

КАТАЛІЗАТОРИ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОГО ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ НА ОСНОВІ СПОЛУК ВОЛЬФРАМУ ТА ВУГЛЕЦЮ

С. В. Кулешов*, І. А. Новоселова, О. В. Медвежинська

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна

*e-mail: sergiykuleshov@gmail.com

Наведено результати оцінки електрокаталітичної активності низки високодисперсних матеріалів на основі вольфраму та вуглецю різного складу (WC/C, $W_2C/WC/C$ тощо), одержаних методом високотемпературного електрохімічного синтезу з розплавлених електролітичних сумішей, при електролітичному виділенні водню з розчинів сірчаної кислоти. Методами РФА, СЕМ, КР-спектроскопії та ДТА визначено їхній склад, особливості структури, морфології та розміри окремих кристалітів. Синтезовані зразки сполук містять невелику кількість вуглецю (до 3 мас.%), мають розмір кристалітів порядку 20–30 нм, мезопористу структуру, характеризуються великою кількістю структурних дефектів та сприяють зменшенню перенапруги виділення водню з розчинів сірчаної кислоти. Із низки синтезованих та досліджених матеріалів найкращу електрокаталітичну активність для реакції виділення водню в 1N розчині H_2SO_4 має композит WC/C, одержаний із системи $Na,K|Cl-Na_2W_2O_7-CO_2$ (коефіцієнт Тафеля b – -75 мВ; перенапруга при густині струму 10 мА/см² – -0,2 В).

Ключові слова: сполуки на основі вуглецю та вольфраму, високотемпературний електрохімічний синтез, електрокаталіз, виділення водню.

ВСТУП. Із кожним наступним роком потреби людства в джерелах енергії зростають, відповідно, зростає й антропогенний вплив на довкілля. Тому пошук екологічно безпечних, дешевих, нетоксичних та відновлюваних джерел енергії стає дуже актуальним завданням. Альтернативою природному паливу, що на сьогодні використовують у промислових масштабах, може стати водень. Порівняно з природними енергоносіями (природний газ, нафта чи вугілля) він має вищу енергоємність, при цьому

продуктом його окиснення є вода, яка не завдає шкоди довкіллю. Основну частину водню для промислового використання отримують каталітичною конверсією метану водяною парою [1]. Цей метод потребує використання великих об'ємів природного газу (співвідношення витраченого газу до отриманого водню складає 3:1 умовних частин). Промислових масштабів набув метод газифікації коксівного вугілля, реалізація якого потребує високих температур та специфічного обладнання. При цьому

відбувається забруднення навколишнього середовища продуктами окиснення, серед яких і оксиди вуглецю.

Електрокаталітична реакція виділення водню (РВВ) – це один із найбільш перспективних методів його отримання у промислових масштабах. Основним недоліком цього методу є висока вартість електродних матеріалів із низькими значеннями перенапруги катодного виділення водню (метали платинової групи). Таким чином, розроблення високоефективних, стабільних і дешевих електродних матеріалів (електрокаталізаторів) для РВВ має вагомий вплив на вирішення проблеми широкомасштабного впровадження технологій водневої енергетики.

На сьогодні для РВВ пропонують велику кількість електродних матеріалів [2–5], які можна умовно розділити на дві групи: матеріали з використанням металів платинової групи та ті, у складі яких вони відсутні. Серед каталізаторів першої групи слід відмітити каталізатор, який складається із Pt на анілін-графеновій підкладці [6]. Для нього є характерними аномально низькі значення перенапруги виділення водню при густині струму 10 мА/см² (η_{10}) та кутового коефіцієнту (b) рівняння Тафеля ($\eta_{10} = -12$ мВ та $b = -29,33$ мВ відповідно). Для решти матеріалів на основі благородних металів η_{10} в середньому складає 20 – -50 мВ, а значення $b = -25$ – -60 мВ. Через високу вартість благородних металів отримання водню з використанням таких каталізаторів є економічно недоцільним. Електрокаталізатори другої групи, серед яких карбіди, сульфіди, нітриди, фосфіди та інші сполуки перехідних неметалів, мають дещо гірші характеристики, але їхня вартість значно

нижча. За даними роботи [4] встановлено, що каталізатори на основі CoP чи FeP, можуть бути перспективною альтернативою платиновим металам, оскільки мають найкращі характеристики для РВВ: $\eta_{10} \sim -50$ мВ, $b = -30$ – -35 мВ.

Окремою підгрупою каталізаторів, що не містять метали платинової групи, можна виділити карбіди тугоплавких металів [7–17], які проявляють високу стійкість до корозії, фізичну і хімічну стабільність та каталітичну активність і є відносно дешевими. Вони мають перспективу використання в процесах електролітичного отримання водню як самостійні каталізатори, і як носії благородних металів. У таблиці 1 наведено характеристики каталізаторів на основі карбідів вольфраму, які було синтезовано різними методами та протестовано в РВВ. З таблиці 1 видно, що найкращу активність (якщо порівнювати значення перенапруги η_{10}) проявляє композит W_2C/C (трубки) [10], який забезпечує перенапругу виділення водню, близьку до зазначеної в роботі [4] на каталізаторах на основі фосфіду заліза чи кобальту, а саме – $\eta_{10} = -50$ мВ, $b = -45$ мВ. Цей композит було одержано багатостадійним методом, який поєднував технологію Хаммера для одержання багатостінних вуглецевих трубок, та карбідизацію наночастинок вольфрам оксиду за температури 900 °С у середовищі аргону [10]. Композит складався з наночастинок (розмір від 2 до 5 нм) напівкарбіду вольфраму W_2C (~69 мас.%), осадженого на багатостінні вуглецеві трубки. Близькі до зазначених електрокаталітичних характеристик показав складніший композит на основі подвійних карбідів вольфраму з молібденом $W_2C@WC_{1-x}/Mo$ [9]. Цей композит

одержували за допомогою технології магнетронного розпилення: на вуглецеву тканину у Ar-плазмовій камері розпилювали WC, у результаті чого на ній утворювалися пористі плівки складу $W_2C@WC_{1-x}$ (товщина ~ 30 нм), потім на шар $W_2C@WC_{1-x}$ напилювали шар Мо, при цьому зменшувалася товщина карбідного шару ($\sim 11,2$ нм) [9]. Розмір частинок $W_2C@WC_{1-x}$ у композиті становив ~ 9 нм. Якщо для порівняння каталітичної активності використовувати коефіцієнт Тафеля b , то найкращі характеристики мають каталізatori складу Pt-WC_{1-x}@C [7] та (Mo,W)₂C/C [8], для яких $b \sim 35$ мВ. Каталізатор Pt-WC_{1-x}@C було одержано у дві стадії [7]: спочатку плазмодинамічним методом при високошвидкісному розпиленні плазми, що містила W і C, в інертній

атмосфері Ar отримували WC_{1-x}@C; потім методом мокрого просочення до складу каталізатора додавали Pt (до 10 мас.%). Каталізатор (Mo,W)₂C/C також отримували у декілька етапів [8]: спочатку отримували окиснені вуглецеві нанотрубки (окиснення проводили парами HNO₃ за температури 200 °C 48 годин); окремо отримували карбіди Мо та W розчиненням у етанолі їхніх хлоридів (MoCl₅, WCl₆); потім карбіди та трубки перемішували і в роторному випарювачі осушували від етанолу; отримані зразки висушували і спікали за температури 800 °C у середовищі водню; насамкінець, проводили пасивування поверхні зразків сумішшю O₂ та N₂ (за температури 25 °C, три години).

Таблиця 1

Характеристики каталізаторів на основі карбідів вольфраму, одержаних різними методами в реакції виділення водню із розчинів H₂SO₄

Table 1.

Characteristics of catalysts based on tungsten carbides obtained by various methods for hydrogen evolution reaction from H₂SO₄ solutions.

Каталізатор	Метод синтезу	- b , мВ	- η_{10} , мВ	Л-ра
Pt-WC _{1-x} /C	плазмохімічний	32	127	[7]
(Mo,W) ₂ C/C (трубки)	хімічний синтез – термічне оброблення	34	92	[8]
W ₂ C@WC _{1-x} /Mo	магнетронне напилення	41	58	[9]
W ₂ C/C (трубки)	карбіди́зація в розчинах	45	50	[10]
P-W ₂ C/N-C	нагрів за 400 °C H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ та NH ₂ C(=NH)NHCN	53	89	[11]
WC/C	синтез у розплавах	54,4	112	[12]
WC/W	відпал – карбіди́зація	55,5	87	[13]
W ₂ C	карбіди́зація	67,8	153	[14]
W ₂ C/W	анодування – відновлення – карбіди́зація	84,9	132	[15]
Fe ₃ W ₃ C	карбіди́зація в розчинах	91	226	[16]
WC/C	полімеризація – співосадження – карбіди́зація	93	220	[17]

Одним із недоліків переважної кількості методів синтезу карбідів вольфраму (у роботі [18] детально розглянуто основні методи одержання ультрадисперсних карбідів вольфраму) – це багатостадійність. Наприклад, каталізатор WC/W із дещо нижчими характеристиками ($\eta_{10} = -87$ мВ, $b = -55,5$ мВ) одержано у три стадії [13]: спочатку ромбічний WO_2 було отримано окисненням W фольги на повітрі за температури 600°C протягом 2 годин; потім WO_2 відпалювали в жорстких умовах вакууму (температура – 800°C , час – 40 хв) із метою одержання WO_3 ; після цього карбідизацією з CH_4 за температури 800°C (20 хвилин) одержували композит WC/W.

Нанорозмірні карбідні матеріали можна електрохімічно отримати в сольових розплавах та здійснювати їхнє легування в одну стадію синтезу. Змінюючи умови синтезу: склад та співвідношення прекурсорів карбіду (окисеновмісних сполук вольфраму та вуглецю), катодну густину струму, напругу на ванні, можна отримати широкий перелік композиційних електролітичних матеріалів на основі карбідів вольфраму, який включає як однофазні системи (металевий вольфрам, вуглець), так і численні багатозонові суміші карбідів вольфраму з вільним вуглецем та металевим вольфрамом.

Як видно з таблиці 1, до складу майже всіх матеріалів входить вуглець (як підкладка або частина композиту). Високотемпературний електрохімічний синтез (БЕС) дозволяє одержувати вуглецеві матеріали різної морфології та структури [19].

Відомі роботи [20–24], де вказано, що металевий вольфрам також можна розглядати як електродний матеріал для РВВ. Автори дослідили електрокаталітичні власти-

вості в кислотному та лужному електроліті як суцільного вольфрамового електрода (відполірований W стрижень) [21, 22], так і вольфраму, осащеному на вуглецевій матриці [23] (для $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$ – $\eta_{10} = -105$ мВ, $b = -58$ мВ). Металевий вольфрам також можна отримати методом БЕС. Порошки вольфраму в цій роботі було отримано електрохімічним відновленням окисеновмісних сполук вольфраму на галієвому катоді у розплаві хлоридів натрію та кальцію [24].

Незважаючи на те, що наукові засади БЕС карбідів вольфраму було розроблено майже 40 років тому [25], їхні фізико-хімічні та електрокаталітичні властивості залежно від умов синтезу практично не досліджено. Тому дослідження каталітичних властивостей електролітичних матеріалів на основі вольфраму та вуглецю є актуальним науковим та прикладним завданням.

Метою цієї роботи є порівняльна оцінка електрокаталітичної активності синтезованих за різних умов композитних сумішей різного складу карбідів вольфраму (WC і W_2C), вуглецю та металевого вольфраму в реакції виділення водню з сірчанокислих розчинів.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Порошки вольфраму одержували електрохімічним відновленням дрібнодисперсного (розмір частинок – 30–80 мкм) вольфраму (VI) оксиду в розплавленій електролітній суміші $CaCl_2$ –NaCl (масове співвідношення компонентів вказано у табл. 2) із використанням рідкого галієвого електрода в атмосфері аргону при постійній густині струму $0,4\text{ А/см}^2$ протягом 4,7 год, за температури 600°C . Оскільки різниця температур кристалізації розплавленого електроліту (507°C) та галію ($\sim 30^\circ\text{C}$)

є великою, то відокремлення сольової та металевої фази після електролізу не викликало труднощів. Після повного розчинення сольової фази у 0,1М HCl, розчин і тверді фази розділяли методом декантації. Утворений дрібнодисперсний продукт промивали декілька разів дистильованою водою до відсутності якісної реакції на наявність у декантаті аніонів хлору (реакція з розчином нітрату срібла). Відмитий від залишків електроліту осад сушили ($\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$) до постійної маси. Детально методику та механізм синтезу вольфраму описано у роботі [24].

Порошки вуглецю одержували потенціостатичним електролізом карбонату літію в розплавленій суміші NaCl–KCl (табл. 1) при потенціалі $E = -1,9\text{ В}$ на Pt катоді. Електроліз проводили в атмосфері аргону протягом 2 годин за температури $750\text{ }^{\circ}\text{C}$. Тверду суміш продуктів електролізу та електроліту розчиняли у гарячій дистильованій воді і дисперсний чорний порошок відми-

вали при кип'ятінні до негативної реакції на хлорид-іон. Потім отриманий порошок сушили за температури $105\text{--}130\text{ }^{\circ}\text{C}$ на повітрі. Конструкцію електрохімічної комірки, детальну методику та механізм описано у роботі [26].

Композитні матеріали, основними компонентами яких є карбіди вольфраму, отримували гальваностатичним електролізом при катодній густині струму $\sim 0,08\text{ А/см}^2$ із електролітної суміші складу NaCl–KCl– $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7\text{--CO}_2$ (табл. 2) [27, 28]. Змінюючи концентрацію дивольфраамату натрію та тиску CO_2 в реакторі, керували складом та виходом кінцевого продукту. Електрохімічний синтез та відмивку отриманих продуктів проводили за методикою електрохімічного отримання вуглецю [26], але для цього використовували електрохімічну установку автоклавного типу, яка дозволяла працювати за високих температур ($\sim 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$) та тиску (до 20 атм.).

Таблиця 2

Умови електрохімічного синтезу матеріалів для електрокаталітичного тестування

Table 2.

Electrochemical synthesis conditions of the materials for electrocatalitical testing.

Матеріал	Склад електроліту, мас.%	$t, ^{\circ}\text{C}$	$i_k, \text{ А/см}^2$ $U, \text{ В}$	$V, \text{ г·А/год}$
W	NaCl (32,5) – CaCl_2 (66,7) – WO_3 (0,8)	600	0,40 4,05–3,30	0,20
C	NaCl (40,0) – KCl (50,0) – Li_2CO_3 (10,0)	750	0,70 $\sim 1,90^{**}$	0,04
WC/C	NaCl (39,9) – KCl (50,8) – $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ (9,3)– CO_2^*	750	0,07 1,75–1,70	0,04
$\text{W}_2\text{C}/\text{WC}$	NaCl (37,6) – KCl (47,9) – $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ (14,5) – CO_2^*	750	0,08 1,75–1,44	0,90

i_k – густина катодного струму; U – напруга на ванні; V – швидкість осадження;

* – тиск, 1,25 МПа; ** – потенціал, В

Фазовий склад, морфологію та структуру отриманих порошків було охарактеризовано методами рентгенофазового аналізу (РФА) (дифрактометр «ДРОН-3М»); сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) (мікроскоп JEOL JSM-35 із використанням детекторів вторинних та відбитих електронів); спектроскопії комбінаційного розсіювання світла (КРС) (мікроскоп Renishaw in Via Raman Microscope, як джерело збудження використовували He-Ne лазер із довжиною хвилі 633 нм із потужністю 10%) та диференційного термогравіметричного аналізу (ДТА) (термоаналізатор Derivatograph Q-1500 D system Paulik).

Дослідження виділення водню у кислотних електролітах здійснювали в стандартній триелектродній електрохімічній комірці. Як робочі електроди використовували графітові стрижні з нанесеним шаром каталізатора на основі порошків вольфраму, вуглецю чи карбідів вольфраму WC і W_2C . Виготовлення робочих електродів здійснювали у декілька етапів. Суміш порошку (масою 0,01 г) із 5% спиртовим розчином Nafion (D521 NAFION®, DUPONT™) наносили на відполірований торець ($S = 0,34 \text{ см}^2$) графітових стрижнів. Після цього електроди сушили спочатку за кімнатної температури протягом 24 годин, а потім 3 години в сушильній шафі за температури 110 °C. За різницею маси готового електрода з нанесеним шаром каталізатора та маси вихідного графіту оцінювали питому масу каталізатора на одиницю робочої поверхні досліджуваного електрода. Неробочу поверхню електрода екранували лабораторною плівкою Parafilm «М» (American National Can™). Для порівняння досліджували каталітичну активність вихідного графітового електрода та

платини однакової поверхні з досліджуваними електродами ($0,34 \text{ см}^2$). Допоміжним електродом слугувала платинова пластинка. Камеру робочого електрода від допоміжного електрода відокремлювали скляним фільтром. Потенціал робочого електрода вимірювали відносно хлорсрібного електрода порівняння («ЕВЛ-1М3,1»). Поляризаційні вимірювання здійснювали за кімнатної температури при швидкості поляризації 5 мВ/с потенціостатом «ПІ-50-1.1», програматором «ПР-8» та реєструючим пристроєм «ЛКД-4». Як робочий розчин використовували 1N розчин H_2SO_4 , через який барботували високочистий (99,993 %) аргон. У сучасних літературних джерелах для оцінки активності порошкових каталізаторів використовують такі показники: початок виділення водню – $E_n(B)$; перенапругу за густини струму 10 мА/см^2 – $\eta_{10}(B)$; кутовий коефіцієнт нахилу прямої для ділянки Тафеля – b (мВ). У цій роботі ми використовували такий самий алгоритм тестування.

На рис. 1 наведено рентгенівські дифрактограми синтезованих зразків електролітичних порошків (C, W, WC/C, W_2C /WC/C), які наносили на робочу поверхню графітових електродів.

Для вуглецевого матеріалу на дифрактограмі (рис. 1, спектр 1) не зафіксовано жодного рефлексу, характерного відомим кристалічним модифікаціям вуглецю (графіт, алмаз, вуглецеві нанотрубки тощо), окрім гало у межах кутів 2θ 15–25 °. Це свідчить про рентгеноаморфність синтезованого зразка. На дифрактограмі, що характеризує вольфрам (рис. 1, спектр 2), отриманий з електролітної суміші $NaCl$ – $CaCl_2$ – WO_3 , зафіксовано лише рефлекси, характерні для його модифікації кубічної сингонії (карт-

ка ICDD бази даних PDF-2 № 00-004-0806). Помітним є розширення для всіх характеристичних піків (110, 200, 211), що може свідчити про наявність деформацій та напруженості всередині кристалічної решітки, а також зменшення розміру кристалітів. Розмір кристалітів вольфраму становить ~30 нм (розраховано за допомогою рівняння Селякова – Шерера). На дифрактограмах карбідів вольфраму (рис.1, спектри 3–4), окрім основних рефлексів карбідних фаз WC і W_2C (відповідно, картки № 00-025-1047, 00-035-0776), реєструється гало (2θ 15–25 °), характерне для аморфних фаз вуглецю. Тобто, продуктом синтезу з електролітної суміші $NaCl-KCl-Na_2W_2O_7-CO_2$ є композити WC/ W_2C із вільним вуглецем. Методом ДТА [29] встановлено, що вміст вільного вуглецю становить близько 3 мас.%. Композит на основі напівкарбіду вольфраму W_2C , окрім вуглецевої фази, містить також незначні включення монокарбіду вольфраму (~7 %). Розрахований розмір кристалітів WC і W_2C становить ~20–30 нм.

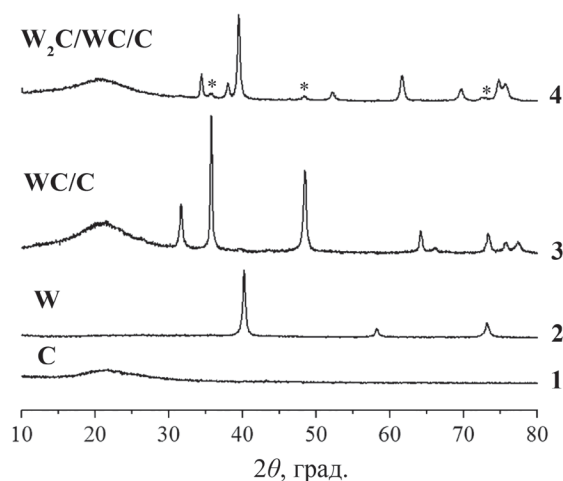


Рис. 1. Типові дифрактограми синтезованих порошків, використаних для виготовлення каталізаторів: 1 – вуглець, 2 – вольфрам, 3 – WC/C, 4 – W_2C /WC/C (* – позначено фазу WC)

Fig. 1. Typical diffractograms of synthesized catalyst powders: 1 – carbon, 2 – tungsten, 3 – WC/C, 4 – W_2C /WC/C (WC phase marked by *).

Порошки вуглецю та його складової у композитах на основі карбідів вольфраму характеризували методом спектроскопії КРС (рис. 2).

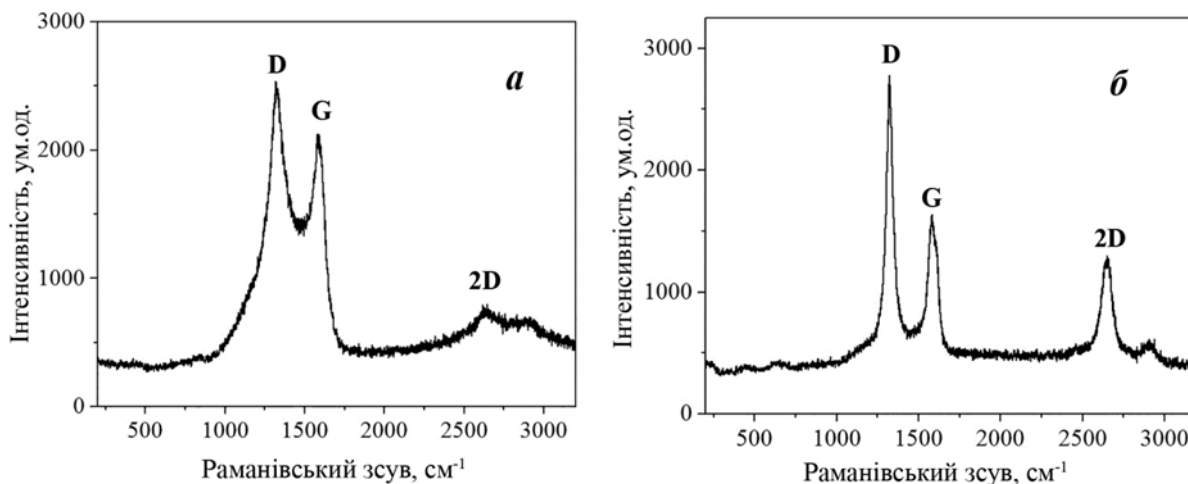


Рис. 2. – Спектри КРС: (а) – електролітичного вуглецю; (б) – композиту WC/C. Потужність He-Ne (633 нм) лазера 10%

Fig. 2. – Raman spectra of: (a) – electrolytic carbon; (b) – WC/C composite. The power of the He-Ne (633 nm) laser is 10%.

Для обох випадків зафіксовано характерні для вуглецевих матеріалів піки D, G, 2D із високим значенням відношення інтенсивностей I_D/I_G (1, 2 – для чистого вуглецю; 1,7 – для WC/C), що вказує на високий рівень неупорядкованості кристалічної структури електролітичного вуглецю. На основі цих співвідношень за рівнянням (1) [30] розраховано середні значення розміру вуглецевих частинок. Для чистого вуглецю вони складають 32 нм, а у композиті WC/C – 22 нм:

$$L_a = (2,4 \cdot 10^{-4}) \cdot \lambda_l^4 \cdot \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1}, \quad (1)$$

де L_a – розмір кристалітів, нм; λ_l – довжина хвилі лазера, нм; I_D/I_G – співвідношення інтенсивностей D і G піків спектру КРС.

Описані вище характеристики впливають на морфологію (рис. 3) синтезованих каталітичних матеріалів, яка відіграє вирішальну роль у формуванні каталітичної активності.

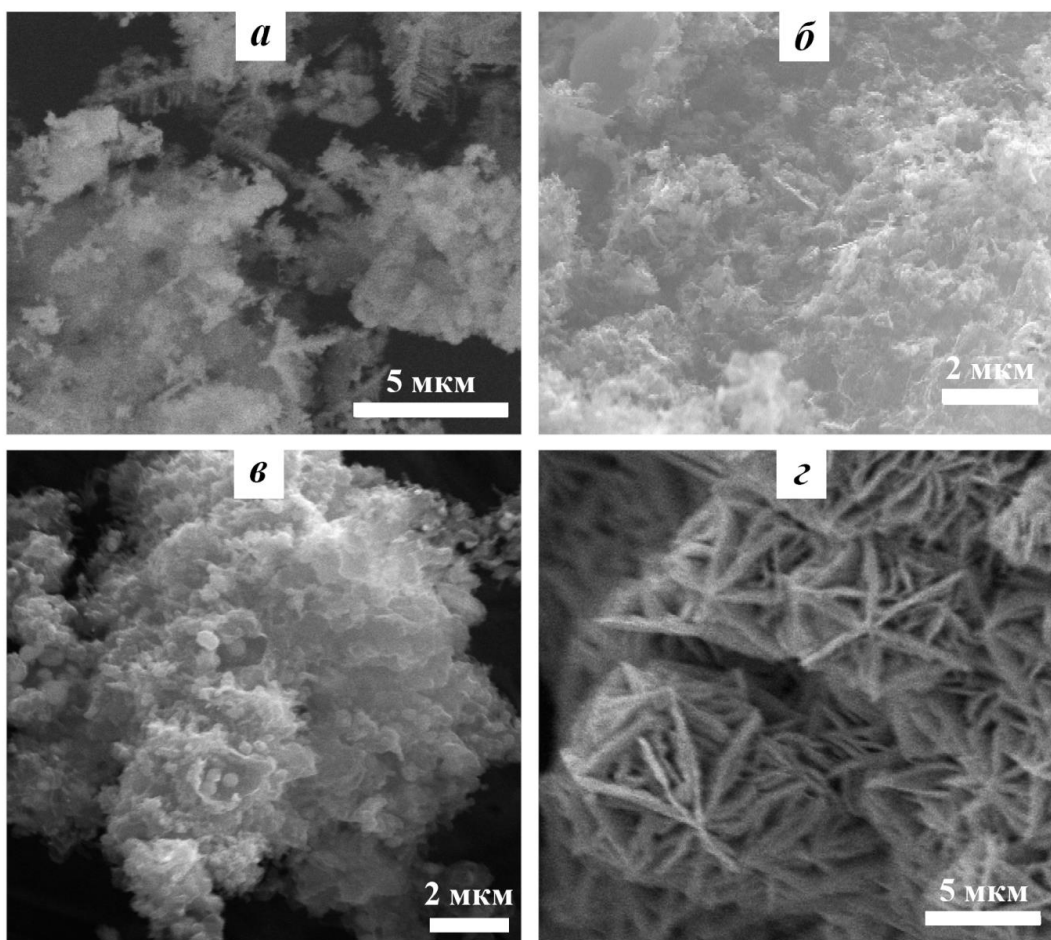


Рис. 3. – Зображення СЕМ: (а) – вольфраму; (б) – вуглецю; (в) – композиту WC/C; (г) – напівкарбід вольфраму W_2C

Fig. 3. – SEM images of: (a) – tungsten; (b) – carbon; (c) – WC/C composite; (d) – tungsten semicarbide W_2C .

Агломерати мікрочастинок вольфраму, вуглецю та композиту WC/C мають неправильні форми з відсутністю чітко вираженої кристалічності структур (рис. 3 а, б, в). Частинки відрізняються за розміром і формою. Для вольфраму характерна наявність незначної кількості включень у вигляді дендритних структур, для WC/C – сферичних. Морфологія W_2C відрізняється від WC, кристаліти (середній розмір ~ 20 нм) об'єднуються в агломерати у вигляді шестипроменевих зірок, розмір яких знаходиться в межах 5–10 мкм (рис. 3 г).

Вказані вище чинники можуть позитивно вплинути на каталітичні властивості наших зразків. Деформація, або спотворення кристалічної решітки матеріалу призводить до створення нових або модифікації існуючих активних центрів на поверхні ка-

талізатора чи зміни адсорбційних властивостей матеріалу. Своєю чергою, розмір частинок (кристалітів) безпосередньо впливає на питому поверхню матеріалу: що менший розмір частинок, то більшою буде поверхня каталізатора. Агломеровані частинки карбіду вольфраму вкриті шаром вільного вуглецю, що запобігає окисненню поверхні карбіду до оксиду WO_3 , для якого каталітична активність є значно меншою. Вміст вуглецю в карбідних композитах не занадто високий (до 3 мас.%), щоб знижувати активність каталізатора шляхом закупорювання пор. Морфологія зразків карбідних композитів забезпечує збільшену питому поверхню (~ 50 м²/г). Таким чином, одержані порошки можуть мати непогану каталітичну активність для РВВ.

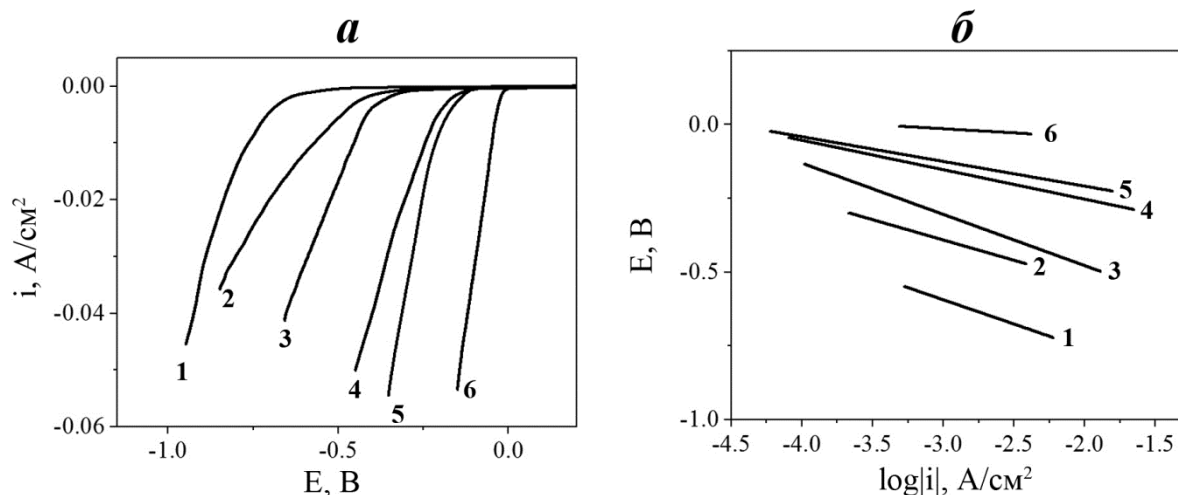


Рис. 4. – Вольтамперограми виділення водню (а) та залежність струму від напруги в напівлогарифмічних координатах (б) на чистому графітовому електроді (1), Pt (6) та графіті з нанесеними: вольфрамом (2); вуглецем (3); W_2C (WC/C) (4); WC/C (5). Електроліт – 1N розчин H_2SO_4 , швидкість поляризації 5 мВ/с, температура 21 °С. Потенціал перераховано відносно стандартного водневого електроду.

Fig. 4. – The voltammograms of hydrogen evolution (a) and current-voltage dependence on a semi-logarithmic scale (b) on a pure graphite electrode (1), Pt (6) and graphite with applied: tungsten (2); carbon (3); W_2C (WC/C) (4); WC/C (5). Electrolyte – 1N H_2SO_4 , polarization speed 5 mV/s, temperature 21 °C. The potential is calculated relative to a standard hydrogen electrode.

На рис. 4а показано поляризаційні характеристики досліджуваних електродів при виділенні водню з розчину сірчаної кислоти.

Як видно з наведених даних, початок виділення водню (E_n) на графіті фіксується при потенціалі $\sim -0,5$ В, а значення $\eta_{10} = -0,76$ В. На такому ж самому електроді з нанесеними вольфрамом, вуглецем чи карбідами вольфраму перенапряга виділення водню зменшується. Для порівняння активності також наведено вольтамперні залежності для Pt електрода (рис. 4, крива б). Окрім перенапряга, важливим параметром, що відображає активність електродного матеріалу, є кутовий коефіцієнт b , який визначається з нахилу прямої для ділянки Тафеля (у напівлогарифмічних координатах). Невисокі значення цього коефіцієнта вказують на високу швидкість реакції. Тобто каталізатор полегшує електрохімічну реакцію, знижуючи енергетичний бар'єр для виділення водню. Для визначення b на основі даних вольтамперограм (рис. 4 а) побудовано залежності густини струму від потенціалу у напівлогарифмічних координатах ($E-\lg(i)$). На рис. 4 б показано залежності для лінійної ділянки вольтамперної кривої.

У таблиці 3 зведено розраховані параметри виділення водню з 1N розчину H_2SO_4 на шести досліджених електродах. Найменше (не враховуючи Pt-електрод) значення b характерне для електрода, виготовленого із суміші монокарбіду вольфраму з вільним вуглецем. Показники, що характеризують виділення водню, мають такі значення: E_n – $-0,05$ В; η_{10} – $-0,2$ В; b – -75 мВ.

Таблиця 3.

Характеристики реакції виділення водню з 1 N розчину H_2SO_4 на різних електродах

Table 3.

Characteristics of hydrogen evolution reaction from 1N H_2SO_4 at different electrodes.

№	Електрод	E_n , В	η_{10} , В	b , мВ
1	Графіт	-0,5	-0,76	-160
2	Pt	-0,02	-0,05	-25
3	Е-Вуглець	-0,25	-0,45	-130
4	Е-Вольфрам	-0,3	-0,55	-140
5	$W_2C/WC/C$	-0,1	-0,25	-85
6	WC/C	-0,05	-0,2	-75

Високі каталітичні характеристики зразка (6) зумовлені тим, що електронна структура карбіду вольфраму WC подібна до структури металевої Pt. На це вперше звернули увагу в 1973 році R.B. Levy і M. Boudart у роботі [31]. Пізніше, на основі теорії функціонала густини (Density-functional theory, DFT) було підтверджено це припущення. Інформацію щодо густини станів (Density of States, DOS) для WC і Pt наведено у роботах [6, 10, 13, 32–35]. Порівняння DOS WC і Pt показано на рис. 5 (зображення відтворено з робіт [32] та [6]). Із наведених даних (рис. 5 а) видно перекриття ліній $p-d$ WC, причому в інтервалі енергій $-2,5$ – -8 еВ лінії C $2p$ -зон і W $5d$ -зон мають однакову форму та інтенсивність, а також розширення d -смути у положенні між сполучними і антисполучними станами. Схожу будову має і платина (рис. 5 б). Форма лінії DOS поблизу центра d -смути WC ($-2,25$ еВ) також аналогічна з платиною. Оскільки центр d -смути

WC і Pt знаходиться поблизу рівня Фермі, то це свідчить на користь того, що вони мають високу густину станів на рівні Фермі. Це забезпечує велику кількість вакантних орбіталей, які можуть приймати більше електронів, що робить реакцію більш імовірною. Значне розширення d -смуги для WC і Pt означає, що вони мають широкий діапазон енергетичних рівнів, які можуть бути використані для розміщення електронів. Як для WC, так і для Pt d -зона відносно делокалізована (d -електрони не дуже

локалізовані на окремих атомах). Це важливо для електрокаталітичної активності, оскільки дозволяє електронам вільно рухатися між атомами металу, що буде полегшувати реакцію. Більш детальну інформацію щодо впливу електронної структури на електрокаталітичну активність наведено у роботі [36]. Окрім того, у цій роботі міститься цікава інформація, яким чином можна змінювати електронну структуру матеріалу з метою створення нових дешевих електрокаталізаторів.

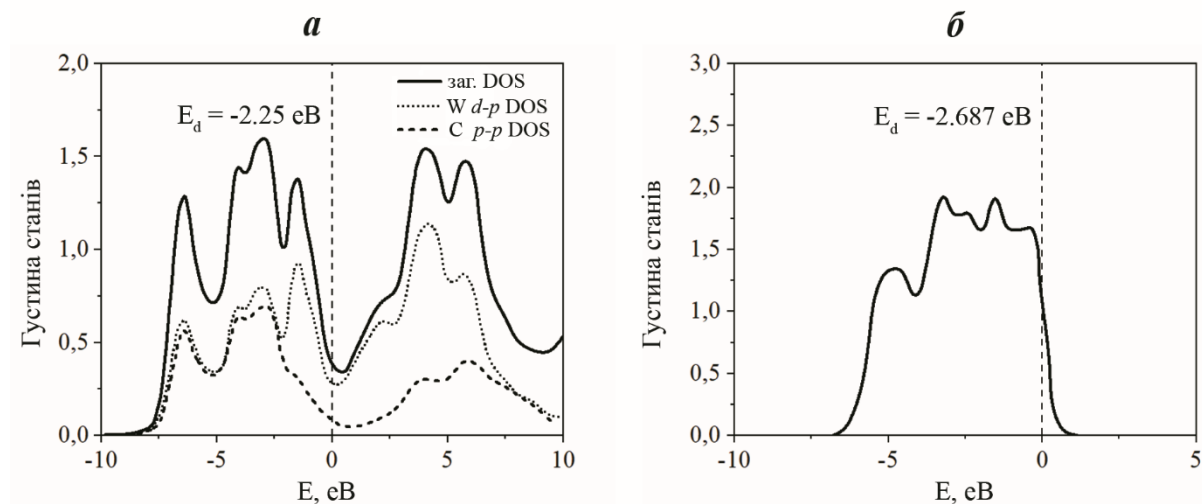


Рис. 5 – Порівняння густини станів Pt і WC: (а) – DOS гексагонального WC (відтворено з [32]); (б) – загальна DOS Pt (відтворено із [6]). Вертикальною пунктирною лінією показано рівень Фермі. E_d – центр d -смуги.

Fig. 5 – Comparison of Density of States of Pt and WC: (a) – DOS of hexagonal WC (replotted from [32]); (b) – total DOS of Pt (replotted from [6]). The vertical dashed line shows the Fermi level. E_d – the d -band center.

Оскільки електроди, до складу яких входять карбіди вольфраму (зразки (5) і (6), табл. 3), мають найкращі характеристики, то було зроблено порівняння (рис. 6) показників їхньої каталітичної активності (η_{10} , б) із літературними даними (табл. 1). Варто зазначити, що виконане порівняння має

дещо умовний характер, тому що конструкція і тип електродів у виконаних дослідженнях були різними. Крім цього, велику погрішність у значення густини струму вносить той факт, що, зазвичай, розраховують геометричну, а не активну площу електрода з нанесеним шаром каталізатора. Тобто

розраховані значення є ефективними, а не істинними, що слід враховувати в порівнянні з літературними даними. Із рис. 6 видно, що наші зразки WC/C та $W_2C/WC/C$ за каталітичною активністю (коефіцієнт b) знаходяться на рівні каталізаторів (9), (10), (11), які були синтезовані різними методами: (9) – карбідизація WO_3 (попередньо одержаного сольвотермічним методом) у

поточі CH_4/H_2 за температури 700 °C [13]; (10) – карбідизація композиту $WO_3 \cdot H_2O/W$ (який виготовлено анодуванням вольфрамової плівки за температури 50 °C і потенціалу 10 В) у суміші CH_4/H_2 за температури 600–750 °C [14]; (11) – карбідизація в розчинах метавольфрамату амонію, резорцину і формальдегіду за присутності нітрату заліза і тринатрійцитрату [15].

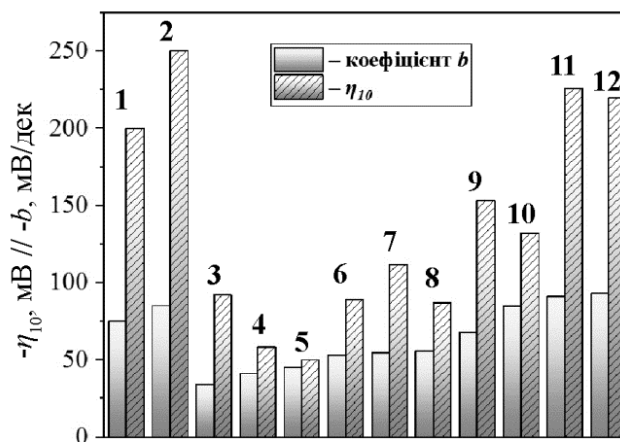


Рис. 6. – Порівняння значень перенапруги виділення водню та коефіцієнта Тафеля наших зразків: (1) – WC/C, (2) – $W_2C/WC/C$ з електрокаталізаторами з літературних джерел: (3) – $(Mo,W)_2C/C$ [7]; (4) – $W_2C@WC_{1-x}/Mo$ [8]; (5) – W_2C/C [9]; (6) – $P-W_2C/N-C$ [10]; (7) – WC/C [11]; (8) – WC/W [12]; (9) – W_2C [13]; (10) – W_2C/W [14]; (11) – Fe_3W_3C [15]; (12) – WC/C [16]

Fig. 6. – Comparison of values of hydrogen evolution overvoltage and Tafel coefficient for our samples: (1) – WC/C, (2) – $W_2C/WC/C$ with electrocatalysts from literary sources: (3) – $(Mo,W)_2C/C$ [7]; (4) – $W_2C@WC_{1-x}/Mo$ [8]; (5) – W_2C/C [9]; (6) – $P-W_2C/N-C$ [10]; (7) – WC/C [11]; (8) – WC/W [12]; (9) – W_2C [13]; (10) – W_2C/W [14]; (11) – Fe_3W_3C [15]; (12) – WC/C [16].

Основна перевага синтезованих електрохімічним методом матеріалів полягає у простоті їхнього одержання та невисоких питомих витратах реагентів. Крім цього, електрохімічний синтез у сольових розплавах дає можливість покращити каталітичну активність карбідів вольфраму за рахунок синергетичного ефекту, шляхом введення до їхнього складу легуючих елементів із високою каталітичною здатністю: дешевих

металів підгрупи заліза (Fe, Co, Ni) або невеликих кількостей благородних металів (Ag чи Pt).

ВИСНОВКИ. Композитні матеріали на основі карбіду вольфраму зі вмістом вуглецю не вищим за 3 мас.%, синтезовані методом високотемпературного електрохімічного синтезу з електролітної суміші $Na,K[Cl-Na_2W_2O_7-CO_2]$, мають каталітичну

активність в електролітичному виділенні водню з розчинів сірчаної кислоти, співставну з каталізаторами на основі металів платинової групи, що відкриває перспективу їхнього широкомасштабного використання в процесах водневої енергетики. Синтезований композитний каталізатор WC/C характеризується такими показниками: значення перенапруги виділення водню за густини струму 10 mA/cm^2 – $-0,2 \text{ В}$; кутовий коефіцієнт Тафеля b – -75 мВ .



Роботу виконано в межах теми відомчого замовлення «Хімічний дизайн функціональних матеріалів для фторидних батарей, паливних комірок та генераторів водню», державний реєстраційний номер: № 0123U100606.

ELECTROLYTIC CATALYSTS BASED ON TUNGSTEN AND CARBON COMPOUNDS FOR THE HYDROGEN EVOLUTION REACTION

**S. V. Kuleshov*, I. A. Novoselova,
O. V. Medvezhynska**

*V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,
32/34 Academic Palladin Avenue, 03142 Kyiv, Ukraine*

**e-mail: sergiykuleshov@gmail.com*

The hydrogen evolution reaction (HER) is one of the most promising methods of obtaining high-purity hydrogen. However, the high cost and limited resources of materials with

low cathodic hydrogen evolution overvoltage values, such as platinum group metals, are the main obstacles to the use HER for obtaining hydrogen on an industrial scale. Therefore, it is necessary to develop new alternative materials and methods of their production. One of the promising materials are catalysts based on refractory metals, in particular tungsten carbides. Metal tungsten can also be used for these purposes. In our opinion, high-temperature electrochemical synthesis (HTES) in molten salts can be a promising method of obtaining materials with properties that meet the requirements for effective catalysts, namely: ultra-dispersity, high specific surface area, mesoporosity and defective structure, high chemical and electrochemical stability. Therefore, the purpose of this work is to evaluate the electrocatalytic activity of a group of materials for HER, which are obtained by HTES in melts. Four samples of electrolytic materials were chosen for the study: tungsten, carbon, tungsten mono- and semi-carbides (WC and W_2C). All samples were characterized in detail using X-ray diffraction (phase composition), SEM (morphology), Raman spectroscopy (structure of carbon phases), DTG (free carbon content).

Based on the analysis of the obtained data, it was established that all samples can be used as catalysts: crystallites have a nanometer size and a large number of structural defects; morphology provides increased surface area; tungsten carbide particles are covered with a layer of free carbon, which prevents oxidation of carbide to WO_3 , which has a lower catalytic activity; carbon particles are nanosized (20–30 nm) and contain a large number of structural defects; tungsten carbide-based samples contain free carbon, which increases the specific surface area, but does not cause clogging of pores.

Polarization measurements were carried out at room temperature at a polarization rate of 5 mV/s in a standard three-electrode cell with an Ag|AgCl reference electrode. 1N H₂SO₄ was used as a base solution, which was bubbled with high-purity argon. Onset potentials for all samples are -0.05 – -0.25 V (in order WC/C – W₂C/WC/C – C – W). The overvoltage and Tafel slope were calculated and WC/C composite was shown to have the lowest values of -0.2 V and -75 mV, respectively.

Electrolytic composite of tungsten carbide/carbon have demonstrated the best characteristics, so we plan to continue the development of synthesis method of carbide compounds, which will allow us to reveal even greater potential of carbide catalysts and pave the way for their wide application in catalytic processes.

Keywords: carbon and tungsten-based compounds, high-temperature electrochemical synthesis, electrocatalysis, hydrogen evolution.

ЛІТЕРАТУРА

1. Evolution paths from gray to turquoise hydrogen via catalytic steam methane reforming: current challenges and future developments / S. Saeidi et al. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2023. **183**. P. 1–59. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113392>.
2. Zeng M., Li Y. Recent advances in heterogeneous electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015. **3** (29). P. 14942–14962. <https://doi.org/10.1039/C5TA02974K>
3. Single-atom catalysts for electrochemical hydrogen evolution reaction: recent advances and future perspectives / Z. Pu et al. *Nano-Micro Letters*. 2020. **12** (1). P. 1–29. <https://doi.org/10.1007/s40820-019-0349-y>
4. 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. **55** (29). P. 14081–14104. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05010-w>
5. Zou X., Zhang Y. Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting. *Chemical Society Reviews*. 2015. **44**. P. 5148–5180. <https://doi.org/10.1039/c4cs00448e>
6. Highly stable single Pt atomic sites anchored on aniline-stacked graphene for hydrogen evolution reaction / S. Ye et al. *Energy & Environmental Science*. 2019. **12** (3). P. 1000–1007. <https://doi.org/10.1039/C8EE02888E>
7. Composite material WC_{1-x}@C as a noble-metal-economic material for hydrogen evolution reaction / I. Shanenkov et al. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. **834**. P. 155116. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155116>
8. 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. **7** (4). P. 983–988. <https://doi.org/10.1002/celec.202000047>
9. Boosting hydrogen evolution performance by plasma-sputtered porous monolithic W₂C@WC_{1-x}/Mo film electrocatalyst / Sh. Xu et al. *Journal of Material Chemistry A*. 2020. **8** (37). P. 19473–194831–8. <https://doi.org/10.1039/D0TA05251E>
10. Ultrasmall and phase-pure W₂C nanoparticles for efficient electrocatalytic and photoelectrochemical hydrogen evolution / Q. Gong et al. *Nature Communications*. 2016. **7** (13216). P. 1–8. <https://doi.org/10.1038/ncomms13216>
11. N-Carbon coated P–W₂C composite as efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reactions over the whole pH range / G. Yan et al. *Journal of Material Chemistry A*. 2017. **5** (2). P. 765–772. <https://doi.org/10.1039/C6TA09052D>

12. Preparation of robust hydrogen evolution reaction electrocatalyst WC/C by molten salt / P. Yan et al. *Nanomaterials*. 2020. **10** (9). P. 1621. <https://doi.org/10.3390/nano10091621>
13. High-performance tungsten carbide electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction / J. Huang et al. *Sustainable Energy Fuels*. 2020. **4** (3). P. 1078–1083. <https://doi.org/10.1039/C9SE00853E>
14. Tungsten carbide hollow microspheres with robust and stable electrocatalytic activity toward hydrogen evolution reaction / Y. Ling et al. *ACS Omega*. 2019. **4** (2). P. 4185–4191. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b03449>
15. Self-supported mesoporous bitungsten carbide nanoplates electrode for efficient hydrogen evolution reaction / Sh. Wu et al. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019. **45** (29). P. 14821–14830. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.11.165>
16. Compositional engineering of tungsten-based carbides toward electrocatalytic hydrogen evolution / C. Liu et al. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. **48**. P. 156501. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156501>
17. Structural and electrochemical studies of tungsten carbide/carbon composites for hydrogen evolution / C. Liu et al. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. **42** (50). P. 29781–29790. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.109>
18. Preparation technology of ultra-fine tungsten carbide powders: an overview / Y.-C. Wu et al. *Frontiers in Materials*. 2020. **7** (94). P. 1–11. <https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00094>
19. 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. **211**. P. 343–355. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.160>
20. Tungsten-based nanocatalysts: research progress and future prospects / S. Ke et al. *Molecules*. 2022. **27** (15). P. 4751. <https://doi.org/10.3390/molecules27154751>
21. Badawy W.A., Abd El-Hafez G.M., Nady H. Electrochemical performance of tungsten electrode as cathode for hydrogen evolution in alkaline solutions. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015. **40** (19). P. 6276–6282. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.03.061>
22. Abd El-Hafez G., Nady M., Walcarius A., Fekry A. Evaluation of the electrocatalytic properties of Tungsten electrode towards hydrogen evolution reaction in acidic solutions. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019. **44** (31). P. 16487–16496. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.223>
23. Single tungsten atoms supported on MOF-derived N-doped carbon for robust electrochemical hydrogen evolution / W. Chen et al. *Advanced Materials*. 2018. **30**. P. 1800396. <https://doi.org/10.1002/adma.201800396>
24. Bosenko O., Kuleshov S., Bykov V., Omel'chuk A. Electrochemical reduction of tungsten (VI) oxide from a eutectic melt $\text{CaCl}_2\text{--NaCl}$ under potentiostatic conditions. *Journal of the Serbian Chemical Society*. 2022. **87** (7–8). P. 897–889. <https://doi.org/10.2298/JSC211105008B>
25. Shapoval V.I., Kushkhov H.B., Novoselova I.A. High-temperature electrochemical synthesis of tungsten carbides. *Journal of Applied Chemistry*. 1985. **58** (5). P. 1027–1030. [in Russian]
26. Peculiarities of electroreduction of Li_2CO_3 in the equimolar melt of sodium and potassium chlorides / I.A. Novoselova et al. *Ukrainian Chemical Journal*. 2021. **87** (6). P. 104–110. [in Ukrainian] <https://doi.org/10.33609/2708-129X.87.06.2021.70-81>
27. Electrochemical synthesis of tungsten carbides in molten salts for electrocatalysis / I.A. Novoselova et al. *Ukrainian Chemical Journal*. 2016. **82** (11). P. 67–76. [in Ukrainian].
28. 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. **86** (14). P. 81–94. <https://doi.org/10.1149/08614.0081ecst>

29. Thermal stability of electrolytic powders of nanocrystalline tungsten carbide WC / I.A. Novoselova et al. *Ukrainian Chemical Journal*. 2018. **84** (3). P. 62–68. [in Ukrainian].
30. 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. **88** (16). P. 163106.
<https://doi.org/10.1063/1.2196057>
31. Levy R.B., Boudart M. Platinum-like behavior of tungsten carbide in surface catalysis. *Science*. 1973. **188** (4099). P. 547–549.
<https://doi.org/10.1126/science.181.4099.547>
32. Yates J.L.R., Spikes G.H., Jones G. Platinum-carbide interactions: core-shells for catalytic use. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2015. **15** (6). P. 4250–4258.
<https://doi.org/10.1039/C4CP04974H>
33. Jimenez-Orozco C., Florez E., Montoya A., Rodriguez J.A. Binding and activation of ethylene on tungsten carbide and platinum surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2019. **21** (31). P. 17332–17342.
<http://dx.doi.org/10.1039/C9CP03214B>
34. Ab initio calculation for electronic structure and optical property of tungsten carbide in a TiCN-based cermet for solar thermal applications / S. Hayakawa et al. *Scientific Reports*. 2023. **13** (1). P. 9407.
<https://doi.org/10.1038/s41598-023-36337-4>
35. Structural design and electronic modulation of transition-metal-carbide electrocatalysts toward efficient hydrogen evolution / Q. Gao et al. *Advanced Materials*. 2019. **31** (2). P. 1802880.
<https://doi.org/10.1002/adma.201802880>
36. Cheng R., Min Y., Li H., Fu Ch. Electronic structure regulation in the design of low-cost efficient electrocatalysts: from theory to applications. *Nano Energy*. 2023. **115**. P. 108718.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2023.108718>
- ### REFERENCES
1. Saeidi S., Sápi A., Khoja A.H., Najari S., Ayesha M., Kónya Z., Asare-Bediako B.B., Tarczuk A., Hessel V., Keil F., Rodrigues A.E. Evolution paths from gray to turquoise hydrogen via catalytic steam methane reforming: current challenges and future developments. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2023. **183**: 1–59.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113392>
 2. Zeng M., Li Y. Recent advances in heterogeneous electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015. **3**(29): 14942–14962.
<https://doi.org/10.1039/C5TA02974K>
 3. Pu Z., Amiin I.S., Cheng R., Wang P., Zhang C., Mu S., Zhao W., Su F., Zhang G., Liao S., Sun S. Single-atom catalysts for electrochemical hydrogen evolution reaction: recent advances and future perspectives. *Nano-Micro Letters*. 2020. **12**(1): 1–29.
<https://doi.org/10.1007/s40820-019-0349-y>
 4. Ge Z., Fu B., Zhao J., Ma B., Chen Y. A review of the electrocatalysts on hydrogen evolution reaction with an emphasis on Fe, Co and Ni-based phosphides. *Journal of Materials Science*. 2020. **55**(29): 14081–14104.
<https://doi.org/10.1007/s10853-020-05010-w>
 5. Zou X., Zhang Y. Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting. *Chemical Society Reviews*. 2015. **44**: 5148–5180.
<https://doi.org/10.1039/c4cs00448e>
 6. Ye S., Luo F., Zhang Q., Zhang P., Xu T., Wang Q., He D., Guo L., Zhang Y., He C., Ouyang X., Gu M., Liu J., Sun X. Highly stable single Pt atomic sites anchored on aniline-stacked graphene for hydrogen evolution reaction. *Energy & Environmental Science*. 2019. **12**(3): 1000–1007.
<https://doi.org/10.1039/C8EE02888E>
 7. Shanenkov I., Ivashutenko A., Shanenkova Y., Nikitin D., Zhu Y., Li J., Han W., Sivkov A. Composite material $WC_{1-x}@C$ as a noble-metal-economic material for hydrogen evolution reaction. *Journal of Alloys and Compounds*.

2020. **834**: 155116.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155116>
8. Fu Q., Peng B., Masa J., Chen Y.-T., Xia W., Schuhmann W., Muhler M. Synergistic effect of molybdenum and tungsten in highly mixed carbide nanoparticles as effective catalysts in the hydrogen evolution reaction under alkaline and acidic conditions. *ChemElectroChem*. 2020. **7**(4): 983–988.
<https://doi.org/10.1002/celec.202000047>
9. Xu S., Yang L., Liu Y.-Z., Hua Y., Gao X., Neville A. Boosting hydrogen evolution performance by plasma-sputtered porous monolithic $W_2C@WC_{1-x}/Mo$ film electrocatalyst. *Journal of Material Chemistry A*. 2020. **8**(37): 19473–194831–8.
<https://doi.org/10.1039/D0TA05251E>
10. Gong Q., Wang Y., Hu Q., Zhou J., Feng R., Duchesne P. N., Zhang P., Chen F., Han N., Li Y., Jin C., Li Y., Lee S.-T. Ultrasmall and phase-pure W_2C nanoparticles for efficient electrocatalytic and photoelectrochemical hydrogen evolution. *Nature Communications*. 2016. **7** (13216): 1–8.
<https://doi.org/10.1038/ncomms13216>
11. Yan G., Wu C., Tan H., Feng X., Yan L., Zanga H., Li Y. N-Carbon coated P- W_2C composite as efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reactions over the whole pH range. *Journal of Material Chemistry A*. 2017. **5**(2): 765–772.
<https://doi.org/10.1039/C6TA09052D>
12. Yan P., Wu Y., Wei X., Zhu X., Su W. Preparation of robust hydrogen evolution reaction electrocatalyst WC/C by molten salt. *Nanomaterials*. 2020. **10**(9): 1621.
<https://doi.org/10.3390/nano10091621>
13. Huang J., Hong W., Li J., Wang B., Liu W. High-performance tungsten carbide electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Sustainable Energy Fuels*. 2020. **4**(3): 1078–1083.
<https://doi.org/10.1039/C9SE00853E>
14. Ling Y., Luo F., Zhang Q., Qu K., Guo L., Hu H., Yang Z., Cai W., Cheng H. Tungsten carbide hollow microspheres with robust and stable electrocatalytic activity toward hydrogen evolution reaction. *ACS Omega*. 2019. **4**(2): 4185–4191.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.8b03449>
15. Wu S., Chen X., Li Y., Hu H., Li Y., Chen L., Yang J., Gao J., Wang X., Li G. Self-supported mesoporous tungsten carbide nanoplates electrode for efficient hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019. **45**(29): 14821–14830.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.11.165>
16. Liu C., Wang W., Wu S., Chen M., Zhou J., Zhou D., Chen B. Compositional engineering of tungsten-based carbides toward electrocatalytic hydrogen evolution. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. **48**: 156501.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156501>
17. Liu C., Zhou J., Xiao Y., Yang L., Yang D., Zhou D. Structural and electrochemical studies of tungsten carbide/carbon composites for hydrogen evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. **42**(50): 29781–29790.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.109>
18. Wu Y.-C., Yang Y., Tan X.-Y., Luo L., Zan X., Zhu X.-Y., Xu Q., Cheng J.-G. Preparation technology of ultra-fine tungsten carbide powders: an overview. *Frontiers in Materials*. 2020. **7** (94): 1–11.
<https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00094>
19. 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. **211**: 343–355.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.160>
20. Ke S., Min X., Liu Y., Mi R., Wu X., Huang Z., Fang M. Tungsten-based nanocatalysts: research progress and future prospects. *Molecules*. 2022. **27**(15): 4751.
<https://doi.org/10.3390/molecules27154751>
21. Badawy W.A., Abd El-Hafez G.M., Nady H. Electrochemical performance of tungsten electrode as cathode for hydrogen evolution in alkaline solutions. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015. **40**(19): 6276–6282.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.03.061>

22. Abd El-Hafez G., Nady M., Walcarius A., Fe-
kry A. Evaluation of the electrocatalytic pro-
perties of Tungsten electrode towards hydro-
gen evolution reaction in acidic solutions. *In-
ternational Journal of Hydrogen Energy*. 2019.
44(31): 16487–16496.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.223>
23. Chen W., Pei J., He C.-T., Wan J., Ren H.,
Wang Y., Dong J., Wu K., Cheong W.-C.,
Mao J, Zheng X., Yan W., Zhuang Z., Chen C.,
Peng Q., Wang D., Li Y. Single tungsten atoms
supported on MOF-derived N-doped carbon
for robust electrochemical hydrogen evolu-
tion. *Advanced Materials*. 2018. 30: 1800396.
<https://doi.org/10.1002/adma.201800396>
24. Bosenko O., Kuleshov S., Bykov V., Omel'-
chuk A. Electrochemical reduction of tungsten
(VI) oxide from a eutectic melt $\text{CaCl}_2\text{--NaCl}$
under potentiostatic conditions. *Journal of the
Serbian Chemical Society*. 2022. 87(7–8): 897–
889. <https://doi.org/10.2298/JSC211105008B>
25. Shapoval V.I., Kushkhov H.B., Novoselova I.A.
High-temperature electrochemical synthesis
of tungsten carbides. *Journal of Applied Che-
mistry*. 1985. 58(5): 1027–1030. (in Russian).
26. Novoselova I.A., Kuleshov S.V., Omel'-
chuk A.O., Bykov V.M., Fesenko O.M. Pec-
uliarities of electroreduction of Li_2CO_3 in the
equimolar melt of sodium and potassium
chlorides. *Ukrainian Chemical Journal*. 2021.
87(6): 104–110. (in Ukrainian).
[https://doi.org/10.33609/2708-129X.87.06.
2021.70-81](https://doi.org/10.33609/2708-129X.87.06.2021.70-81)
27. Novoselova I.A., Kuleshov S.V., Fedoryshe-
na O.M., Karpushin M.A., Bykov V.M. Elec-
trochemical synthesis of tungsten carbides in
molten salts for electrocatalysis. *Ukrainian
Chemical Journal*. 2016. 82(11): 67–76. (in
Ukrainian).
28. Novoselova I.A., Kuleshov S.V., Fedoryshe-
na E.N., Bykov V.N., Electrochemical syn-
thesis of tungsten carbide in molten salts, its
properties and applications. *ECS Transactions*.
2018. 86(14): 81–94.
<https://doi.org/10.1149/08614.0081ecst>
29. Novoselova I.A., Kuleshov S.V., Omelchuk A.O.,
Savchuk R.M., Bykov V.M. Thermal stability of
electrolytic powders of nanocrystalline tung-
sten carbide WC. *Ukrainian Chemical Journal*.
2018. 84(3): 62–68. (in Ukrainian).
30. Cançado L.G., Takai K., Enoki T. General equ-
ation for the determination of the crystallite
size L_a of nanographite by Raman spectros-
copy. *Applied Physics Letters*. 2006. 88(16):
163106. <https://doi.org/10.1063/1.2196057>
31. Levy R.B., Boudart M. Platinum-like behavior
of tungsten carbide in surface catalysis. *Sci-
ence*. 1973. 188(4099): 547–549.
<https://doi.org/10.1126/science.181.4099.547>
32. Yates J.L.R., Spikes G.H., Jones G. Platinum–
carbide interactions: core–shells for cataly-
tic use. *Physical Chemistry Chemical Physics*.
2015. 15(6): 4250–4258.
<https://doi.org/10.1039/C4CP04974H>
33. Jimenez-Orozco C., Florez E., Montoya A,
Rodriguez J.A. Binding and activation of ethy-
lene on tungsten carbide and platinum surfac-
es. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2019.
21(31): 17332–17342.
<http://dx.doi.org/10.1039/C9CP03214B>
34. Hayakawa S., Chono T., Watanabe K., Kawa-
no S., Nakamura K., Miyazaki K. Ab initio
calculation for electronic structure and optical
property of tungsten carbide in a TiCN-based
cermet for solar thermal applications. *Scienti-
fic Reports*. 2023. 13(1): 9407.
<https://doi.org/10.1038/s41598-023-36337-4>
35. Gao Q., Zhang W., Shi Zh., Yang L. Tang Y.
Structural design and electronic modulation
of transition-metal-carbide electrocatalysts to-
ward efficient hydrogen evolution. *Advanced
Materials*. 2019. 31(2): 1802880.
<https://doi.org/10.1002/adma.201802880>
36. Cheng R., Min Y., Li H., Fu Ch. Electronic
structure regulation in the design of low-cost
efficient electrocatalysts: from theory to ap-
plications. *Nano Energy*. 2023. 115: 108718.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2023.108718>

Стаття надійшла 19.07.2023.