatalytic hydrogen evolution / C. Liu et al. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. Vol. 848. P. 156501. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.156501
149. Chen Y., Zheng Y., Yue X., Huang Sh. Hydrogen evolution reaction in full pH range on nickel doped tungsten carbide nanocubes as efficient and durable non-

- precious metal electrocatalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020. Vol. 45, Iss. 15. P. 8695–8702. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.01.132
150. One-pot synthesis of  $W_2C/WS_2$  hybrid nanostructures for improved hydrogen evolution reactions and supercapacitors / S. Hussain et al. *Nanomaterials*. 2020. Vol. 10, № 8. P. 1597–1614. DOI: 10.3390/nano10081597.
  151. Lv Z., Liu D., Tian W., Dang J. Designed synthesis of WC-based nanocomposites as low-cost, efficient and stable electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *CrystEngComm*. 2020. Vol. 22, Iss. 27. P. 4580–4590. DOI: 10.1039/D0CE00419G
  152. Yates J.L.R., Spikes G.H., Jones G. Platinum–carbide interactions: core–shells for catalytic use. 2015. Vol. 15, Iss. 6. P. 4250–4258. DOI: 10.1039/C4CP04974H
  153. The role of tungsten carbide as support for Pt. *Slideplayer* : веб-сайт. URL: <https://slideplayer.com/slide/9691157/> (дата звернення 24.05.2020)
  154. Weidman M.C., Esposito D.V., Hsu I.J., Chen J.G. Electrochemical stability of tungsten and tungsten monocarbide (WC) over wide pH and potential ranges. *Journal of The Electrochemical Society*. 2010. №12. P. F179–F188. DOI: 10.1149/1.3491341
  155. Vilekar S.A., Fishtik I., Datta R. Kinetics of the hydrogen electrode reaction. *Journal of The Electrochemical Society*. 2010. Vol. 157. P. B1040–B1050. DOI: 10.1149/1.3385391
  156. Shinagawa T., Garcia-Esparza A., Takanabe K. Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion. *Scientific Reports*. 2015. Vol. 5. P. 1–21. DOI: 10.1038/srep13801
  157. Trends in the exchange current for hydrogen evolution / J. K. Nørskov et al. *Journal of The Electrochemical Society*. 2005. Vol. 152, № 3. P. J23–J26. DOI: 10.1149/1.1856988
  158. Fletcher S. Tafel slopes from first principles. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2009. Vol. 13. P. 537–549. DOI: 10.1007/s10008-008-0670-8
  159. Conway B.E., Tilak B.V. Interfacial processes involving electrocatalytic evolution and oxidation of  $H_2$ , and the role of chemisorbed H. *Electrochimica*

- Acta*. 2002. Vol. 47, Iss. 22–23. P. 3571–3594. DOI: 10.1016/S0013-4686(02)00329-8
160. Bockris J. O'M., Potter E.C. The Mechanism of the Cathodic Hydrogen Evolution Reaction. *Journal of The Electrochemical Society*. 1952. Vol. 99, № 4. P. 169–186. DOI: 10.1149/1.2779692
  161. Liu S., Chen Q., Zhang P. Thermodynamic properties of  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7(\text{s})$  and  $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}(\text{S})$  in the temperature range 298.15–1000 K. *Thermochimica Acta*. 2001. Vol. 371. P. 7–11. DOI: 10.1016/S0040-6031(00)00761-9
  162. Kissinger P.T. Heineman W.R. Cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*. 1983. Vol. 60, № 9. P. 702–706. DOI: 10.1021/ed060p702
  163. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. Москва: Мир 1974. 552 с.
  164. Gosser D.K. Cyclic Voltammetry : Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms. New York: VCH, 1993. 155 p.
  165. Электроаналитические методы. Теория и практика / под ред. Ф. Шольца; пер. с англ. под ред. В.Н. Майстренко. Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 326 с.
  166. Bagotsky V. S. Fundamentals of electrochemistry. John Wiley & Sons, Inc., 2006. 722 p.
  167. Миомандр Ф., Садки С., Одебер П., Меалле-Рено Р. Электрохимия / пер. с фр. В.Н. Грасевича. Москва: Техносфера, 2008. 360 с.
  168. Алабышев А.Ф., Лантропов М.Ф., Морачевский А.Г. Электроды сравнения для расплавленных солей. Москва: Metallurgia, 1965. 131 с.
  169. Кушхов Х.Б., Шаповал В.И., Новоселова И.А. Электрохимическое поведение углекислого. газа под избыточным давлением в эквимольном расплаве хлоридов натрия и калия. *Электрохимия*. 1987. т.23, № 7. С. 952–956.
  170. A robust alumina membrane reference electrode for high temperature molten salts / H. Wang et al. *Journal of The Electrochemical Society*. 2012. Vol. 159, Iss. 9. P. H740–H746. DOI: 10.1149/2.033209jes

171. Handbook of reference electrodes / ed. G. Inzelt, A. Lewenstam, F. Scholz. Berlin: Springer, 2013. 344 p.
172. Ковалев И.Н., Белая Е.А., Викторов В.В. Физические методы в химии твердого тела : учебно-методическое пособие. Челябинск: ЮУрГГПУ, 2017. 148 с.
173. Suryanarayana C., Grant Norton M. X-Ray diffraction. A practical approach. Springer Science+Business Media, LLC. 1998. 273 p. DOI 10.1007/978-1-4899-0148-4
174. Waseda Y., Matsubara E., Shinoda K. X-Ray diffraction crystallography. introduction, examples and solved problems. Springer, 2011. 310 p.
175. Holder C. F., Schaak R.E. Tutorial on powder X-ray diffraction for characterizing nanoscale materials. *ACS Nano*. 2019. Vol. 13, №7. P. 7359–7365. DOI: 10.1021/acsnano.9b0515
176. Putz H. Match! phase identification from powder diffraction. Version 3 : manual. Bonn: Crystal impact, 2020. 143 p.
177. Holland, T., Redfern S. Unit cell refinement from powder diffraction data: The use of regression diagnostics. *Mineralogical Magazine*, 1997 Vol. 61, Iss. 404. P. 65–77. DOI: 10.1180/minmag.1997.061.404.07
178. Шмидт В. Оптическая спектроскопия для химиков и биологов / пер. с англ. Н.П. Ивановской. Москва: Техносфера, 2007. 368 с.
179. Сканирующая электронная микроскопия и рентгено-спектральный микроанализ в примерах практического применения / М.М. Криштал и др. Москва: Техносфера, 2009. 208 с.
180. Сушинский М.М. Комбинационное рассеяние света и строение вещества. Москва: Наука, 1981. 183 с.
181. Raman studies of carbon nanotubes / H. Hiura et al. *Chemical Physics Letters*. 1993. Vol. 202, Iss. 6. P. 509–512. DOI: 10.1016/0009-2614(93)90040-8
182. Raman characterization of aligned carbon nanotubes produced by thermal decomposition of hydrocarbon vapor / W. Li et al. *Applied Physics Letters*. 1997. Vol. 70. P. 2684–2686. DOI: 10.1063/1.118993

183. Comparative Raman study of carbon nanotubes prepared by dc arc discharge and catalytic methods / P. Tan et al. *Journal of Raman Spectroscopy*. 1997. Vol. 28. P. 369–372. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4555(199705)28:5<369::AID-JRS107>3.0.CO;2-X
184. Raman modes of metallic carbon nanotubes / M. Pimenta et al. *Physical Review B*. 1998. Vol. 58. P. R16016–R16019. DOI: 10.1103/PhysRevB.58.R16016.
185. Ferrari A. C., Robertson J. Resonant raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon. *Physical review B*. 2001. Vol. 64. P. 1–13.
186. Belin T., Epron F. Characterization methods of carbon nanotubes: a review. *Materials Science and Engineering: B*. 2005. Vol. 119, Iss. 2. P. 105–118. DOI: 10.1016/j.mseb.2005.02.046
187. Raman studies of carbon nanotubes and polymer nanotube composites / S. Lefrant et al. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2004. Vol. 415. Iss. 1. P. 125–132. DOI: 10.1080/15421400490482844.
188. Исследование графитовых структур и некоторых других  $sp^2$  углеродных материалов методом Раман микроскопии и РФА / С.С. Букалов и др. *Российский химический журнал*. 2006. т. 1, № 1. С. 83–91.
189. Gouadec G., Colombari P. Raman spectroscopy of nanomaterials: how spectra relate to disorder, particle size and mechanical properties. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 2007. Vol. 53. P. 1–56. DOI: 10.1016/j.pcrysgrow.2007.01.001
190. Raman Spectroscopy in graphene related systems / Jorio A., Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Weinheim: WILEY-VCH, 2010. 354 p.
191. Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes / R. Saito et al. *Advances in Physics*. 2011. Vol. 60, Iss. 3. P. 413–550, DOI: 10.1080/00018732.2011.582251
192. Тихомиров С., Кимстач Т. Спектроскопия комбинационного рассеяния – перспективный метод исследования углеродных наноматериалов. *Аналитика*. 2011. №1 (1). С. 28–32

193. Ferrari A. C., Basko D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology*. 2013. Vol. 8. P. 235–246.
194. Cançado L. G., Takai K., Enoki T. General equation for the determination of the crystallite size  $L_a$  of nanographite by Raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*. 2006. Vol. 88, Iss. 16. P. 163106. DOI: 10.1063/1.2196057
195. Вячеславов А.С., Померанцева Е.А. Измерение площади поверхности и пористости методом капиллярной конденсации азота : Методическая разработка. Москва: МГУ, 2006. 55 с.
196. Уэндланд У. Термические методы анализа / пер. с англ. под ред. В.А. Степанова, В.А. Берштейна. Москва: Мир, 1978. 527 с.
197. Барабошкин А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. Москва : Наука. 1976. 280 с.
198. Malcolm W. Chase, Jr. JANAF Thermochemical Tables Fourth Edition. Journal of Physical and Chemical Reference Data Monograph No. 9. – National Institute of Standards and Technology Gaithersburg, Maryland. – 1998. – 1951 p
199. Barin I. Thermochemical data of pure substances / Ihsan Barin. – Weinheim: VCH, 1995. – 1885 p. – (Third Edition).
200. Афоничкин В.К., Леонтьев В.Н., Комаров В.Е. Равновесные электродные потенциалы вольфрама в расплавах системы  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$ . *Электрохимия*. 1993. том 29, №3. С. 341–347.
201. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. Москва : Наука, 1973. 247 с.
202. Delimarskii Y.K, Shapoval V.I. Equations for cathodic polarograms taking account of the acid-base characteristics of oxygen-containing molten salts. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 1974. Vol. 8, №. 4. P. 378–382. DOI: 10.1007/BF00525775
203. Delimarskii Y.K. Some peculiarities of the electrolysis of ionic melts. *Electrochimica Acta*. 1985. Vol. 30, Iss. 8. P. 1007–1010. DOI: 10.1016/0013-4686(85)80164-X

204. Шаповал В.И., Делимарский Ю.К., Грищенко В.Ф. Электрохимические процессы с быстрыми и медленными кислотно-основными реакциями в расплавленных электролитах. *Ионные расплавы*. 1974. Вып.1. С. 222–241.
205. Шаповал В.И. Кинетика электродных процессов с сопряженными кислотно-основными реакциями в расплавленных солях : дис. ... д-ра. хим. наук : 02.00.05. Киев, 1975. 272 с.
206. Грищенко В.Ф., Шаповал В.И. Об электролитическом разложении углекислоты в расплавленных электролитах. *Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков*. 1969. Ч. 2. С. 253 – 257.
207. Делимарский Ю.К., Шаповал В.И., Василенко В.А. Оценка максимального тока при электрохимическом разложении углекислоты. *Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков*. 1969. Ч. 2. С. 257–262.
208. Электролиз расплавленных карбонатов щелочных металлов под давлением / Ю.К. Делимарский и др. *Журнал прикладной химии*. 1970. т. 43, № 12. С. 2634–2638.
209. Олийнык Н.Ф., Новоселова И.А., Волков С.В. Электровосстановление диоксида углерода, растворенного в хлоридном расплаве под избыточным давлением. *Украинский химический журнал*. 2003. т. 69, № 3. С. 47–49.
210. High-Temperature electrochemical synthesis of carbon-containing inorganic compounds under excessive carbon dioxide pressure / I.A. Novoselova et al. *Journal of Mining and Metallurgy, Section: B-Metallurgy*. 2003. Vol. 39. P. 281–293.
211. Novoselova I.A., Oliynyk N.F., Volkov S.V. Electrolytic production of carbon nano-tubes in chloride-oxide melts under carbon dioxide pressure. / T.N. Veziroglu (Ed.), et al., *Hydrogen materials and chemistry of carbon nanomaterials* : NATO Security through Science Series A: Chemistry and Biology. Berlin, 2007. P. 459–465.

212. Electrolytic generation of nano-scale carbon phases with framework structures in molten salts on metal cathodes / I.A. Novoselova et al. *Zeitschrift für Naturforschung*. 2008. Vol. 63a. P. 467–474.
213. Electrochemical synthesis of carbon nanotubes from dioxide in molten salts and their characterization / I.A. Novoselova et al. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*. 2008. Vol. 40. P. 2231–2237.
214. 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
215. Novoselova I.A., Kuleshov S.V., Volkov S.V. et al. Electrochemical synthesis, morphological and structural characteristics of carbon nanomaterials produced in molten salts. *Electrochimica Acta*. 2016. Vol. 211. P. 343–355. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.05.160
216. Новоселова І. 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
217. Новоселова І. А., Кулешов С. В., Фізико-хімічні основи електролітичного синтезу карбонових 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
218. Lorenz P.K., Janz G.J. Determination of the CO<sub>2</sub> dissociation pressures of molten carbonates by an EMF technique. *Electrochimica Acta*. 1970. Vol. 15, Iss. 12, P. 2001–2005. DOI: 10.1016/0013-4686(70)85034-4
219. Borucka A. Evidence for the existence of stable CO<sub>2</sub><sup>2-</sup> ion and response time of gas electrodes in molten alkali carbonates. *Journal of The Electrochemical Society*. 1977. Vol. 124, №. 7. P. 972–976. DOI: 10.1149/1.2133511
220. Ito Y., Shimada T., Kawamura H. Electrochemical formation of thin carbon film from molten chloride system. *ECS Proceedings Volumes*. 1992. Vol. 1992–16. P. 574–585. DOI: 10.1149/199216.0574PV

221. Song Q., Xu Q., Shang X. et al. Electrochemical deposition of carbon films on titanium in molten  $\text{LiCl-KCl-K}_2\text{CO}_3$ . *Thin Solid Films*. 2012. Vol. 520. P. 6856–6863. DOI: 10.1016/j.tsf.2012.07.056
222. Correlation between microstructure and thermokinetic characteristics of electrolytic carbon nanomaterials / A.R. Kamali et al. *Corrosion Science*. 2012. Vol. 64. P. 90–97. DOI: 10.1016/j.corsci.2012.07.007
223. Ijije H.V., Lawrence R.C., Chen G.Z. Carbon electrodeposition in molten salts: electrode reactions and applications. *RSC Advances*. 2014. 4. P. 35808–35817. DOI: 10.1039/C4RA04629C
224. Chery D., Lair V., Cassir M. Overview on  $\text{CO}_2$  valorization: challenge of molten carbonates. *Frontiers in Energy Research*. 2015. Vol. 3, Art. 43. P. 1–10. DOI: 10.3389/fenrg.2015.00043
225. Chery D., Albin V., Lair L., Cassir M. Thermodynamic and experimental approach of electrochemical reduction of  $\text{CO}_2$  in molten carbonates. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014. Vol. 39. Iss. 23. P. 12330–12339. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.03.113
226. Ijije H.V., Chen G.Z. Electrochemical manufacturing of nanocarbons from carbon dioxide in molten alkali metal carbonate salts: roles of alkali metal cations. *Advances in Manufacturing*. 2016. 4. P. 23–32. DOI: 10.1007/s40436-015-0125-2
227. Deng B.W., Chen Z.G., Gao M.X. et al. Molten salt  $\text{CO}_2$  capture and electro-transformation (MSCC-ET) into capacitive carbon at medium temperature: effect of the electrolyte composition. *Faraday Discuss*. 2016. 190. P. 241–258. DOI: 10.1039/C5FD00234F
228. Electrochemical deposition of carbon in  $\text{LiCl-NaCl-Na}_2\text{CO}_3$  melts / J.B. Ge et al. *Carbon*. 2016. Vol. 98. P. 649–657. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.11.065
229. Hughes M.A., Allen J.A., Donne S.W. The properties of carbons derived through the electrolytic reduction of molten carbonates under varied conditions: Part I. A study based on step potential electrochemical spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society*. 2018. Vol. 165, №. 11. P. A2608–A2624. DOI: 10.1149/2.0351811jes

230. Deng B., Tang J., Gao M. Electrolytic synthesis of carbon from the captured CO<sub>2</sub> in molten LiCl–KCl–CaCO<sub>3</sub>: Critical roles of electrode potential and temperature for hollow structure and lithium storage performance. *Electrochimica Acta*. 2018. Vol. 259. P. 975–985. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.11.025
231. Yin, H., Wang, D. Electrochemical valorization of carbon dioxide in molten salts. *Materials and Processes for CO<sub>2</sub> Capture, Conversion, and Sequestration* / eds. L. Li, W. Wong-Ng, K. Huang and L.P. Cook. John Wiley & Sons, Inc., 2018. DOI: 10.1002/9781119231059.ch6
232. Wang X., Liu X., Licht G., Licht S. Exploration of alkali cation variation on the synthesis of carbon nanotubes by electrolysis of CO<sub>2</sub> in molten carbonates. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*. 2019. Vol. 34. P. 303–312. DOI: 10.1016/j.jcou.2019.07.007
233. Dimitrov A.T. study of molten Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> electrolysis as a method for production of carbon nanotubes. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*. 2009. Vol. 28, № 1, P. 111–118.
234. Electrochemical behavior of carbonate ion in the LiF–NaF–Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> system / L. Li et al. *Electrochemistry*. 2014. Vol. 82, № 12. P. 1072–1077. DOI: 10.5796/electrochemistry.82.1072
235. Ren J., Lau J., Lefler M., Licht S. The minimum electrolytic energy needed to convert carbon dioxide to carbon by electrolysis in carbonate melts. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2015. Vol. 119. P. 23342–23349. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b07026
236. Electrochemical conversion of CO<sub>2</sub> into negative electrode materials for Li-Ion batteries / J. Ge et al. *ChemElectroChem*. 2015. Vol. 2. P. 224–230. DOI: 10.1002/celc.201402297
237. J. Ge, Hu L., Song Y., Jiao S. An investigation into the carbon nucleation and growth on a nickel substrate in LiCl–Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> melts. *Faraday Discussions*. 2016. Vol. 190. P. 259–268. DOI: 10.1039/c5fd00217f

238. Preparation of carbon and oxygen by carbon dioxide electrolysis in LiF–Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> eutectic molten salt / L. Li et al. *Journal of The Electrochemical Society*. 2016. Vol. 163, №2. P. E1–E6. DOI: 10.1149/2.0601602jes
239. Electrochemical conversion of CO<sub>2</sub> to carbon and oxygen in LiCl–Li<sub>2</sub>O melts / L. Li et al. *Electrochimica Acta*. 2016. Vol. 190. P. 655–658. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.12.202
240. Arcaro S., Berutti F.A., Alves A.K., Bergmann C.P. MWCNTs produced by electrolysis of molten carbonate: Characteristics of the cathodic products grown on galvanized steel and nickel chrome electrodes. *Applied Surface Science*. 2019. Vol. 466. P. 367–374. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.10.055
241. Process of Thermal Decomposition of Lithium Carbonate. *Materials Processing Fundamentals* / J. Lee et al. eds. Springer, 2020. P. 107–116. DOI: 10.1007/978-3-030-36556-1\_10
242. Novoselova I. A., Kuleshov S. V., Fedoryshena E. N., Bykov V. N., Electrochemical synthesis of tungsten carbide in molten salts, its properties and applications. *ECS Transactions*. 2018. Vol. 86, № 14. P. 81–94. DOI: 10.1149/08614.0081ecst
243. 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
244. Kubo T, Nishikitani Y. Deposition temperature dependence of optical gap and coloration efficiency spectrum in electrochromic tungsten oxide films. 1998. *Journal of The Electrochemical Society*. Vol. 145, №. 5. P. 1729–1734. DOI: 10.1149/1.1838548
245. Rougier A., Portemer F., Que´de A., Marssi M. El. Characterization of pulsed laser deposited WO<sub>3</sub> thin films for electrochromic devices. 1999. *Applied Surface Science*. Vol. 153. P. 1–9. DOI: 10.1016/S0169-4332(99)00335-9
246. Fang G., Liu Z., Yao K. L. Fabrication and characterization of electrochromic nanocrystalline WO<sub>3</sub>/Si (111) thin films for infrared emittance modulation

- applications. *Journal of physics D: applied physics*. 2001. 34. P. 2260–2266.  
DOI: 10.1088/0022-3727/34/15/304
247. Kromka A., Janik J., Satka A., Pavlov J. Investigation of carburisation of tungsten-carbide formation by hot-filament CVD technique. *Acta physica slovacica*. 2001 vol. 51 No. 6, P. 359–368.
248. Thermal Evolution of WC/C Nanostructured coatings by Raman and in situ XRD analysis / S.E. Mrabet et al. *PSE Proceedings*. 2009. Vol. 6. P. S444–S449.  
DOI: 10.1002/ppap.200931004
249. Zeng M., Li Y. Recent advances in heterogeneous electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015. Vol. 3, Iss. 29. P. 14942–14962. DOI: 10.1039/C5TA02974K.
250. Single-Atom Catalysts for Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction: Recent Advances and Future Perspectives / Z. Pu et al. *Nano-Micro Letters*. 2020. Vol. 12, Iss. 1. P. 1–29. DOI: 10.1007/s40820-019-0349-y.
251. A review of the electrocatalysts on hydrogen evolution reaction with an emphasis on Fe, Co and Ni-based phosphides / Z. Ge et al. *Journal of Materials Science*. 2020. Vol. 55, Iss. 29. P. 14081–14104. DOI: 10.1007/s10853-020-05010-w
252. Highly stable single Pt atomic sites anchored on aniline-stacked graphene for hydrogen evolution reaction / S. Ye et al. *Energy & Environmental Science*. 2019. Vol. 12, Iss. 3. P. 1000–1007. DOI: 10.1039/C8EE02888E.
253. Dynamic traction of lattice-confined platinum atoms into mesoporous carbon matrix for hydrogen evolution reaction / H. Zhang et al. *Science Advances*. 2018. Vol. 4, № 1. P. 1–9. DOI: 10.1126/sciadv.aao6657

## ДОДАТКИ

Додаток А

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

*в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:*

1. Novoselova I.A., **Kuleshov S.V.**, Volkov S.V., Bykov V.N. Electrochemical synthesis, morphological and structural characteristics of carbon nanomaterials produced in molten salts. *Electrochim. Acta*. 2016. Vol. 211. P. 343–355. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.05.160 (*особистий внесок здобувача: аналіз та обробка 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; обробка рентгенограм; участь під час досліджень СЕМ, електрокаталітичних випробувань; участь в обговоренні результатів та підготовці рукопису статті*)
3. Новоселова І.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 обробка 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, обробка рентгенограм, участь під час досліджень СЕМ, участь в обговоренні результатів та підготовці рукопису статті*)

5. Novoselova I.A., **Kuleshov S.V.**, Fedoryshena E.N., Bykov V.N. Electrochemical synthesis of tungsten carbide in molten salts, its properties and applications. *ECS Transactions*. 2018 . Vol. 86, № 14. P. 81–94. DOI: 10.1149/08614.0081ecst (особистий внесок здобувача: синтез порошків карбідів вольфраму; аналіз та обробка даних РФА, рентгенофлуоресцентного аналізу, СЕМ, TEM, 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 карбонів 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, № 10. P. 317–331. DOI: 10.1149/09810.0317ecst (особистий внесок здобувача: модернізація електрохімічних комірок для дослідження особливостей електровідновлення  $\text{CO}_3^{2-}$ ; проведення електролізів; зйомка та аналіз рентгенограм; обробка зображень СЕМ; участь в обговоренні результатів та підготовці рукопису статті)

які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

8. Новоселова І.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  $\text{W}_2\text{C}$  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 W<sub>2</sub>C 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 І.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 карбиду 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)

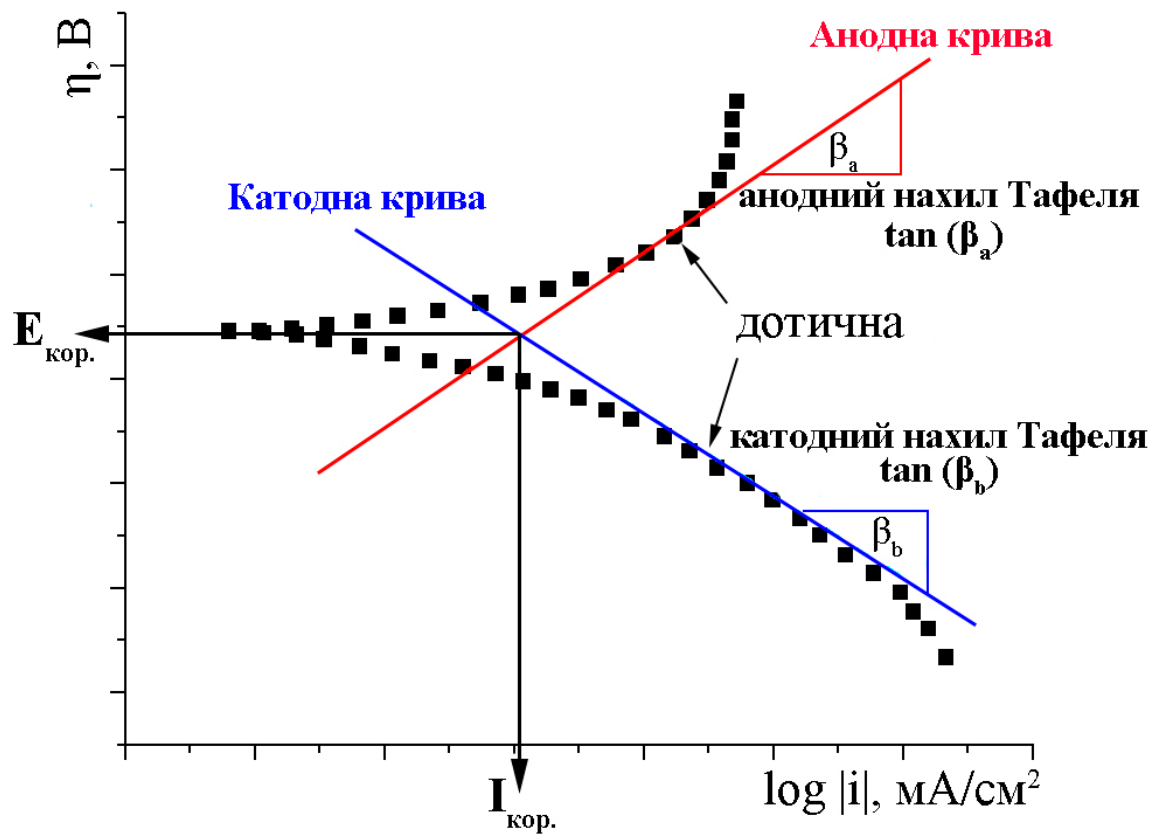
17. **Кулешов С.В.** Вплив умов синтезу на морфологію порошків електролітичного карбіду вольфраму. Наукова конференція молодих учених ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України : зб. тез доп. (м. Київ, 30 трав. 2016 р.). Київ, 2019. С. 27–28. (усна доповідь)

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)

## Приклади використання карбідів вольфраму в каталізі

| № | Використання                          | Склад            | Розмір часток | Питома поверхня           | Метод синтезу          | Література |
|---|---------------------------------------|------------------|---------------|---------------------------|------------------------|------------|
| 1 | Дегідратація $C_3H_8O$                | WC/C             | 1 мкм         | 11 м <sup>2</sup> /г      | <sup>1</sup> СВС       | [56]       |
| 2 | Окислення кисню                       | WC/C             | 30 нм         | —                         | <sup>2</sup> ТПР       | [103]      |
| 3 | Виділення водню                       | W <sub>2</sub> C | 2–5 нм        | —                         | Карбідизація           | [132]      |
| 4 | Виділення водню                       | W <sub>2</sub> C | —             | 123–224 м <sup>2</sup> /г | Карбідизація           | [122]      |
| 5 | Окислення етанолу                     | WC/C             | 20 нм         | —                         | <sup>3</sup> МХ нагрів | [99]       |
| 6 | Розклад H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | WC/C             | —             | 198 м <sup>2</sup> /г     | <sup>4</sup> ПМТ       | [115]      |
| 7 | Окислення метанолу                    | WC/C             | 8–13 нм       | 86–295 м <sup>2</sup> /г  | <sup>3</sup> МХ нагрів | [108]      |
| 8 | Виділення водню                       | WC               | 13,5 нм       | 10,59 м <sup>2</sup> /г   | Газофазний синтез      | [121]      |

1 – самопоширюючий високотемпературний синтез; 2 – метод температурного програмування; 3 – мікрохвильове нагрівання; 4 – псевдоморфне трансформування



Принцип розрахунків кінетичних параметрів РВВ додатку «Tafel Extrapolation» «Origin 9.3».

## Додаток Г

Склад карбонатних електрохімічних ванн, температурний режим, матеріал електродів та продукти електролізу [231].

| №  | Електроліт                                                                               | T, °C   | Анод             | Катод                                     | Продукт      |
|----|------------------------------------------------------------------------------------------|---------|------------------|-------------------------------------------|--------------|
| 1  | $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$                  | 500     | $\text{SnO}_2$   | Ni                                        | Пористий С   |
| 2  | $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$                                          | 540–700 | <sup>**</sup> НС | Сталь                                     | Порошок С    |
| 3  | <sup>*</sup> $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$     | 600–750 | Pd               | Au, Pd,<br>Pt, Ag,<br><sup>**</sup> НС, С | Аморфний С   |
| 4  | $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$                  | 450–650 | $\text{SnO}_2$   | Ni                                        | Порошок С    |
| 5  | <sup>*</sup> $\text{LiCl--KCl--K}_2\text{CO}_3$                                          | 450     | С                | Ti                                        | Покриття С   |
| 6  | $\text{LiCl--Li}_2\text{CO}_3$                                                           | 700     | Pt               | W                                         | Порошок С    |
| 7  | <sup>*</sup> $\text{LiCl--KCl--K}_2\text{CO}_3$                                          | 700     | С                | 304 <sup>**</sup> НС                      | Покр. Cr-O-C |
| 8  | $\text{LiCl--NaCl--Na}_2\text{CO}_3$                                                     | 800     | Pt               | W                                         | С та СО      |
| 9  | $\text{CaCl}_2\text{--CaCO}_3\text{--LiCl--KCl; Li}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$ | 500–800 | <sup>**</sup> НС | Ni                                        | С            |
| 10 | $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$                  | 750     | Ni-Cr            | Fe                                        | С            |
| 11 | $\text{Li}_2\text{CO}_3$                                                                 | 700–800 | Ir               | Ni                                        | Волокно С    |
| 12 | $\text{LiF--Li}_2\text{CO}_3$                                                            | 700     | Pt               | Mo                                        | С            |
| 13 | $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$                  | 450     | Au               | Ni                                        | С            |
| 14 | $\text{Li}_2\text{CO}_3$                                                                 | 900     | С                | Ti                                        | СО           |
| 15 | <sup>*</sup> $\text{LiCl--KCl--K}_2\text{CO}_3$                                          | 450     | Al               | <sup>***</sup> СВ                         | С            |

Всі експерименти проводили в атмосфері  $\text{CO}_2$ , \* – в атмосфері Аргону; <sup>\*\*</sup>НС – матеріал електрода нержавіюча сталь, <sup>\*\*\*</sup>СВ – скловуглець

Характеристики каталізаторів які використовуються в реакції виділення водню із розчинів  $\text{H}_2\text{SO}_4$

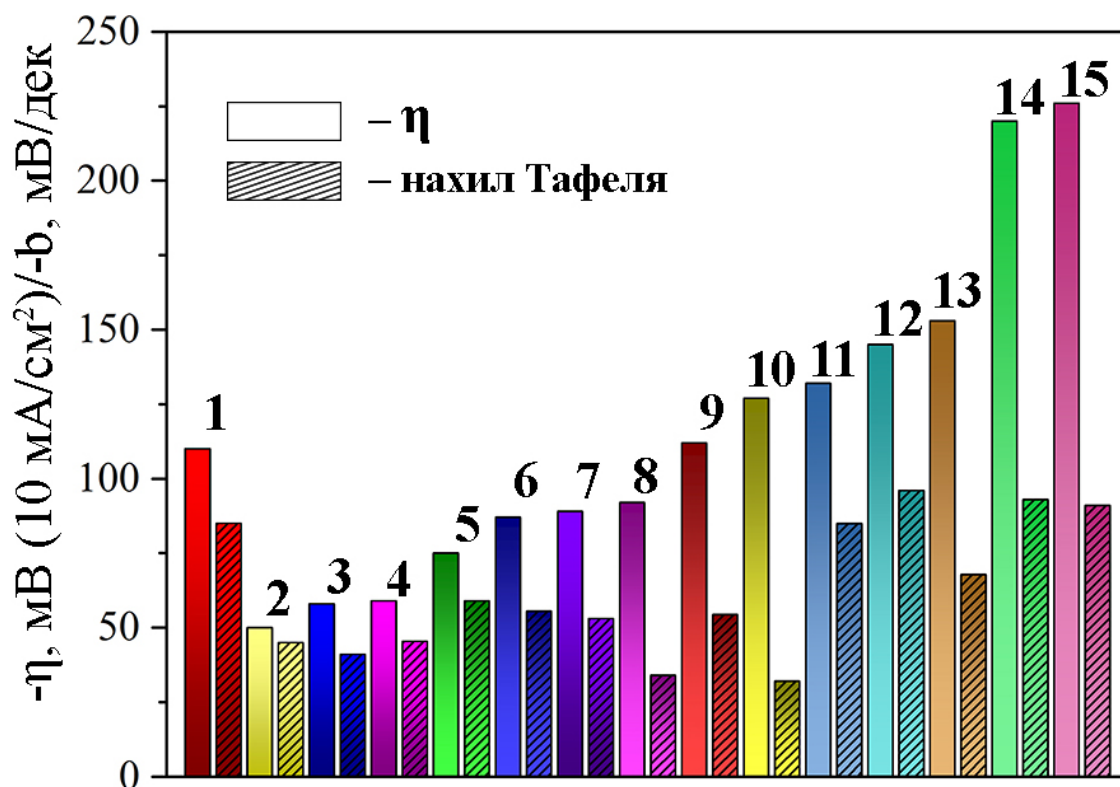
| Каталізатор                                       | -η, мВ<br>(10 мА/см <sup>2</sup> ) | Нахил<br>Тафеля,<br>мВ/дек | Література |
|---------------------------------------------------|------------------------------------|----------------------------|------------|
| <b>Каталізатори на основі благородних металів</b> |                                    |                            |            |
| Pt/анілін–графен                                  | 12                                 | 29,33                      | [250]      |
| Pt–Ru                                             | ~20                                | 28,9                       | -//-       |
| Pd–Cu–Pt                                          | 22,8                               | 25                         | -//-       |
| Ru/HPN                                            | 24                                 | 38                         | -//-       |
| Pt/C (трубки)                                     | 27                                 | 38                         | -//-       |
| Pt/N–Графен                                       | 50                                 | 29                         | -//-       |
| Pd–MoS <sub>2</sub>                               | 78                                 | 62                         | -//-       |
| Pt/пористий карбон                                | 105                                | 65,3                       | -//-       |
| Pt/MoS <sub>2</sub>                               | ~150                               | 96                         | -//-       |
| <b>Каталізатори без використання Pt, Pd, Ru</b>   |                                    |                            |            |
| Fe/C (ядро/облонка)                               | 77                                 | 40                         | [249]      |
| FeP                                               | 50                                 | 37                         | [251]      |
| FeP/C (ядро/оболонка)                             | 130                                | 67                         | -//-       |
| CoNi/Графен                                       | 142                                | 105                        | [249]      |
| CoP                                               | 90                                 | 43                         | -//-       |
| NiP <sub>2</sub>                                  | 75                                 | 51                         | -//-       |
| Ni <sub>2</sub> P/C (трубки)                      | 124                                | 41                         | -//-       |
| Ni/Графдін                                        | 88                                 | 45,8                       | [250]      |
| Cu <sub>3</sub> P                                 | 143                                | 67                         | [249]      |
| MoP                                               | 125                                | 54                         | -//-       |
| MoP/Ti                                            | 90                                 | 45                         | -//-       |
| MoS <sub>2</sub> /FSnO <sub>2</sub>               | 260                                | 50                         | -//-       |
| MoS <sub>2</sub> /Графен                          | 140                                | 41                         | -//-       |
| MoS <sub>2</sub>                                  | 187                                | 43                         | -//-       |
| WS <sub>2</sub> (нанолисти)                       | 142                                | 70                         | -//-       |
| WS <sub>2</sub> (нанопластинки)                   | 160                                | 48                         | -//-       |
| WSe <sub>2</sub>                                  | 300                                | 77,4                       | -//-       |
| Mo <sub>2</sub> C                                 | 125                                | 53                         | -//-       |
| Mo <sub>2</sub> C                                 | 175                                | 54                         | -//-       |
| Окиснені С трубки                                 | 220                                | 71,3                       | -//-       |
| Графен–N–S                                        | 280                                | 80,5                       | -//-       |

## Додаток Е

Характеристики каталізаторів на основі карбідів вольфраму одержаних різними методами що використовуються в реакції виділення водню із кислих розчинів  $\text{H}_2\text{SO}_4$

| Каталізатор                                              | Метод синтезу                                                                                                  | $-\eta$ , мВ<br>(10 мА/см <sup>2</sup> ) | Нахил<br>Тафеля,<br>мВ/дек | Література |
|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|----------------------------|------------|
| $\text{W}_2\text{C}/\text{C}$<br>(трубки)                | карбіди́зація<br>в розчинах                                                                                    | 50                                       | 45                         | [132]      |
| $\text{W}_2\text{C}-\text{WC}_{1-x}/\text{Mo}$           | магнетронне<br>напилення                                                                                       | 58                                       | 41                         | [142]      |
| $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}-\text{NC}$<br>/C(тканина) | карбіди́зація                                                                                                  | 59                                       | 45,39                      | [143]      |
| $\text{WC}/\text{W}_2\text{C}$                           | низькотемпературний<br>піроліз                                                                                 | 75                                       | 59                         | [141]      |
| $\text{WC}/\text{W}$                                     | карбіди́зація                                                                                                  | 87                                       | 55,5                       | [144]      |
| $\text{P}-\text{W}_2\text{C}/\text{N}-\text{C}$          | нагрів при 400°C<br>$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ та<br>$\text{NH}_2\text{C}(=\text{NH})\text{NHCN}$ | 89                                       | 53                         | [137]      |
| $(\text{Mo},\text{W})_2\text{C}/\text{C}$<br>(трубки)    | просочення–термічна<br>обробка $\text{H}_2$                                                                    | 92                                       | 34                         | [145]      |
| $\text{WC}/\text{C}$                                     | синтез в розплавах                                                                                             | 112                                      | 54,4                       | [146]      |
| $\text{Pt}-\text{WC}_{1-x}/\text{C}$                     | плазмохімічний                                                                                                 | 127                                      | 32                         | [147]      |
| $\text{W}_2\text{C}/\text{W}$                            | анодування–<br>відновлення–<br>карбіди́зація                                                                   | 132                                      | 84.9                       | [139]      |
| $\text{W}_2\text{C}-\text{NC}-\text{WN}$                 | карбіди́зація                                                                                                  | 145                                      | 96                         | [138]      |
| $\text{W}_2\text{C}$                                     | карбіди́зація                                                                                                  | 153                                      | 67.8                       | [140]      |
| $\text{WC}/\text{C}$                                     | полімеризація–<br>співосадження–<br>карбіди́зація                                                              | 220                                      | 93                         | [135]      |
| $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$                          | карбіди́зація<br>в розчинах                                                                                    | 226                                      | 91                         | [148]      |
| $\text{WC}_{1-x}-\text{Ni}/\text{Ni}$                    | гідротермічна<br>карбіди́зація                                                                                 | *261                                     | 81                         | [149]      |

\* – виділення водню проводили із розчину 1 М  $\text{HClO}_4$ , перенапряга при 100 мА/см<sup>2</sup>



Значення перенапруги виділення водню та нахилу Тафеля для електродокаталізаторів на основі карбідів вольфраму: (1) – WC/C одержаний нами; (2) –  $W_2C/C$  (трубки) [132]; (3) –  $W_2C-WC_{1-x}/Mo$  [142]; (4) –  $Co_6W_6C-NC/C$  (тканина) [143]; (5) –  $WC/W_2C$  [141]; (6) –  $WC/W$  [144]; (7) –  $P-W_2C/N-C$  [137]; (8) –  $(Mo,W)_2C/C$  (трубки) [145]; (9) –  $WC/C$  [146]; (10) –  $Pt-WC_{1-x}/C$  [147]; (11) –  $W_2C/W$  [139]; (12) –  $W_2C-NC-WN$  [138]; (13) –  $W_2C$  [140]; (14) –  $WC/C$  [135]; (15) –  $Fe_3W_3C$  [148].