

**Е.П.Наконешная, И.А.Новоселова, В.Н.Быков**

## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОВОЛОКОН КАРБИДА ВОЛЬФРАМА**

Найдены условия и режимы электролиза для электрохимического синтеза нановолокон гексагонального монокарбида вольфрама из солевого расплава. Методами РФА, рентгенофлуоресцентного анализа и СЭМ установлено, что полученный продукт состоит из конгломератов нановолокон  $\alpha$ -WC и наноразмерных углеродных фаз.

*ВВЕДЕНИЕ.* Известно, что дисперсные порошки карбида вольфрама могут быть использованы взамен платины для ускорения реакций с участием водорода, кислорода, органических веществ. Важным преимуществом карбида вольфрама как катализатора является его уникальная способность противостоять таким каталитическим ядам, как оксид углерода, углеводороды и сероводород. Электрокаталитические свойства карбида вольфрама обусловлены различными дефектами кристаллической решетки, а также свойствами развитой поверхности порошков из наночастиц WC. В связи с этим возникает ряд специфических требований к способам синтеза карбидов вольфрама. Наиболее приемлемый способ получения WC в виде ультрадисперсных порошков — электрохимический синтез в солевых расплавах [1–3]. Отличительная особенность метода — реализация процесса взаимодействия элементов на атомарном уровне, что сближает его с газофазным методом получения WC.

В 80–90-ые годы прошлого века в Институте общей и неорганической химии НАН Украины в отделе профессора В.И.Шаповала был успешно проведен цикл работ по разработке физико-химических основ высокотемпературного электрохимического синтеза (ВЭС) карбидов тугоплавких металлов. Суть метода — многоэлектронные электрохимические процессы совместного или последовательного выделения вольфрама и углерода на катоде и их последующего взаимодействия. Была показана возможность синтеза порошков карбидов вольфрама разных составов, разработаны способы управления процессом синтеза путем изменения кислотно-основных свойств расплавов и параметров электролиза.

На основе анализа работ по ВЭС карбидов для электрохимического синтеза карбидов воль-

фрама в качестве электролитической ванны выбрана система хлоридно-вольфраматного расплава, подкисленного метафосфат-анионом [3–5]. В них описана технология синтеза полу- и монокарбидов, однако недостаточно исследованы физико-химические свойства продуктов — морфология порошков карбидов, их стехиометрия, размеры частиц порошков и окислительная способность. Эти свойства и определяют возможность применения указанных карбидов в качестве электрокатализаторов.

Цель данной работы — выбор оптимальных режимов и условий получения однофазных порошков карбидов вольфрама, а также исследование их физико-химических свойств, структурных и морфологических особенностей для создания функционального материала нового поколения для электрокатализа.

*ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.* Порошок карбида вольфрама получали гальваностатическим электролизом в системе  $\text{Na}_2\text{KCl}$  с добавлением  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  и  $\text{NaPO}_3$  под избыточным давлением углекислоты в реакторе автоклавного типа. В качестве электродов использовали стеклоглеродные пластины. Предварительно были сняты вольт-амперные зависимости парциального выделения вольфрама из димерного комплекса  $[\text{W}_2\text{O}_7]^{2-}$ , а также совместные волны восстановления вольфрама и углерода из  $\text{CO}_2$ . На  $I$ - $E$ -кривых наблюдается одна растянутая волна в области потенциалов  $-0.5$  —  $-1.2$  В относительно стеклоглеродного электрода сравнения.

Продукт электролиза находился частично на катоде, а в основном — в объеме электролита. Скорость осаждения —  $0.35$  г/А·ч. Порошок отмывали от расплава пятикратным кипячением в дистиллированной воде с последующей деканта-

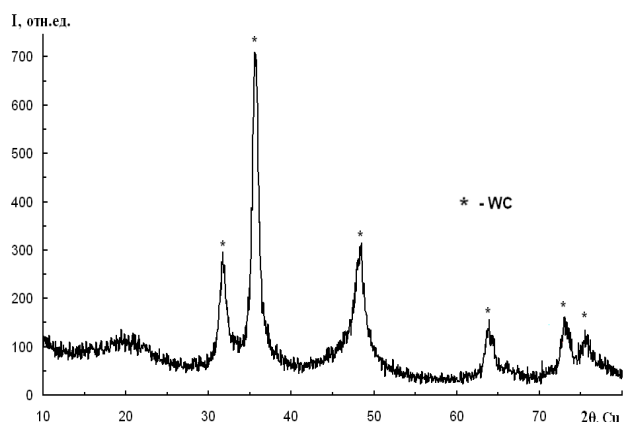


Рис. 1. Дифрактограмма катодного продукта из объема солевой фазы в системе  $\text{Na}_2\text{KCl}-\text{Na}_2\text{WO}_4-\text{NaPO}_3-\text{CO}_2$ .

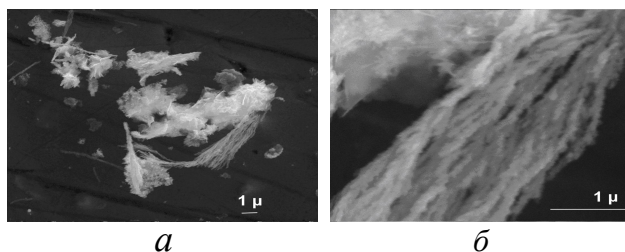


Рис. 2. Микрофотографии катодного продукта в системе  $\text{Na}_2\text{KCl}-\text{Na}_2\text{WO}_4-\text{NaPO}_3-\text{CO}_2$ .

цией до отрицательной реакции маточного раствора на содержание хлорид-иона. Результаты рентгенофазового анализа (рис. 1) показали, что порошок является однофазным гексагональным монокарбидом вольфрама  $\alpha\text{-WC}$  с размерами частиц 5–10 нм (расчет по формуле Смелякова–Шерера) и содержит 91 % W с небольшими примесями оксидов металлов, которые образовались в результате окисления стенок автоклава.

Методом электронной микроскопии (растровый электронный микроскоп JSM-35) определена морфология, структура и размеры частиц  $\alpha\text{-WC}$ . Установлено, что полученные наночастицы WC объединены в конгломераты размером от 150 до 400 нм (рис. 2, а), которые окутаны "шубой" из разупорядоченного углерода. Контур конгломератов ограничен линиями сложной формы, а изображение напоминает творожистую массу, состоящую из отдельных нанораз-

мерных кристаллов  $\alpha\text{-WC}$ . Такой вид обычно имеют частицы, размер которых меньше разрешающей способности микроскопа. Среди крупных конгломератов встречаются отдельные нановолокна, наностержни и "пряди из волокон" (рис. 2, б). Установлены 4 типа частиц — творожистые, слабо сцепленные конгломераты (300–500 нм), слоистые частицы (100–300 нм) и отдельные нановолокна и наностержни (диаметр ( $\varnothing$ ) — 25–200 нм, длина — 5.5 мкм). Удельная поверхность свежеприготовленных  $\alpha\text{-WC}$ , определенная методом БЭТ по азоту, — до 40 м<sup>2</sup>/г.

Проведенные эксперименты показали, что методом ВЭС можно получать нановолокна и наностержни  $\alpha\text{-WC}$  ( $\varnothing$  — 25–200 нм, длина — до 10 мкм) с удельной поверхностью до 40 м<sup>2</sup>/г, которые могут быть использованы как электродный материал для разных задач электрокатализа.

**РЕЗЮМЕ.** Знайдено умови та режими електролізу для електрохімічного синтезу нановолокон гексагонального монокарбіду вольфраму з солевого розплаву. Методами РФА, рентгенофлуоресцентного аналізу та СЕМ встановлено, що отриманий продукт складається з конгломератів нановолокон  $\alpha\text{-WC}$  і нанорозмірних вуглецевих фаз.

**SUMMARY.** Conditions and modes of electrolysis for the electrochemical synthesis of nanofibers of hexagonal tungsten monocarbide were found in molten salt. It was found by the methods of X-ray, X-fluorescent analysis and by SEM that obtained carbide product consists of conglomerates of nanofibers of  $\alpha\text{-WC}$  and nanosized carbon phases.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шаповал В.И., Мальшев В.В., Новоселова И.А., Кушхов Х.Б. // Успехи химии. -1995. -**64**, № 2. -С. 133–141.
2. Новоселова И.А., Мальшев В.В., Шаповал В.И. и др. // Теоретические основы химических технологий. -1997. -**31**, № 3. -С. 286–295.
3. Новоселова И.А., Кушхов Х.Б., Мальшев В.В., Шаповал В.И. // Там же. -2001. -**35**, № 2. -С. 175–187.
4. Новоселова И.А. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Киев, 1988.
5. Новоселова И.А., Мальшев В.В., Финадорин А.Е., Шаповал В.И. // Журн. неорганической химии. -1995. -**40**, № 9. -С. 1438–1443.