Металлофиз. новейшие технол. / Metallofiz. Noveishie Tekhnol.
2014, т. 36, № 4, сс. 491–508
Оттиски доступны непосредственно от издателя
Фотокопирование разрешено только
в соответствии с лицензией

© 2014 ИМФ (Институт металлофизики
им. Г. В. Курдюмова НАН Украины)

Напечатано в Украине.

PACS numbers: 33.20.Fb, 61.05.cp, 61.20.Qg, 68.37.-d, 81.05.Je, 82.45.Hk

Электрохимический синтез композиционных материалов на основе наноразмерных порошков карбидов вольфрама из солевых расплавов

И. А. Новосёлова, Е. П. Наконешная, Н. А. Карпушин[*],
В. Н. Быков[**], Г. И. Довбешко[**], А. Д. Рындер[**]

Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины,
просп. Палладина, 32/34,
03680 Киев, Украина
[*]*Специальное конструкторско-технологическое бюро с экспериментальным производством при ИОНХ НАН Украины,*
бульв. Акад. Вернадского, 38[a],
03680 Киев, Украина
[**]*Институт физики НАН Украины,*
просп. Науки, 46,
03028 Киев, Украина

Методом циклической вольтамперометрии исследованы особенности парциального и совместного электровыделения вольфрама и углерода на платиновом и стеклоуглеродном катодах в хлоридно-оксидном расплаве NaCl–KCl–Na_2WO_4–$NaPO_3$–CO_2. Определены области потенциалов, плотностей тока и соотношения компонентов ванны для высокотемпературного электрохимического синтеза композиционных порошковых смесей на основе карбидов вольфрама WC и W_2C с углеродными наноматериалами (УНМ) и однофазных порошков моно- и полукарбидов вольфрама. Изучены составы и физико-химические свойства, структурные и морфологические особенности карбидных продуктов методами химического, БЭТ- и РФ-анализов, СЭМ, ПЭМ, КРС-, РФ- и Оже-спектроскопии. Исследования показали, что электролитическим методом можно получать композиционные смеси карбидов вольфрама WC и W_2C с УНМ разного состава, нановолокна и наностержни гексагонального α-WC (диаметр 25–200 нм, длина до 10 мкм) с удельной поверхностью до 40 $м^2$/г. Они могут быть использованы как электродный материал для разных задач электрокатализа.

Методом циклічної вольтамперометрії досліджено особливості парціального та сукупного електровиділення вольфраму і вуглецю на платиновому та скловуглецевому катодах у хлоридно-оксидному розтопі NaCl–KCl–Na_2WO_4–$NaPO_3$–CO_2. Визначено області потенціалів, густини струму і

співвідношення компонентів ванни для високотемпературного електрохімічного синтезу композиційних порошкових сумішей на основі карбідів вольфраму WC і W_2C з вуглецевими наноматеріалами (ВНМ), однофазних порошків моно- і напівкарбідів вольфраму. Вивчено склад та фізико-хімічні властивості, структурні і морфологічні особливості карбідних продуктів методами хімічного, БЕТ- та РФ-аналізів, СЕМ, ПЕМ, КРС-, РФ- та Оже-спектроскопії. Дослідження показали, що електролітичним методом можливо одержувати композиційні суміші нанорозмірних порошків карбідів вольфраму WC і W_2C з ВНМ різного складу, нановолокна та нанострижні гексагонального α-WC (діаметр 25–200 нм, довжина до 10 мкм) з питомою поверхнею до 40 $м^2$/г. Вони можуть бути використані як електродний матеріал для різних задач електрокаталізу.

The features of the partial and joint electrodeposition of tungsten and carbon are studied at the platinum and glassy-carbon cathodes in NaCl–KCl–Na_2WO_4–$NaPO_3$–CO_2 chloride–oxide melt by the method of cyclic voltammetry. The fields of potentials, current densities and ratio of bath components are determined for the high-temperature electrochemical synthesis of composite powder mixtures on the base of tungsten carbides (WC and W_2C) with carbon nanomaterials (CNM), and single-phase powders of WC and W_2C. Physical and chemical properties, structural and morphological features of carbide products are studied by the methods of chemical analysis, XRD, SEM, TEM, BET, and Raman spectroscopy. Investigations show that it is possible to produce by the electrolytic method the composition mixtures of nanosize powders of tungsten carbides (WC and W_2C) with CNM of different composition, of hexagonal α-WC nanofibres and nanorods (of 25–200 nm in diameter and about 10 μm in length) with the specific surface of about 40 m^2/g, which can be used as electrode materials for the different purposes of electrocatalysis.

Ключевые слова: наноразмерные порошки, углеродные наноматериалы, карбид вольфрама, солевые расплавы, электрохимический синтез.

(Получено 21 ноября 2013 г.; окончат. вариант — 28 ноября 2013 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Карбиды *d*-металлов IV–VI групп используют в современной технике при производстве конструкционных и инструментальных материалов, способных работать при высокой температуре и больших нагрузках в агрессивных средах. Среди них карбиды вольфрама WC и W_2C, отличающиеся высокой твёрдостью и термической стабильностью механических свойств, нашли наибольшее применение в производстве износостойких твердых сплавов. Они составляют основную часть всех инструментальных материалов. Дальнейшее повышение характеристик твердых сплавов на основе WC, полученных традиционными методами, уже исчерпано. Поэтому актуальным направлением улучшения эксплуатационных характеристик

этих материалов является уменьшение размера зерен карбидов в сплаве до нанометрового. Известно, что карбиды вольфрама проявляют каталитическую активность во многих химических и электрохимических реакциях. Они обладают высокой электронной проводимостью и коррозионной устойчивостью, что позволяет использовать их как самостоятельные катализаторы взамен платины и рутения, так и в качестве носителей платины в катализаторах для топливных элементов. На сегодняшний день существует много современных методов получения нанопорошков карбидов вольфрама. Прежде всего, это газофазовый синтез, плазмохимический синтез, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, синтез в расплавах, механосинтез, детонационный синтез, метод электровзрыва металлического проводника, электрохимический синтез в солевых расплавах.

Среди указанных способов большие перспективы имеет высокотемпературный электрохимический синтез (ВЭС) в солевых расплавах. Это связано с существенными недостатками других методов. Они в основном многостадийны, энергозатратны, требуют дорогих прекурсоров и использования сложного оборудования, длительных и сложных стадий очистки конечного продукта от среды синтеза. Методом ВЭС в одну стадию при относительно невысоких температурах (~700–750°C) и дешевых исходных реагентах можно получать как однофазные карбиды вольфрама, так и композиционные смеси карбидов с углеродом и другими металлами в виде покрытий и ультрадисперсных порошков. Теория метода ВЭС и его практическая реализация для синтеза карбидов вольфрама была подробно разработана в работах [1–3] под руководством чл.-корр. НАН Украины, проф. В. И. Шаповала в 80–90-ые годы 20 века в ИОНХ НАН Украины. Однако в указанных работах не было уделено достаточного внимания исследованиям физико-химических характеристик карбидов. Карбиды вольфрама в нанокристаллическом состоянии до настоящего времени изучены недостаточно полно. Поэтому синтез и систематическое изучение влияния нанокристаллического состояния на его строение и свойства является актуальной задачей электрохимического материаловедения и физики твердого тела.

Цель настоящей работы заключалась в электролитическом получении в хлоридно-оксидных расплавах под избыточным давлением углекислого газа композиционных материалов на основе наноразмерных порошков карбидов вольфрама, определении их химического, фазового состава, изучении морфологических и структурных особенностей и установление корреляции между условиями электролитического синтеза и свойствами получаемых продуктов.

Анализ литературных данных [4–8] по ВЭС карбидов вольфрама показал, что ультрадисперсные порошки можно получить из различных по составу электролитических ванн (табл. 1).

Наиболее приемлемой системой для получения чистого и деше-

ТАБЛИЦА 1. Системы и условия для получения карбидов вольфрама методом ВЭС.

№	Состав фонового электролита	Источник вольфрама	Источник углерода	Параметры электролиза			Катодный продукт	Ссылка, год
				T, °C	i_k, I, $U_{ван}$, $E_{кат}$	η		
1	$LiF–NaBO_3$	WO_3	Na_2CO_3	750–850	$I = 20$ A $U_{ван} = 3$	–	$WC + W_2C$	[4], 1948
2	$NaF–KF–NaOH–B_2O_3$ ($Na_2B_2O_4$, $Na_2B_4O_7$)	Na_2WO_4	Растворим. графит. анод	1000	$i_k = 0,1–1,5$	–	WC	[5], 1971
3	NaF–KF, NaF–LiF, KF–LiF, F|Li, Na, K	Na_2WO_4	K_2CO_3	850	$i_k = 0,25$ $U_{ван} = 1,5$	–	WC	[6], 1984
4	$NaCl–KCl–MgCl_2$	Na_2WO_4	CO_2	750	$U_{ван} = 2,4$ $E_{кат} = 1,4$	–	WC Катод — СУ	[7], 1986
5	$NaCl–KCl–NaPO_3$	Na_2WO_4	CO_2	750	$i_k = 0,1–0,2$ $U_{ван} = 2,5$ $E_{кат} = 1,5$	$V = 0,4$	WC Катод — СУ $S_{уд} = 10–25$	[7], 1986
6	NaCl–KCl–NaF	$Na_3WO_3F_3$	CO_2	750	$U_{ван} = 1,9$ $E_{кат} = 1,1$	–	WC Катод — СУ	[7], 1986
7	Na_2WO_4	Li_2WO_4	Li_2CO_3	800–900	$i_k = 0,5–1,8$	93–97	WC Катод — Ni $a = 0,73–1,15$ $S_{уд} = 30$	[8], 1992
8	Na_2WO_4	Li_2WO_4	Li_2CO_3	700–750	$i_k = 0,5–1,8$	–	W_2C Катод — Ni	[8], 1992
9	Na_2WO_4	Li_2WO_4	Li_2CO_3	900	$i_k = 2,5–7,5$	85–90	WC Катод — Ni $S_{уд} = 20–42$	[9], 2008

вого WC для электрокатализа является электролитическая ванна № 5 на основе эквимольной смеси NaCl–KCl с добавлением вольфрамата и метафосфата натрия. Источником углерода является углекислый газ, вводимый в систему под избыточным давлением. Создание избыточного давления необходимо для увеличения растворимости CO_2 в хлоридном расплаве.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электрохимические исследования выполняли в стальном автоклавного типа реакторе, позволяющем работать при температуре до 900°C и избыточном давлении газа до 20 атм. Подробная схема реактора приведена в работе [3]. Реактор помещался в вертикальную печь СШОЛ-1.1.6 с регулировкой температуры с помощью электронного потенциометра КВП 1503, датчиком температуры являлась платина–платинородиевая термопара. Погрешность поддержания температуры

расплава составляла ±5°C. Электрохимическим методом исследования служила вольтамперометрия с единичной и циклической развёртками потенциала. Вольтамперограммы получали с помощью импульсного потенциостата ПИ-50-1 в диапазоне скоростей поляризации от 0,05 до 10 В/с. Анодом и одновременно контейнером для расплава служили платиновый или стеклоуглеродный (СУ) тигли. В качестве рабочего электрода использовали полностью погруженные, полупогруженные игольчатые (диаметр стержней 0,5–1 мм, площадь электродов ≅0,2 см^2) и пластинчатые электроды из платины и СУ. Токоподводами к электродам являлись платиновые проволоки диаметром 1 мм. В качестве электрода сравнения применялась платиновая проволока (диаметр 1 мм), которая в хлоридном расплаве при доступе воздуха ведет себя, как платино-кислородный электрод, а в атмосфере CO_2 — как платино-карбонатный [3]. Электролиз в потенцио- и гальваностатических режимах выполняли в том же реакторе. Катодом и анодом служили полупогруженные стеклоуглеродные пластины с площадью 10 см^2. Температура выполнения исследований — 700–750°C.

В выполненных исследованиях использовались реактивы NaCl, KCl, Na_2WO_4, $NaPO_3$ квалификации «х.ч.», которые перед применением подвергались осушке на воздухе при температуре 150°C в течение 3 часов. Фоновым электролитом являлась эквимольная смесь хлоридов натрия и калия ($T_{пл.}$ = 690°C). Углекислый газ использовался из баллона (квалификации «х.ч.») с последующей сушкой в промежуточной емкости (объем 2 л) с помощью силикагеля.

Продукты электролиза исследовались методами химического анализа [4–5], РФС (рентгенофлуоресцентная спектроскопия, анализатор элементного состава «Expert 3L»), РФА (рентгенофазового анализа, дифрактометр DRON-UM1 на CuK_α- и FeK_α-излучении), СЭМ (растровый электронный микроскоп JSM-35), ПЭМ (просвечивающий электронный микроскоп ПРЕМ-100), КРС- (комбинационное рассеяние света — Renishaw inVia Raman Microscope) и Оже- (Оже-микрозонд Джамп-10С) спектроскопиями, методом БЭТ (анализатор сорбции газов Quantchrome Nova-2200 StationA).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Вольтамперные исследования парциального и совместного восстановления вольфрамата натрия и диоксида углерода в хлоридном расплаве

На рисунках 1 и 2 приведены вольтамперограммы, полученные на платиновом игольчатом и СУ пластинчатом электродах в хлоридном расплаве эквимольной смеси NaCl–KCl, который содержал вольфрамат и метафосфат натрия. Вольфрамат анионы $[WO_4]^{2-}$ на фоне хлоридного расплава не проявляют электрохимическую ак-

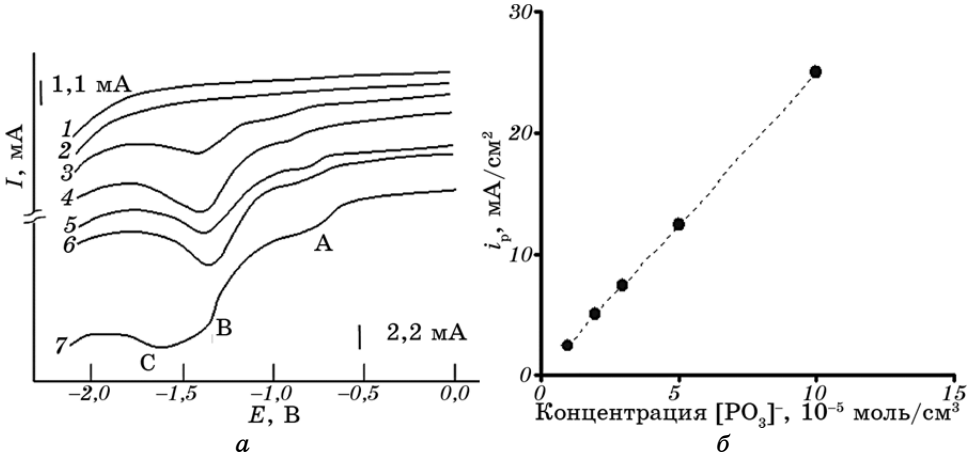

Рис. 1. Вольтамперограммы расплава NaCl–KCl (*1*) на Pt-электроде, содержащие $5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³ Na_2WO_4 (*2*) при последовательном добавлении $NaPO_3$, $\times 10^{-5}$ моль/см³: *3* — 1,0, *4* — 3,0, *5* — 5,0, *6* — 10,0, *7* — 50,0 (*а*); зависимость тока пика волны B от концентрации $[PO_3]^-$ в расплаве (*б*). Скорость поляризации 0,1 В/с, температура 750°C.

тивность (рис. 1, кривая *2*). Электролиз в потенциостатическом режиме при потенциале −1,8 В дал порошок вольфрамовых бронз (оксиды переменного состава общей формулы Na_xWO_3 ($0{,}3 < x < 0{,}9$)). При введении метафосфата натрия в вольфрамат-хлоридные расплавы на вольтамперограммах регистрируются две волны: первая волна (A) — при потенциале −0,75 В; вторая волна (B) — при потенциале −1,35 В относительно платино-кислородного электрода сравнения (рис. 1, *а*, кривые *3–6*). Возрастание концентрации $[PO_3]^-$ в пределах соотношения $0{,}01 \le [PO_3]^-/[WO_4]^{2-} \le 0{,}20$ приводит к росту тока второй волны, потенциалы и токи первой волны не меняются. Зависимость тока волны (B) от концентрации $NaPO_3$ имеет линейный характер (рис. 1, *б*). Продуктом электролиза при потенциале волны (B) является порошок металлического вольфрама. При превышении соотношения компонентов $[PO_3]^-/[WO_4]^{2-} \ge 0{,}20$ наблюдается рост тока волны (A), растягивание волны (B) по оси потенциалов и ее раздвоение (рис. 1, *а*, кривая *7*). Продуктом электролиза при указанных концентрациях метафосфата натрия является порошковая смесь вольфрама и его фосфида.

Процессы, лежащие в основе наблюдаемого изменения характера вольтамперограмм, можно объяснить на основании представлений о существовании сопряженных кислотно-основных равновесий в расплавах, которые были заложены проф. В. И. Шаповалом [12]. В хлоридно-вольфраматном расплаве существуют равновесия кислотно-основного типа (1) и (2), которые в отсутствии кислотных до-

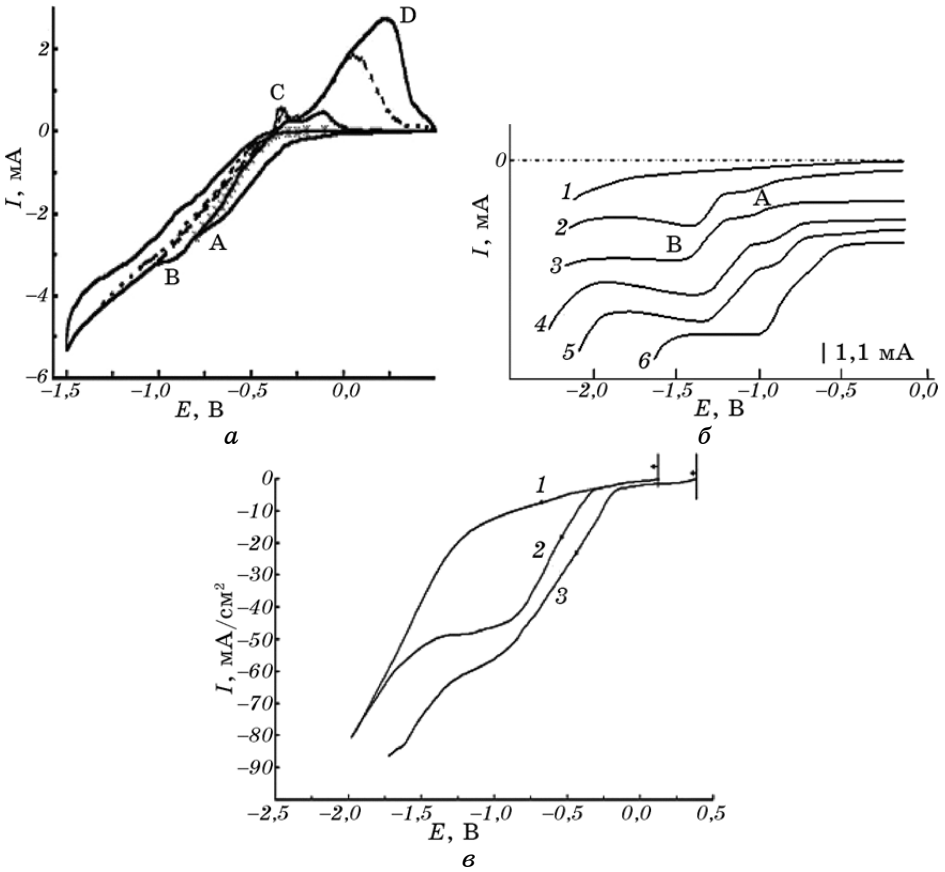

Рис. 2. Вольтамперограммы расплава NaCl–KCl (*1*): (*а*) — на Pt электроде при давлении CO_2 15 атм. при разных потенциалах возврата; (*б*) — на Pt электроде при содержании $5{\cdot}10^{-4}$ моль/см^3 $Na_2WO_4 + 5{\cdot}10^{-5}$ моль/см^3 $NaPO_3$ (*2*) и разных давлениях CO_2 в ячейке, атм.: *3* — 5, *4* — 10, *5* — 12,5, *6* — 15; (*в*) — на СУ электроде при содержании 5% мол. $Na_2WO_4 + 3$% мол. $NaPO_3$ (*2*) и под давлением CO_2 12 атм. (*3*).

бавок смещены влево:

$$[WO_4]^{2-} = WO_3 + O^{2-}, \quad (1)$$

$$2[WO_4]^{2-} = [W_2O_7]^{2-} + O^{2-}. \quad (2)$$

Введенный в расплав $[PO_3]^-$ анион (частица кислотного типа) связывает оксид иона с образованием более жесткой кислоты — ортофосфат аниона $[PO_4]^{3-}$:

$$[PO_3]^- + O^{2-} = [PO_4]^{3-}. \quad (3)$$

Суммарные реакции (1) и (2) с (3) можно представить в виде:

$$[WO_4]^{2-} + [PO_3]^- = WO_3 + [PO_4]^{3-}, \quad (4)$$

$$2[WO_4]^{2-} + [PO_3]^- = [W_2O_7]^{2-} + [PO_4]^{3-}. \quad (5)$$

Оксид вольфрама WO_3 нестабилен в хлоридном расплаве, взаимодействует с ним с образованием оксихлоридов вольфрама:

$$[WO_4]^{2-} + [PO_3]^- + 2Cl^- = WO_2Cl_2 + [PO_4]^{3-} + O^{2-}. \quad (6)$$

Представленные уравнениями (1)–(6) равновесия были смоделированы, и результаты вольтамперометрических исследований этих процессов приведены в работе [13]. Полученную картину на I–E-кривых на рис. 1, *а* можно объяснить следующим образом. Волна А обусловлена частичным восстановлением образующихся, согласно реакции (6), оксихлоридов вольфрама:

$$WO_2Cl_2 + 2e^- \rightarrow WOCl_2 + O^{2-}. \quad (7)$$

Волна (В) связана с разрядом образующихся по реакции (5) димерных ионных форм вольфрама $[W_2O_7]^{2-}$:

$$[W_2O_7]^{2-} + 6e^- \rightarrow W + [WO_4]^{2-} + 3O^{2-}. \quad (8)$$

Волна (С) (рис. 1, кривая *7*) отражает процесс восстановления метафосфат аниона на выделившемся на катоде вольфраме и образование фосфида вольфрама:

$$[PO_3]^- + 5e^- + W \rightarrow WP + 3O^{2-}. \quad (9)$$

На рисунке 2, *а* приведена циклическая вольтамперограмма парциального электровосстановления CO_2 в хлоридном расплаве на платиновом электроде при избыточном давлении 15 атм. При скоростях поляризации электрода $V \leq 0{,}1$ В/с наблюдаются две волны: первая (А) при потенциалах –(0,3–0,5) В; вторая (В) — при потенциалах –(0,75–1,00) В относительно платино-кислородного электрода сравнения. Особенности и механизм данного процесса описаны в работе [14]. Следует отметить, что продуктами электролиза данной системы при потенциале второй волны (В) является смесь наноразмерных углеродных фаз (нанотрубок, нановолокон, графита, аморфного углерода). Предложен трёхстадийный механизм ECE (electrochemical–chemical–electrochemical), объясняющий катодное восстановление растворенного в хлоридном расплаве CO_2. Его можно представить уравнениями (10)–(12).

Первая стадия — необратимый разряд CO_2 с образованием анион-

радикала $[CO_2]^{2-}$:

$$\text{волна A: } CO_2 + 2e^- \rightarrow [CO_2]^{2-}. \quad (10)$$

Затем следует химическая стадия — разложения радикала $[CO_2]^{2-}$ с образованием монооксида углерода:

$$[CO_2]^{2-} \leftrightarrow CO + O^{2-}. \quad (11)$$

Выделение твердофазного углерода происходит по реакции:

$$\text{волна B: } CO + 2e^- \rightarrow C + O^{2-}. \quad (12)$$

Избыточное давление углекислоты в системе необходимо для увеличения скорости, для связывания освобождающегося в прикатодном слое оксид-аниона O^{2-} и подавления процесса автоингибирования катодной реакции: $CO_2 + O^{2-} = CO_3^{2-}$.

Суммарную катодную реакцию можно представить в виде:

$$3CO_2 + 4e^- \rightarrow C + 2CO_3^{2-}. \quad (13)$$

Из представленных результатов следует, что потенциал выделения углерода на 0,3 В положительнее потенциала выделения вольфрама из хлоридно-вольфраматно-метафосфатного расплава. Результаты вольтамперометрического исследования совместного электровыделения углерода и вольфрама приведены на рис. 2, *б*, *в*. При создании избыточного давления углекислоты $P_{CO_2} \leq 3–5$ атм. в реакторе условие совместного электровосстановления CO_2 и $[W_2O_7]^{2-}$ не достигается, и вольфрам восстанавливается на уже осевшем на катоде углероде (рис. 2, *б*, кривые *3–5*). При увеличении давления CO_2 происходит смещение волны восстановления $[W_2O_7]^{2-}$ в положительную область потенциалов, и при давлении 13 атм. волны сливаются в одну, растянутую по оси потенциалов (рис. 2, *б*, кривая *6*). Сближение волн связано с деполяризацией вольфрама на углероде в результате образования химического соединения карбида вольфрама. На рисунке 2, *в* приведены вольтамперограммы совместного восстановления дивольфрамат-аниона и CO_2 на СУ электроде, которые аналогичны полученным на платиновом катоде. Суммарную реакцию ВЭС карбида вольфрама из вольфрамат-метафосфат-хлоридных расплавов под давлением углекислого газа можно представить следующим образом:

$$2[WO_4]^{2-} + [PO_3]^- + 3CO_2 + 10e^- \rightarrow WC + [WO_4]^{2-} + \\ + [PO_4]^{3-} + 2CO_3^{2-} + 3O^{2-}. \quad (14)$$

3.2. Электролиз

Выполнены потенцио- и гальваностатические электролизы исследованных расплавов на СУ электродах при разных плотностях тока и давлениях газа в реакторе. Замечено, что указанные режимы не равноценны. Для качественного доказательства образования карбидной фазы использовался потенциостатический электролиз, поскольку именно потенциал катода определяет и контролирует природу реакции электроосаждения. В [15] отмечено, что свойства порошковых материалов, полученных электроосаждением (дисперсность, параметры кристаллической решетки, удельная поверхность) в значительной степени зависят от стабильности катодной плотности тока. Поэтому для синтеза порошков карбидов заданной дисперсности использовался гальваностатический электролиз. Электролиз проходил стабильно с небольшим понижением потенциала катода со временем. Получали две фракции продукта: (1) черное, слабо сцепленное с поверхностью электрода покрытие; (2) черный порошок, лежащий на дне застывшего плава. Каждая фракция собиралась, отмывалась и затем анализировалась отдельно. Отмывка продукта от солевой фазы выполнялась методом декантации (от 3 до 5 раз) с предварительным кипячением в дистиллированной воде до отрицательной реакции в маточном растворе на ионы Cl^-.

Определена оптимальная плотность тока для получения однофазного WC, которая лежит в интервале 0,05–0,20 А/см^2. Установлено, что в указанном диапазоне плотностей тока с ростом i_k увеличивается дисперсность и удельная поверхность продукта (с 2–5 мкм и 10 м^2/г до 0,1–0,5 мкм и 40 м^2/г соответственно). Удельная поверхность карбидов определялась методом БЭТ по азоту.

3.3. Характеристика продукта

3.3.1. Фазовый состав

Фазовый состав катодных продуктов определялся методом РФА. Установлено, что с увеличением давления CO_2 в реакторе возрастает содержание карбидных фаз в катодном продукте (табл. 2). Причем минимальное давление CO_2, при котором удается получить однофазный монокарбид вольфрама WC, зависит от соотношения концентраций $[NaPO_3]/[Na_2WO_4]$ в электролитической ванне.

На рисунке 3 приведены дифрактограммы катодных продуктов, полученных при разных соотношениях компонентов ванны. На рисунке 3, *а* приведена рентгенограмма продукта, полученного в исследуемой системе при давлении 15 атм. Первые три дифракционных пика со значениями 2θ, равными 31,7°, 35,65° и 48,4°, отвечают плоскостям WC (001), (100) и (101), согласно базе данных JCPDS

ТАБЛИЦА 2. Зависимость фазового состава катодного продукта при гальваностатическом электролизе расплава $NaCl–KCl–Na_2WO_4–NaPO_3$ от давления CO_2 в электролизере ($T = 750°C$).

Давление CO_2, атм.	0	2,5	5	7,5	10	12,5	15	18
Фазовый состав продукта	W	W + W_2C	W + W_2C	W_2C + WC + следы W	WC + W_2C	WC + следы W_2C	WC	WC + $C_{своб.}$

(Joint Committee on Powder Diffraction Standards), карточка 25-1047 и данным работы [16]. Несколько менее интенсивные пики со значениями $2\theta = 63{,}9°$, $66{,}3°$, $73{,}05°$, $75{,}5°$, $77{,}3°$ отвечают плоскостям (110), (002), (111), (200), (102). Образец был идентифицирован как однофазный гексагональный монокарбид вольфрама α-WC. Рассчитаны параметры кристаллической решетки: $a = 2{,}9081 \pm 0{,}005$ Å, $c = 2{,}8211 \pm 0{,}01$ Å (для образца 2.12; см. рис. 3–6). Средний размер областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей, рассчитанный по уравнению Селякова–Шеррера, составляет 5–10 нм.

Изменяя давление CO_2 в системе, можно получить композиционный материал, содержащий две карбидные фазы ($WC + W_2C$), четырехкомпонентный композит, состоящий из двух карбидных фаз с вольфрамом и углеродом (рис. 3, *б*). Важно отметить, что соотношение композитных фаз (вольфрама, карбидов вольфрама и углерода) в продуктах разных фракций (с катода или из объема электролита), полученных в одном электролизе, заметно отличается, если не реализуются условия получения монофазного продукта. Так во фракции с электролита в многокомпонентном продукте (рис. 3, *б*) фазы монокарбида вольфрама содержится больше, а вольфрама — меньше по сравнению с фракцией с катода. Можно сделать вывод о том, что

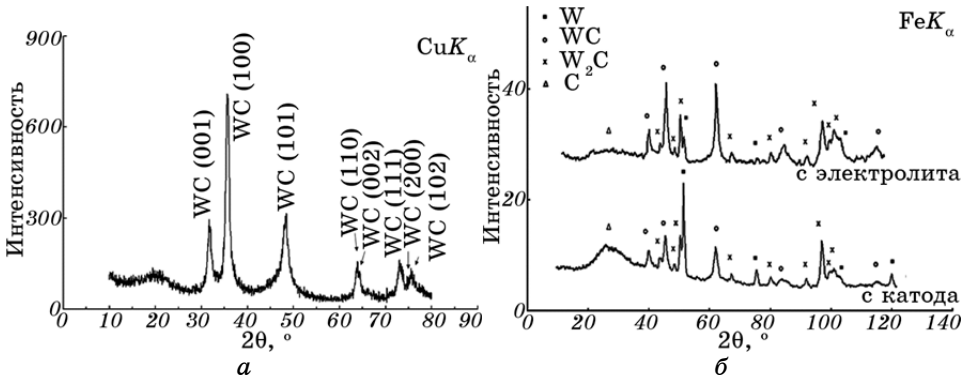

Рис. 3. Дифрактограммы катодных продуктов, полученных электролизом системы $NaCl–KCl–Na_2WO_4–NaPO_3$ при разных давлениях CO_2: (*а*) — 15 атм. (обр. 2.12), (*б*) — 7 атм.

синтез карбида протекает не только на поверхности катода, как считалось ранее во всех работах по ВЭС тугоплавких соединений, но и в объеме электролита, согласно реакциям:

$$W + 2CO = 2W_2C + CO_2, \quad (15)$$

$$W + 2CO = WC + CO_2, \quad (16)$$

$$W_2C + 2CO = 2WC + CO_2. \quad (17)$$

Таким образом, образование карбидов может происходить не только на катоде в результате взаимодействия выделившихся при близких потенциалах углерода и вольфрама (согласно реакции (14)), но и в результате взаимодействия вольфрама и полукарбида вольфрама в электролите с монооксидом углерода CO, растворенным в объеме расплава. Монооксид углерода CO образуется: во-первых, на второй стадии разряда CO_2 на катоде (согласно (11)); во-вторых, в результате взаимодействия диоксида углерода, находящегося в большом избытке в системе, с материалом анода (стеклоуглеродом), согласно реакции Будуара:

$$CO_2 + C = 2CO. \quad (18)$$

3.3.2. Элементный состав

Качественный и количественный элементный состав однофазного монокарбида вольфрама WC (по данным РФА) определяли химическим анализом, выполненным согласно методикам [4, 5], методом РФС (в атмосфере гелия в последовательном режиме) и Оже-спектроскопией. Эти результаты представлены в табл. 3.

Результаты РФС дали завышенные значения содержания вольфрама и других обнаруженных элементов в продукте из-за ограничения круга определяемых элементов прибором (с Mg по U). Обнаруженные примеси (Fe, Cr, Cu, Mn) очевидно обусловлены коррозией стального реактора во время синтеза. Теоретическое содержание

ТАБЛИЦА 3. Элементный состав электролитического карбида вольфрама.

Элемент	W	C общ.	C связ.	C своб.	Fe	Cr	S	Cu	Mn
Химический анализ, % масс.	86,9±2	9,4± ±0,5	5,2± ±0,5	4,2± ±0,2					
РФС, % масс. доля	91,551± ±0,144	–	–	–	3,832± ±0,058	2,712± ±0,073	1,617± ±0,112	0,163± ±0,033	0,125± ±0,036

элементов в стехиометрическом монокарбиде составляет для W — 93,86727% и для C — 6,13272%. Исходя из результатов выполненного химического анализа, состав синтезированного монокарбида можно представить как $WC_{0,92}$. Для получения дополнительной информации о качественном элементном составе продукта были сняты Оже-спектры, которые зафиксировали несвязанный в химическое соединение кислород. На адсорбционную природу кислорода указывает отсутствие его пика на Оже-спектрах после 20-тиминутного травления ионами аргона на глубину 200 Å.

3.3.3. Морфологические особенности электролитического карбида вольфрама

На рисунках 4 и 5 приведены микрофотографии и электронограммы свежеприготовленного (после отмывки от солевой фазы в воде и сушки до постоянной массы при 150°C) электролитического WC, полученные с помощью растровой и просвечивающей электронной микроскопии. На основании СЭМ-изображений обнаружено, что наночастицы WC объединены в конгломераты размером от 150 до 400 нм (рис. 4, *а*), которые окутаны «шубой», состоящей, по-видимому, из разупорядоченного углерода. Контур конгломератов ограничен линиями сложной формы, а изображение напоминает творожистую массу, состоящую из отдельных наноразмерных кристаллов α-WC. Такой вид обычно имеют частицы, размер которых меньше разрешающей способности микроскопа. Среди крупных конгломератов встречаются отдельные нановолокна, наностержни и «пряди из волокон» (рис. 4, *в*). Установлены 4 типа частиц — творожистые, слабосцепленные конгломераты (300–500 нм), слоистые частицы (100–300 нм) (рис. 4, *г*), отдельные нановолокна и наностержни (диаметр — 25–200 нм, длина — 5,5 мкм).

На рисунке 5, *а* приведен общий вид распределения конгломератов частиц WC на углеродной плёночной подложке, полученный в ПЭМ. Внизу приведена картина электронной дифракции этого участка образца, которая свидетельствует о том, что он состоит из

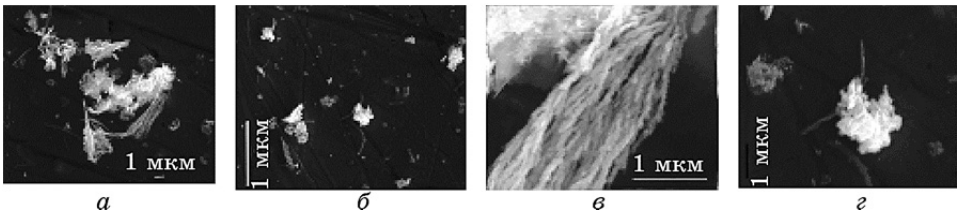

Рис. 4. СЭМ-изображения электролитического карбида вольфрама WC (обр. 2.12).

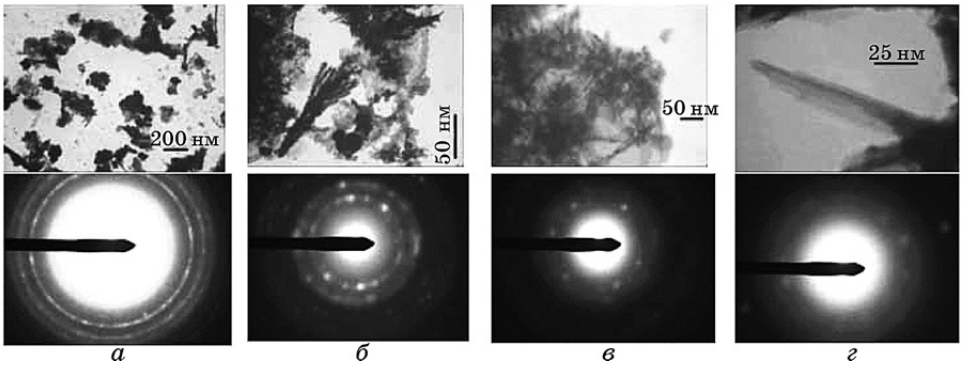

Рис. 5. ПЭМ-изображения и электронограммы электролитического карбида вольфрама WC (обр. 2.12).

малых частиц гексагональной фазы, что подтверждают результаты рентгеновской дифракции. На рисунке 5, *б–г* показаны отдельные фрагменты конгломератов частиц WC с большим разрешением. Образование «нитевидных» пучков, обнаруженных методом СЭМ, подтверждается ПЭМ-изображениями рис. 5, *в*. На рисунке 5, *г* приведено изображение отдельного игольчатого нанокристалла. Четыре наиболее ярких рефлекса на картине микродифракции с этого участка указывают на то, что нанокристалл состоит из одного блока. Следует подчеркнуть, что все конгломераты и отдельные кристаллы покрыты плёнкой слабоупорядоченного углерода, что подтверждается данными КРС спектроскопических исследований этих образцов. Образование углеродной «шубы» на поверхности электролитического карбида вольфрама можно объяснить следующим образом. Как уже отмечалось выше, синтез протекает в расплавленной солевой среде, насыщенной монооксидом углерода CO. При температуре синтеза 700–750°C равновесие реакции Будуара (18) смещено вправо. Однако после завершения электролиза и при разборке установки (понижении температуры системы) возможен процесс диспропорционирования CO и осаждение выделившегося углерода на карбидной фазе.

3.3.4. Структурные особенности электролитических композитных материалов на основе наноразмерных порошков WC и углерода

Результаты химического, рентгенофазового анализов, а также СЭМ и ПЭМ (с использованием дифракции электронов) исследований фазового состава и морфологии продукта однозначно указали на присутствие в электролитическом продукте свободного углерода, по-видимому, со слабоупорядоченной структурой (на это особенно

указывают рамановские спектры).

Для выяснения структурных особенностей углерода был применен метод спектроскопии комбинационного рассеяния света. КРС-спектры возбуждались линиями гелий-неонового лазера 633 нм. Известно [17], что чистый карбид вольфрама не проявляет раман-сигнала из-за жесткой структуры кристаллической решетки. На рисунке 6 приведены КРС-спектры, снятые для продукта одного синтеза (фракции с электролита, с разных участков образца). По-видимому, спектр *1* является откликом от незагрязненных примесями кристаллов гексагонального карбида вольфрама, поскольку на нем отсутствуют какие-либо пики. Для спектров *2*, *3*, *5* наблюдаются широкие линии с центрами при частотах 699 и 805 см$^{-1}$, которые вызваны колебаниями растяжения связей в оксиде вольфрама. Другие широкие пики при 252 и 325 см$^{-1}$ появляются за счет колебательных мод связей O–W–O. Узкий пик при 127 см$^{-1}$ и широкий при 967 см$^{-1}$ относятся к колебательным модам связей Cu–O и Cr–O, примесям, обнаруженным методом РФС. На всех указанных спектрах, а также спектре *4*, регистрируются две широкие линии с центрами при 1326 и 1580 см$^{-1}$, и два небольших широких пика при 2604 и 2867 см$^{-1}$. Первые две линии известны как D- и G-пики разупорядоченного углерода. Однако наличие двух последних пиков говорит о том, что фаза углерода имеет определенную упорядоченность структуры графита, поскольку они являются откликами гра-

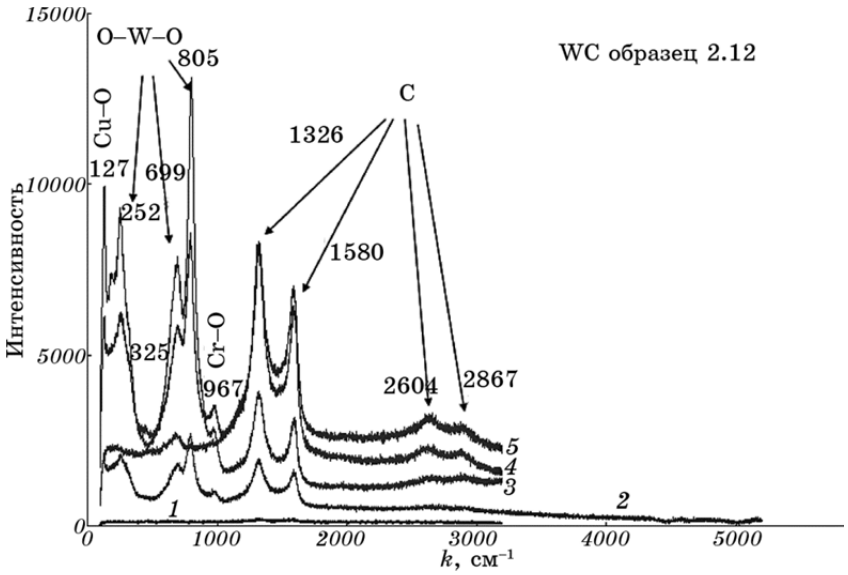

Рис. 6. КРС-спектры электролитического карбида вольфрама WC (обр. 2.12).

фита вторых порядков.

Выполненные исследования показали, что свежеприготовленный (без отжига) электролитический продукт, идентифицированный методом РФА, как однофазный гексагональный карбид вольфрама, представляет собой композиционную смесь, состоящую из поликристаллов α-WC разной морфологии, которые имеют на поверхности адсорбированный кислород, связанный с вольфрамом. Обнаружены также оксиды металлов-примесей, попадающие в продукт за счет окисления стенок реактора. Почти все поликристаллы покрыты «шубой» из углерода, имеющего структуру разупорядоченного графита.

4. ВЫВОДЫ

1. На основании электрохимических исследований парциального и совместного электровыделения углерода и вольфрама из расплава $NaCl–KCl–Na_2WO_4–NaPO_3–CO_2$ выбран состав электролитической ванны, определены условия и параметры электролиза (плотность тока, напряжение на ванне, температура, соотношение компонентов ванны) и получен однофазный наноразмерный порошок гексагонального WC со средними размерами частиц 5–10 нм.
2. Методами химического, рентгенофазового, рентгенофлуоресцентного анализов, Оже-спектроскопией и БЭТ установлено, что в зависимости от условий и параметров электролиза возможно получение однофазных порошков WC и W_2C, а также композиционных смесей на их основе (с вольфрамом и углеродом) с удельной поверхностью 25–40 $м^2/г$.
3. Установлено, что ВЭС карбидов происходит не только на поверхности катода, но и в объеме электролита.
4. Методами СЭМ, ПЭМ и КРС-спектроскопии установлены четыре типа частиц электролитического WC: (1) творожистые, слабосцепленные конгломераты (300–500 нм), (2) слоистые частицы (100–300 нм), (3) отдельные нановолокна и (4) наностержни (диаметр — 25–200 нм, длина — 5,5 мкм). Свежеприготовленные (без отжига) электролитические продукты находятся в «шубе» из слабоупорядоченного углерода.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Шаповал, В. В. Малышев, И. А. Новоселова, Х. Б. Кушхов, *Успехи химии*, **64**, № 2: 133 (1995).
2. И. А. Новоселова, В. В. Малышев, В. И. Шаповал, Х. Б. Кушхов, С. В. Девяткин, *Теоретические основы химических технологий*, **31**, № 3: 286 (1997).
3. I. A. Novoselova, S. V. Volkov, N. F. Oliinyk, and V. I. Shapoval, *J. Mining and Metallurgy B*, **39**, Nos. 1–2: 281 (2003).

4. I. L. Andrieux and G. Weiss, *Bull. Soc. Chim. France*, **15**, No. 5: 598 (1948).
5. J. Gomes and D. Barker, *Method of Electrolytic Preparation of Tungsten Carbide*, Patent USA No. 3589987 (JC3 B01 k1/00) (Published June 29, 1971).
6. K. H. Stern, *Electrodeposition of Refractory Metal Carbides*, Patent USA No. 4430170 (MKU4 C25 D 3/66) (Published February 07, 1984).
7. И. А. Новоселова, *Высокотемпературный электрохимический синтез карбидов молибдена и вольфрама под избыточным давлением углекислого газа* (Автореферат дис. … канд. хим. наук) (Киев: Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины: 1988).
8. А. А. Тищенко, *Высокотемпературный электрохимический синтез тугоплавких соединений на основе вольфрама с углеродом и бором* (Автореферат дис. … канд. хим. наук) (Киев: Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины: 1992).
9. Х. Б. Кушхов, М. Н. Адамокова, В. А. Квашин, *Способ получения нанодисперсного порошка карбида вольфрама*, Патент России C25C5/04 B82И3/00 C01B31/34 (Опубликован 21 июля 2008).
10. *Вольфрам. Методы анализа*, ГОСТ 14339.082, ГОСТ 14339.5-082.
11. В. П. Самойлов, *Методы анализа тугоплавких соединений* (Москва: Наука: 1974).
12. В. И. Шаповал, *Кинетика электродных процессов с сопряженными кислотно-основными реакциями в расплавленных солях* (Автореферат дис. … д-ра хим. наук) (Киев: Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины: 1975).
13. И. А. Новоселова, В. В. Малышев, А. Е. Финадорин, В. И. Шаповал, *Журнал неорганической химии*, **40**, № 9: 1438 (1995).
14. И. А. Новоселова, Н. Ф. Олийнык, С. В. Волков, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнологіі*, **3**, № 3: 465 (2005).
15. А. Н. Барабошкин, *Электрокристаллизация металлов в расплавленных солях* (Москва: Наука: 1976).
16. K. D. Litasov, A. Shatskiy, Y. Fei, A. Suzuki, E. Ohtani, and K. Funakoshi, *J. Appl. Phys.*, **108**, No. 5: 053513 (2010).
17. A. Kromka, J. Janik, A. Satka, and J. Pavlov, *Acta Physica Slovaca*, **51**, No. 6: 359 (2001).

REFERENCES

1. V. I. Shapoval, V. V. Malyshev, I. A. Novoselova, and Kh. B. Kushkhov, *Russ. Chem. Rev.*, **64**, No. 2: 125 (1995) (in Russian).
2. I. A. Novoselova, V. V. Malyshev, V. I. Shapoval, Kh. B. Kushkov, and S. V. Devyatkin, *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, **31**, No. 3: 286 (1997) (in Russian).
3. I. A. Novoselova, S. V. Volkov, N. F. Oliinyk, and V. I. Shapoval, *J. Mining and Metallurgy B*, **39**, No. 1–2: 281 (2003).
4. I. L. Andrieux and G. Weiss, *Bull. Soc. Chim. France*, **15**, No. 5: 598 (1948).
5. J. Gomes and D. Barker, *Method of Electrolytic Preparation of Tungsten Carbide*, Patent USA No. 3589987 (JC3 B01 k1/00) (Published June 29, 1971).
6. K. H. Stern, *Electrodeposition of Refractory Metal Carbides*, Patent USA No. 4430170 (MKU4 C25 D 3/66) (Published February 07, 1984).
7. I. A. Novoselova, *Vysokotemperaturnyy Elektrokhimicheskiy Sintez Karbidov*

Molibdena i Wol'frama pod Izbytochnym Davleniem Uglekislogo Gaza (High Temperature Electrochemical Synthesis of Molybdenum and Tungsten Carbides under Excessive Carbon Dioxide Pressure) (Thesis of Disser. for Candidate Chem. Sci.) (Kiev: V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry, N.A.S.U.: 1988) (in Russian).

8. A. A. Tishchenko, *Vysokotemperaturnyy Elektrokhimicheskiy Sintez Tugoplavkikh Soedineniy na Osnove Vol'frama s Uglerodom i Borom (High Temperature Electrochemical Synthesis of the Refractory Compounds Based on Tungsten with Carbon and Boron)*, (Thesis of Disser. for Candidate Chem. Sci.) (Kyiv: V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry N.A.S.U.: 1992) (in Russian).
9. Kh. B. Kushkhov, M. N. Adamokova, and V. A. Kvashin, *Sposob Polucheniya Nanodispersnogo Poroshka Karbida Vol'frama (Method of Production of Nanodisperse Powders of Tungsten Carbide)*, Patent Russia C25C5/04 B82И3/00 C01B31/34 (Published July 21, 2008) (in Russian).
10. *Vol'fram. Metody Analiza (Tungsten. Methods of Analysis)*, GOST USSR 14339.082, GOST USSR 14339.5-082 (in Russian).
11. V. P. Samoylov, *Metody Analiza Tugoplavkikh Soedineniy (Methods of Analysis of Refractory Compounds)* (Moscow: Nauka: 1974) (in Russian).
12. V. I. Shapoval, *Kinetika Elektrodnykh Protsessov s Sopryazhennymi Kislotno-osnovnymi Reaktsiyami v Rasplavlennykh Solyakh (Kinetics of Electrode Processes with Conjugate Reactions of Acid-Alkaline Type in Molten Salts)* (Thesis of Disser. for Doctor of Chemical Sciences) (Kyiv: V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry, N.A.S.U.: 1975) (in Russian).
13. I. A. Novoselova, V. V. Malyshev, A. E. Finadorin, and V. I. Shapoval, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **40**, No. 9: 1438 (1995) (in Russian).
14. I. A. Novoselova, N. F. Oliynyk, and S. V. Volkov, *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*, **3**, No. 3: 465 (2005) (in Russian).
15. A. N. Baraboshkin, *Elektrokristallizatsiya Metallov v Rasplavlennykh Solyakh* (*Electrocrystallization of Metals in Molten Salts)* (Moscow: Nauka: 1976) (in Russian).
16. K. D. Litasov, A. Shatskiy, Y. Fei, A. Suzuki, E. Ohtani, and K. Funakoshi, *J. Appl. Phys.*, **108**, No. 5: 053513 (2010).
17. A. Kromka, J. Janik, A. Satka, and J. Pavlov, *Acta Physica Slovaca*, **51**, No. 6: 359 (2001).