

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **202100006** (13) **A1**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки  
**2022.05.31**

(51) Int. Cl. **C25B 1/00** (2006.01)  
**C01B 32/949** (2017.01)

(22) Дата подачи заявки  
**2021.01.13**

---

**(54) ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБИДА МОЛИБДЕНА**

---

(31) **2020136298**

(32) **2020.11.05**

(33) **RU**

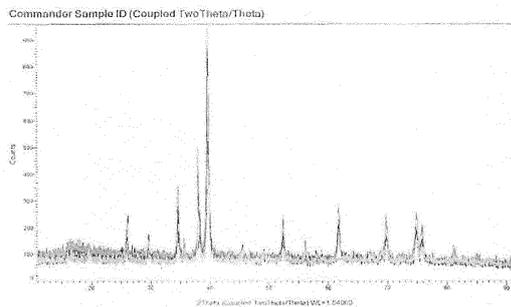
(71) Заявитель:  
**ФЕДЕРАЛЬНОЕ  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО  
ОБРАЗОВАНИЯ  
"КАБАРДИНО-БАЛКАРСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Х.М.  
БЕРБЕКОВА" (КБГУ) (RU)**

(72) Изобретатель:

**Кушхов Хасби Билялович, Лигидова  
Марина Нургалиевна, Карацуква  
Ромина Хасаншевна, Хотов Астемир  
Андзорович, Маржохова Марьяна  
Хажмусовна (RU)**

---

(57) Изобретение относится к электрохимическому способу получения карбида молибдена, обладающего развитой удельной поверхностью, каталитическими свойствами. Изучена возможность осуществления совместного электровосстановления молибдат и карбонат ионов на фоне расплава смеси карбонатов щелочных металлов и реализация с использованием этих расплавленных систем процесса электрохимического синтеза высокодисперсных порошков карбида молибдена. Технический результат - осуществлено совместное электровосстановление молибдат и карбонат ионов на фоне расплава смеси карбонатов щелочных металлов и реализован процесс электрохимического синтеза высокодисперсных порошков карбида молибдена.



**202100006**  
**A1**

**202100006**  
**A1**

### Электрохимический способ получения карбида молибдена

Изобретение относится к электрохимическому способу получения карбида молибдена, обладающего развитой удельной поверхностью, каталитическими свойствами.

Известны способы высокотемпературного электрохимического синтеза высокодисперсных (нано-, субмикро-, микродисперсных) порошков карбида молибдена и вольфрама в хлоридно-оксидных расплавах под избыточным давлением диоксида углерода (в качестве источника углерода) и в оксидных (вольфраматно-молибдатных-карбонатных) расплавах :

Малышев В.В., Кушхов Х.Б., Успехи высокотемпературного электрохимического синтеза в ионных расплавах//Журнал общей химии. 2004., т 74, Вып.8, С-1233-1240

Шаповал В.И., Малышев В.В., Новоселова И.А., Кушхов Х.Б. Современные проблемы высокотемпературного электрохимического синтеза соединений переходных металлов IV-IV групп.//Успехи химии.1995, Т.64, Вып.2, с.133-140

Malyshev V.V., Kushkhov Kh.B, Shapoval V.I., High-temperature electrochemical synthesis of carbides, silicides and borides of IV-group metals in ionic melts//Jornal of Applied Electrochemistry.2002, p.573-279

Авторское свидетельство № 1048853 «Способ получения карбида молибдена».

Авторское свидетельство № 1080518 «Способ получения карбида молибдена».

Авторское свидетельство № 1407105 «Способ получения карбида молибдена» принят за прототип.

Недостатки способов. Вследствие низкой растворимости  $\text{CO}_2$  в хлоридно-оксидных, хлоридно-фторидно-оксидных расплавах данные

способы позволяют реализовать сравнительно низкие плотности тока (оптимальное значение  $0,1 \text{ A/cm}^2$ ). Вольфраматно-молибдатно-карбонатные расплавы (вольфрамат натрия служит растворителем) позволяет реализовать скорости процесса более чем на порядок выше (до  $3,0 \text{ A/cm}^2$ ) Однако эти рабочие расплавленные электролиты ( $\text{N}_2\text{WO}_4 - \text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{Li}_2\text{CO}_3$ ) содержат до 85 мол.% дорогостоящего вольфрамата натрия, как расплавленной среды, на фоне которого происходит совместное электровыделение молибдена и углерода на катоде и последующем взаимодействии на атомарном уровне с образованием высокодисперсных порошков карбида молибдена.

Задача предлагаемого технического решения заключается в упрощении и удешевлении процесса электрохимического синтеза высокодисперсных порошков карбида молибдена.

Сущность предлагаемого способа заключается в реализации совместного электровыделения молибдена и углерода на фоне эквимольного состава расплавленной смеси карбонатов натрия и калия.

Возможность совместного электровыделения молибдена и углерода на фоне эквимольного состава расплавленной смеси карбонатов натрия и калия с содержанием молибдата лития и карбоната лития.

#### Пример 1.

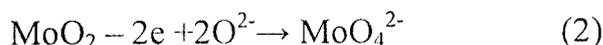
В качестве катода использовали никелевый пруток диаметром 3,0 мм, площадью  $2,0 \div 4,0 \text{ см}^2$ , а анодом и одновременно емкостью для расплава служил графитовый тигель марки МПГ-7. Электролиз осуществляли в расплавленной смеси  $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$  содержащим  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  ( $1,0 \div 15,0$ ) моль % и  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ( $1,0 \div 5,0$ ) моль. %. Продолжительность электролиза 60 мин. В процессе электролиза катодный осадок осаждается на никелевом электроде в виде карбидно-солевой «груши» отмывали от электролита в кипящей дистиллированной воде, После электролиза центрифугировали, высушивали в сушильном шкафу при температуре 423К и взвешивали.

Способ осуществлен по примерам 1-5, где соотношение компонентов, состав электролизной ванны, условия проведения электролиза (плотность тока, температура), фазовый состав катодного продукта представлены в таблице.

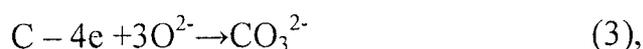
На фиг. 1 представлены циклические вольтамперограммы расплава эквимольной смеси  $K_2CO_3 - Na_2CO_3$  содержащей  $Li_2CO_3$  3,0 моль.% и 5,0 моль.%  $Li_2MoO_4$  на золотом электроде относительно кислородного электрода сравнения при температуре 1023К. На катодной ветви при потенциалах отрицательнее  $-1,5$  В (до потенциалов выделения щелочных металлов) наблюдается растянутая по оси потенциалов волна восстановления А. Если поляризация катода проводилась до  $-2,0$ В, то на анодной ветви при потенциалах положительнее  $-1,0$  В наблюдается три волны окисления продукта катодного процесса. Если поляризацию катода проводить до  $-2,2$  В и более, то в катодной ветви до потенциала выделения щелочного металла изменений в характере катодной ветви не наблюдается. Напротив, в этих условиях, все волны на анодной ветви практически сливаются в одну растянутую по оси потенциалов. При этом волна Б практически остается постоянной по высоте, волна В увеличивается по высоте, а волна Г уменьшается. При повышении концентрации молибдата лития до 10,0 моль.% на вольтамперной кривой в катодном цикле наблюдается тенденция раздвоение катодной волны А, а на анодной ветви характер вольтамперной зависимости сохраняется, с той лишь разницей, что все волны смещены на  $150 \div 200$  мВ в положительную область потенциалов. Это смещение волн, вызвана как увеличением концентрации молибдата в расплаве и изменением потенциала электрода сравнения с повышением концентрации молибдата лития в расплаве.

Рентгенофазовый анализ продукта потенциостатического электролиза при потенциалах волны А  $-1,75 \div -2,2$ В показал, что катодный осадок состоит из фазы карбида молибдена  $Mo_2C$  с примесями фазы свободного углерода.

Волны Б и В на анодной ветви мы связываем с растворением фазы карбида молибдена с образованием диоксида молибдена и молибдат иона соответственно по реакциям:



а на волне Г происходит окисление углерода до карбонат- иона

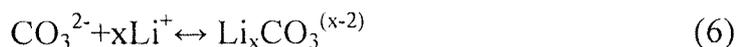
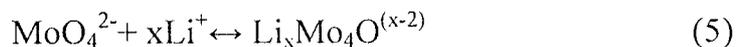


оксид – ион в карбонатном расплаве, содержащем катион  $\text{Li}^+$  образуется в результате Люксо - Флюдовских (кислотно-основных) равновесий



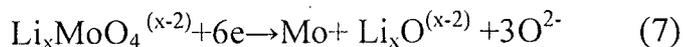
При электролизе расплава смеси  $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{MoO}_4$  не содержащем карбонат лития при температуре 1023 карбид молибдена на катоде не выделяется. Электросодержание карбида молибдена в расплавленной смеси  $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{Li}_2\text{CO}_3$  можно объяснить на основе принципа катионного (кислотно-основного) катализа, определяющего процессы электровосстановления жестких оксианионов в ионных расплавах.

В расплавленной системе  $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{Li}_2\text{CO}_3$  катион лития  $\text{Li}^+$  вступая в кислотно основное взаимодействие с молибдат и карбонат ионами образует катионизированные частицы  $\text{Li}_x\text{MoO}_4^{(x-2)}$  и  $\text{Li}_x\text{CO}_3^{(x-2)}$  с более низкими значениями энергетических барьеров восстановления по реакциям:



Комплексные ионы  $\text{Li}_x\text{MoO}_4^{(x-2)}$  и  $\text{Li}_x\text{CO}_3^{(x-2)}$  являются более электрофильными частицами чем ионы  $\text{MoO}_4^{2-}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  и восстанавливаются с образованием металлического молибдена и углерода

на катоде и в результате последующего их взаимодействия на атомарном уровне образуются нано-, субмикро- и микродисперсные порошки карбида молибдена.



Именно этим процессам соответствует наблюдаемая на вольтамперной кривой растянутая по оси потенциалов волна А на фиг. 1.

Таким образом, в карбонатном расплаве, содержащем слабополяризующие катионы ( $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$ ), карбонат и молибдат- ионы не проявляют электрохимическую активность до потенциалов выделения щелочных металлов. Поэтому в этих расплавленных системах электрохимический карбид молибдена не удается реализовать при температуре 1023К. В расплавленной системе  $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$  (5,0÷10,0 моль %) -  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (1,0 -5,0 моль %), содержащий катион лития  $\text{Li}^+$  за счет кислотно-основных взаимодействий и образования катионизированных комплексов  $\text{Li}_x\text{MoO}_4^{(x-2)}$  и  $\text{Li}_x\text{CO}_3^{(x-2)}$  происходит их электровосстановление с выделением металлического молибдена и углерода и реализация электросинтеза карбида молибдена становится возможным.

Принимая во внимание результаты вольтамперических измерений, было проведено электроосаждение карбида молибдена при температурах 1023-1073К в гальваностатическом режиме в широком интервале плотностей тока 0,5÷3,0 А/см<sup>2</sup>.

На рентгенограммах катодных осадков при различных температурах и плотностях тока, состава рабочего электролита присутствуют в основном характеристические линии фаз полукарбида молибдена  $\text{Mo}_2\text{C}$ , и следы фазы карбида молибдена  $\text{MoC}$  и графита (фиг. 2-6).

На фиг.1 представлены циклические вольтамперограммы эквимольного расплава  $K_2CO_3-Na_2CO_3$ , содержащего  $Li_2MoO_4$  и  $Li_2CO_3$ .

$C_{Li_2CO_3} = 3,0\%$  моль,%;  $C_{Li_2MoO_4}$  моль,%: 1,2-5,0; (3-7) - 10,0. Катод – Au. Кислород сравнения - кислородный.  $T=1023K$ . Потенциал возврата, В: -1,6 В (5 кривая); -2,0В (1,3 кривые); -2,1В (4 кривая); -2,2 (2,5 кривые); -2,5В(6 кривая)

На фиг. 2 представлена рентгенограмма порошка карбида молибдена полученного, электролизом расплава  $K_2CO_3$  (45,0 моль.%)- $Na_2CO_3$  (45,0 моль.%)- $Li_2CO_3$  (1,0 моль.%)-  $Li_2MoO_4$  (9,0 моль.%).  $T=1023 K$ . Плотность тока,  $A/cm^2$ : черная линия-0,5; красная линия-1,0, синяя-2,0; зеленая-3,0.

На фиг. 3 представлена рентгенограмма порошка карбида молибдена полученного, электролизом расплава  $K_2CO_3$  (44,0 моль.%)- $Na_2CO_3$  (44,0 моль.%)- $Li_2CO_3$  (2,2 моль.%)- (9,8 моль.%).  $T=1023K$ . Плотность тока,  $A/cm^2$ : черная линия-0,5; красная линия-1,0, синяя-2,0; зеленая-3,0.

На фиг. 4 представлена рентгенограмма порошка карбида молибдена полученного, электролизом расплава  $K_2CO_3$  (44,0 моль.%)- $Na_2CO_3$  (44,0 моль.%)- $Li_2CO_3$  (2,2 моль.%)-  $Li_2MoO_4$  (9,8 моль.%).  $T=1073K$ . Плотность тока,  $A/cm^2$ : черная линия-0,5; красная линия-1,0, синяя-2,0; зеленая-3,0.

На фиг. 5 представлена рентгенограмма порошка карбида молибдена полученного, электролизом расплава  $K_2CO_3$  (41,5 моль.%)- $Na_2CO_3$  (41,5 моль.%)- $Li_2CO_3$  (2,0 моль.%)-  $Li_2MoO_4$  (15,0 моль.%).  $T=1073K$ . Плотность тока,  $A/cm^2$ : черная линия-0,5; красная линия-1,0, синяя-1,0; зеленая-1,0; розовая-1,0; коричневая-1,0.

На фиг. 6 представлена рентгенограмма порошка карбида молибдена полученного, электролизом расплава  $K_2CO_3$  (43,0 моль.%)- $Na_2CO_3$  (43,0 моль.%)- $Li_2CO_3$  (4,5 моль.%)-  $Li_2MoO_4$  (9,5 моль.%).  $T=1173 K$ . Плотность тока,  $A/cm^2$ : черная линия-0,5; красная линия-1,0.

Из экспериментальных результатов представленных таблице и фигурах 2-6 можно сделать заключение, что в широком интервале плотности тока (0,5÷3,0) А/см<sup>2</sup>, температуры 1023÷1173К, состава электролизной ванны продукт электролиза представляет собой полукарбид молибдена Mo<sub>2</sub>C содержащий следы фазы свободного углерода (графита) и фазы карбида молибдена MoC. При увеличении температуры электролиза от 1023 К до 1173К содержание фазы свободного углерода уменьшается и на рентгенограмме (фиг.6) характеристические линии свободного углерода отсутствуют. Фаза MoC при температуре 1173К в катодном осадке также практически не обнаруживается.

**Таблица. Зависимость фазового состава катодного осадка и напряжения на ванне от состава электролита, плотности тока и температуры**

	Состав электролита, моль %	T, K	i, А/см <sup>2</sup>	U, В	Фазовый состав катодного осадка
Пример 1	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - 45,0	1023	0,5	1,7-1,8	Mo <sub>2</sub> C+следы С
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - 45,0		1,0	1,8-1,95	Mo <sub>2</sub> C+следы MoC <sub>4</sub> +C
	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - 1,0		2,0	2,0-2,1	Mo <sub>2</sub> C+следы MoC+C
	Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> - 9,0		3,0	2,2-2,4	Mo <sub>2</sub> C+графит С
Пример 2	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - 44,0	1023	0,5	1,6-1,7	Mo <sub>2</sub> C+следы С
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - 44,0		1,0	1,9-2,0	Mo <sub>2</sub> C+следы С
	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - 2,2		2,0	2,2-2,4	Mo <sub>2</sub> C+следы С
	Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> - 9,8		3,0	3,0-3,1	Mo <sub>2</sub> C+следы MoC+C
Пример 3	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - 44,0	1073	0,5	1,0-1,2	Mo <sub>2</sub> C+следы MoC+C
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - 44,0		1,0	1,7-1,8	Mo <sub>2</sub> C+следы MoC+C
	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - 2,2		2,0	1,8-2,0	Mo <sub>2</sub> C+следы MoC+C
	Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> - 9,8		3,0	2,1-2,3	Mo <sub>2</sub> C+следы MoC+C
Пример 4	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - 41,5	1073	0,5	1,0-1,0	Mo <sub>2</sub> C+следы С
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - 41,5		1,0	1,3-1,4	Mo <sub>2</sub> C+следы С
	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - 2,0		2,0	1,5-1,7	Mo <sub>2</sub> C+следы С
	Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> - 15,0		3,0	2,1-2,3	Mo <sub>2</sub> C+следы MoC+C
Пример 5	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - 43,0	1173	0,5	0,8-0,9	Mo <sub>2</sub> C+следы С
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - 43,0		1,0	0,9-1,0	Mo <sub>2</sub> C+следы С
	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - 4,5		2,0	1,0-1,2	Mo <sub>2</sub> C+следы С
	Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> - 9,5		3,0	1,3-1,5	Mo <sub>2</sub> C+следы С

Технический результат - осуществлено совместное электровосстановления молибдат- и карбонат ионов на фоне расплава смеси карбонатов щелочных металлов и с использованием этих расплавленных систем реализован процесс электрохимического синтеза высокодисперсных порошков карбида молибдена.

### Формула изобретения

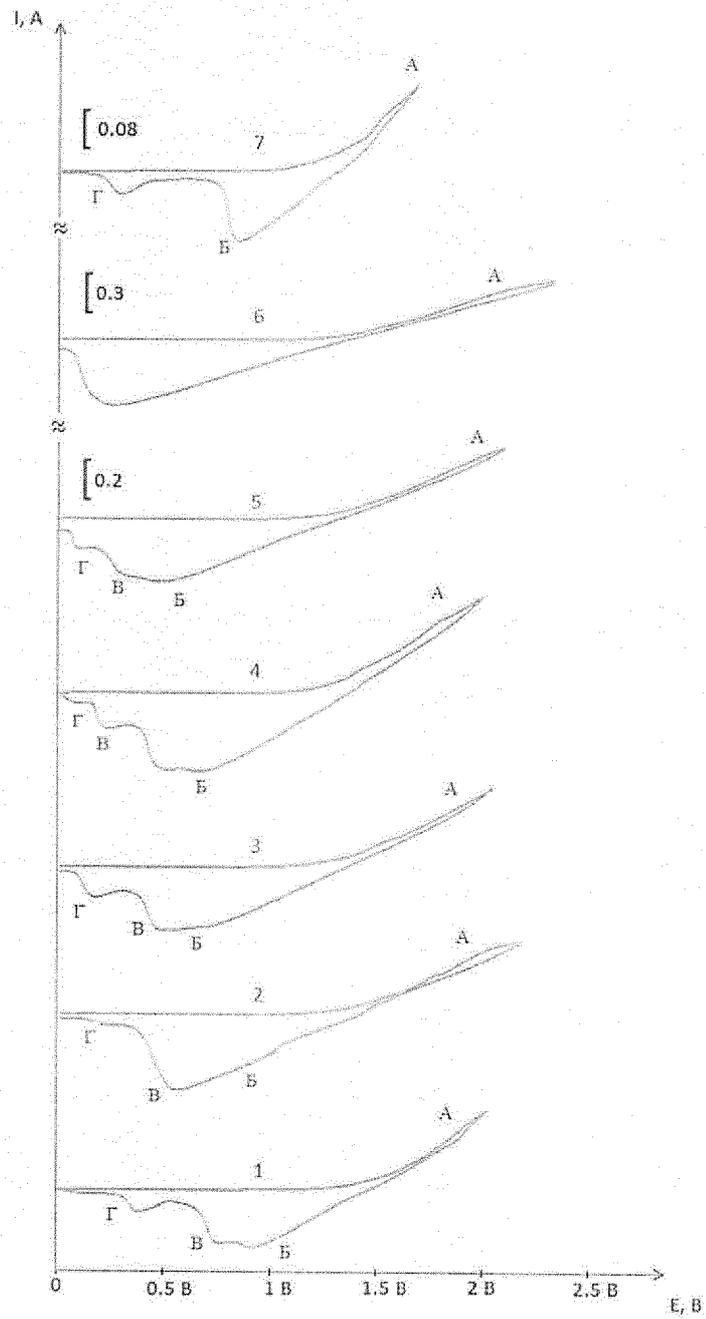
1. Электрохимический способ получения карбида молибдена содержащий молибдат и карбонат лития, отличающийся тем что, вместо вольфрамата натрия используют эквимольную смесь карбоната натрия и лития.

2. Способ по п.1. отличающийся тем, что электролиз ведут в расплаве электролита, при следующем соотношении компонентов, моль %:

$K_2CO_3$	43,0 - 45,0
$Na_2CO_3$	43,0 - 45,0
$Li_2CO_3$	1,0 - 4,5
$Li_2MoO_4$	9,0-9,5

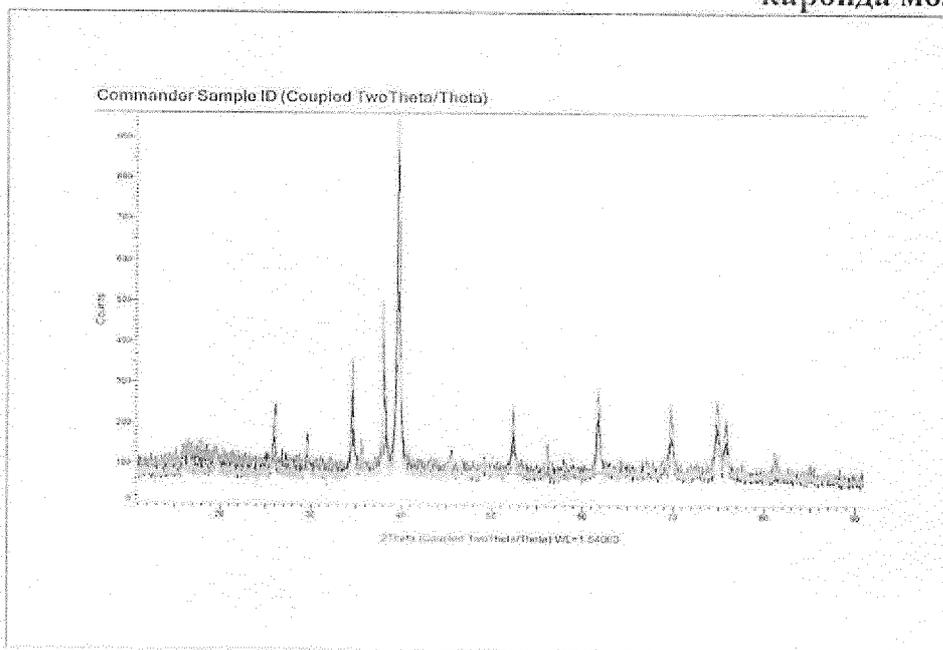
при температурах в интервале 1073-1173К и плотности тока  $0,5 \div 3,0$  А/см<sup>2</sup>.

Циклические вольтамперограммы  
эквимольного расплава  $K_2CO_3-Na_2CO_3$



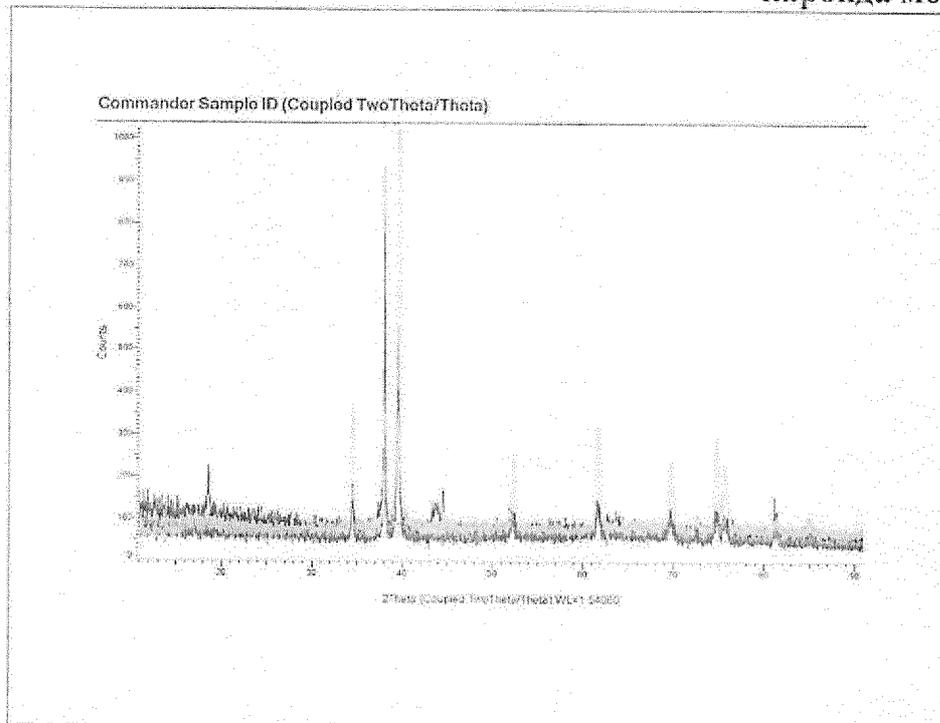
Фиг. 1.

Рентгенограмма порошка  
карбида молибдена



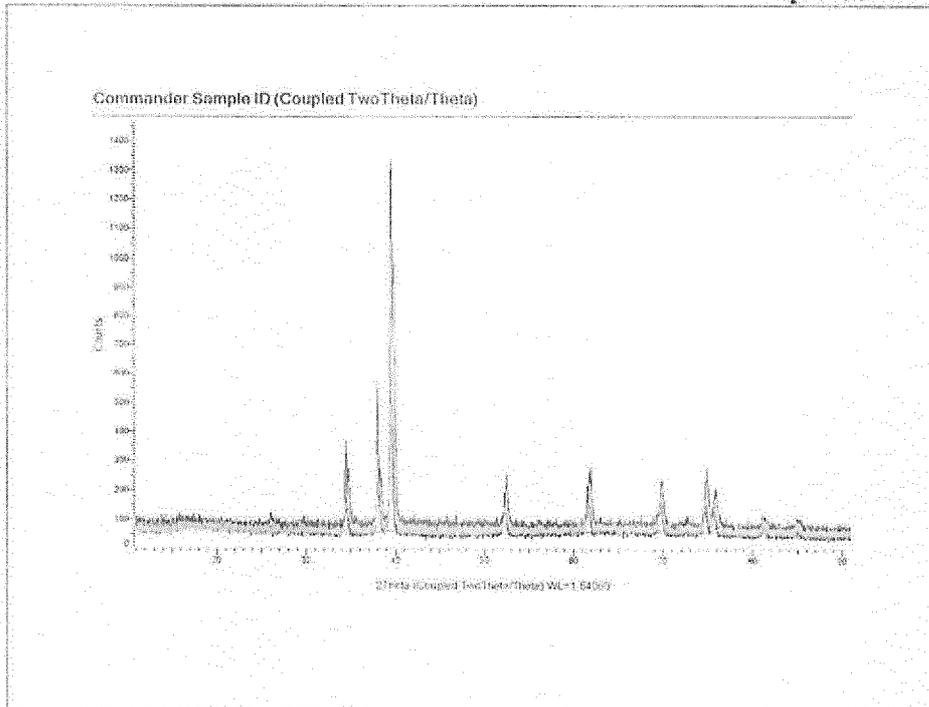
Фиг. 2

Рентгенограмма порошка  
карбида молибдена



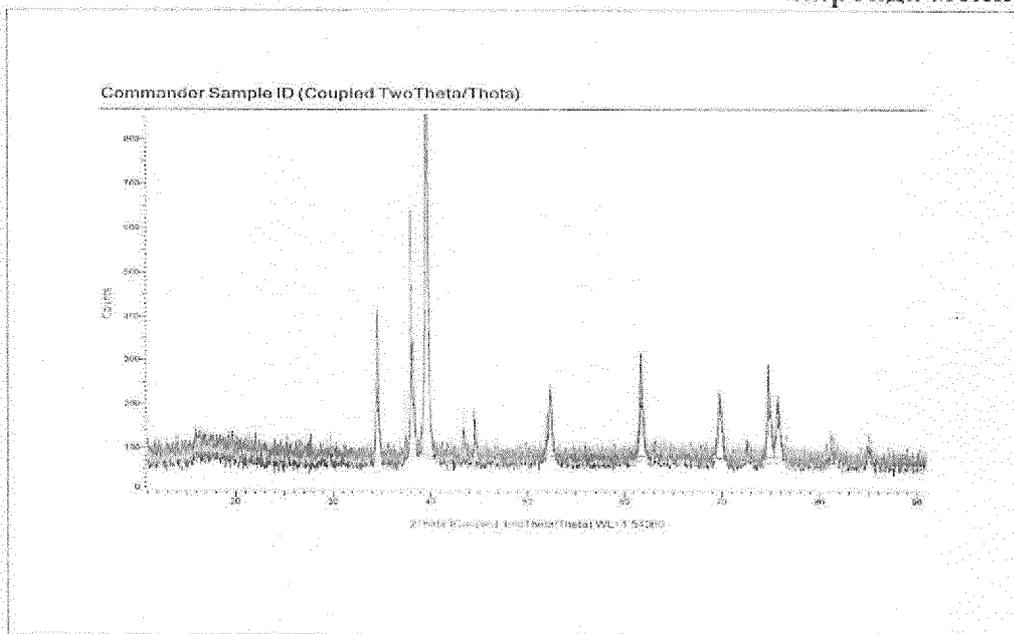
Фиг.3

Рентгенограмма порошка  
карбида молибдена



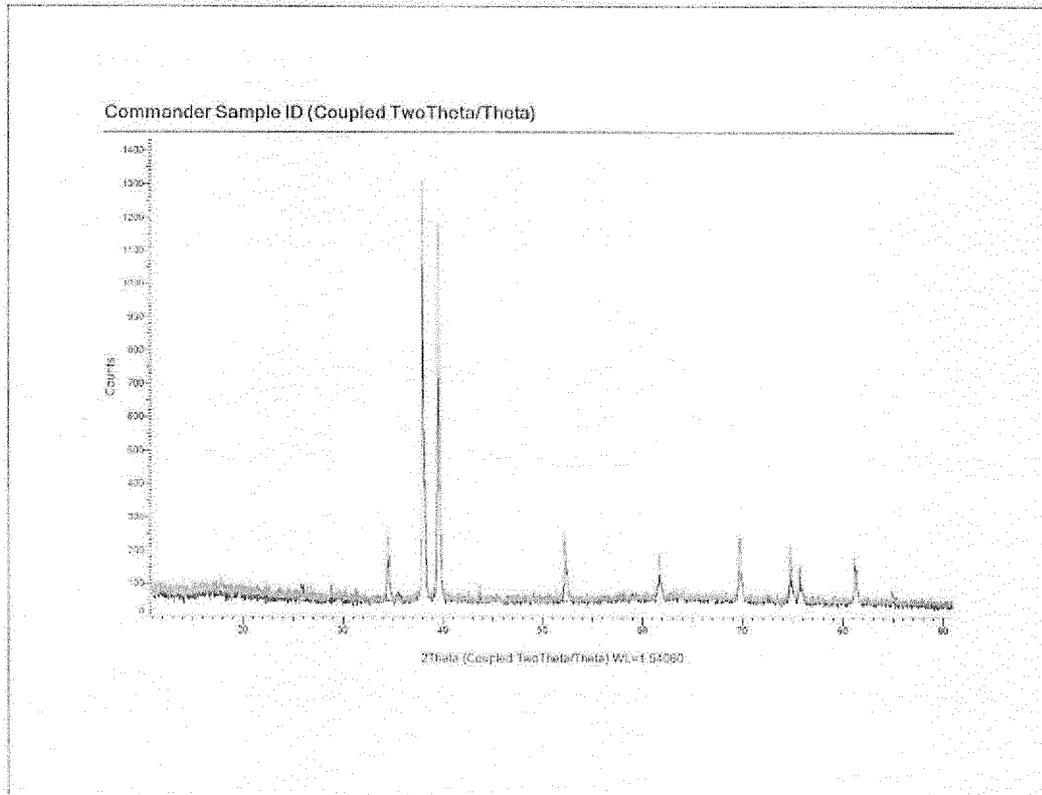
Фиг. 4

Рентгенограмма порошка  
карбида молибдена



Фиг. 5

Рентгенограмма порошка  
карбида молибдена



Фиг. 6

**ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ**

(статья 15(3) ЕАПК и правило 42 Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:

**202100006****А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:****C25B 1/00 (2006.01)**  
**C01B 32/949 (2017.01)**

Согласно Международной патентной классификации (МПК)

**Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:**Просмотренная документация (система классификации и индексы МПК)  
C25B 1/00, C25C 5/00, 5/04 C01B 32/00, 32/949, B82B 3/00Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины)  
ЕАРАТIS, РАТЕНТSCOPE, ЕSPАСЕНЕТ**В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ**

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
Y	RU 2459015 C2 (ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ "КАБАРДИНО-БАЛКАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Х.М.БЕРБЕКОВА) 2012-02-27 формула, примеры 1-7	1-2
Y	CN 107746057 A (UNIV BEIJING SCIENCE & TECH) 2018-03-02 формула, реферат, примеры 1-5	1-2
Y	RU 2661298 C2 (ООО "КАТАЛИЗАТОРЫ") 2018-03-02 формула, с.3, примеры 1-3	1-2
A	RU 2372421 C1 (ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Х.М.БЕРБЕКОВА) 2009-11-10 формула, с.3-4	1-2
A	SU 1717539 A1 (ХАБАРОВСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ ИНСТИТУТА МАШИНОВЕДЕНИЯ И МЕТАЛЛУРГИИ ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО ОТДЕЛЕНИЯ АН СССР) 1992-03-07 формула, колонки 2-4	1

 последующие документы указаны в продолжении

\* Особые категории ссылочных документов:

«А» - документ, определяющий общий уровень техники

«D» - документ, приведенный в евразийской заявке

«E» - более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее

«O» - документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.

"P" - документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета"

«T» - более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения

«X» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности

«Y» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории

«&amp;» - документ, являющийся патентом-аналогом

«L» - документ, приведенный в других целях

Дата проведения патентного поиска: **20/07/2021**

Уполномоченное лицо:

Заместитель начальника Управления экспертизы

Начальник отдела химии и медицины


  
 А.В. Чебан