

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **043369**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.05.19

(51) Int. Cl. **C25B 1/00 (2021.01)**
C01B 32/949 (2017.01)

(21) Номер заявки
202100006

(22) Дата подачи заявки
2021.01.13

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

(31) **2020136298**

(32) **2020.11.05**

(33) **RU**

(43) **2022.05.31**

(56) **RU-C2-2459015**
CN-A-107746057
RU-C2-2661298
RU-C1-2372421
SU-A1-1717539

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

**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)**

(74) Представитель:

Маржохова М.Х. (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 реализации 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.

B1

043369

043369

B1

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 г., 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.J., High-temperature electrochemical synthesis of carbides, silicides and borides of IV-group metals in ionic melts // Journal of Applied Electrochemistry, 2002, p. 573-279.

Недостатки способов.

Вследствие низкой растворимости 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 ($\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{CO}_3$) содержат до 85 мол.% дорогостоящего вольфрамата натрия как расплавленной среды, на фоне которого происходит совместное электровыделение молибдена и углерода на катоде с последующим взаимодействием 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.

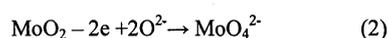
В качестве катода использовали никелевый пруток диаметром 3,0 мм, площадью $2,0\text{-}4,0 \text{ cm}^2$, а анодом и одновременно емкостью для расплава служил графитовый тигель марки МПГ-7. Электролиз осуществляли в расплавленной смеси $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$, содержащей Li_2MoO_4 (1,0-15,0 мол.%) и Li_2CO_3 (1,0-5,0 мол.%). Продолжительность электролиза - 60 мин. В процессе электролиза катодный осадок, осаждающийся на никелевом электроде в виде карбидно-солевой "груши", отмывали от электролита в кипящей дистиллированной воде. После электролиза центрифугировали, высушивали в сушильном шкафу при температуре 423 К 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.

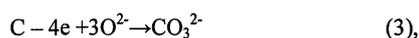
На фиг. 1 представлены циклические вольтамперограммы расплава эквимольной смеси $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$, содержащей, мол.%. Li_2CO_3 - 3,0; и Li_2MoO_4 - 5,0, на золотом электроде относительно кислородного электрода сравнения при температуре 1023 К. На катодной ветви при потенциалах 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 мол.% 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 150-200 мВ в положительную область потенциалов. Это смещение волн вызвано 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 - 1,75-2,2 В показал, что катодный осадок состоит из фазы карбида молибдена Mo_2C с примесями фазы свободного углерода.

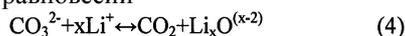
Волны Б и В на анодной ветви авторы связывают с растворением фазы карбида молибдена с образованием диоксида молибдена и молибдат-иона соответственно по реакциям



а на волне Г происходит окисление углерода до карбонат-иона

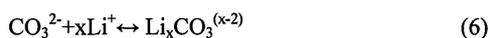
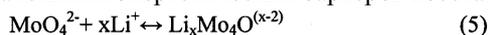


оксид-ион в карбонатном расплаве, содержащем катион Li^+ , образуется в результате Люксо-Флюдовских (кислотно-основных) равновесий

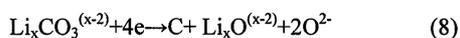
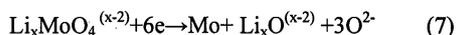


При электролизе расплава смеси K_2CO_3 - Na_2CO_3 - Na_2MoO_4 , не содержащем карбонат лития при температуре 1023 К, карбид молибдена на катоде не выделяется. Электросодержание карбида молибдена в расплавленной смеси K_2CO_3 - Na_2CO_3 - Li_2MoO_4 - Li_2CO_3 можно объяснить на основе принципа катионного (кислотно-основного) катализа, определяющего процессы электровосстановления жестких оксианионов в ионных расплавах.

В расплавленной системе K_2CO_3 - Na_2CO_3 - Li_2MoO_4 - Li_2CO_3 катион лития Li^+ , вступая в кислотно-основное взаимодействие с молибдат и карбонат-ионом, образует катионизированные частицы $Li_xMo_4O^{(x-2)}$ и $Li_xCO_3^{(x-2)}$ с более низкими значениями энергетических барьеров восстановления по реакциям



Комплексные ионы $Li_xMo_4O^{(x-2)}$ и $Li_xCO_3^{(x-2)}$ являются более электрофильными частицами, чем ионы MoO_4^{2-} и 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 (K^+ и 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 1023 К. В расплавленной системе K_2CO_3 - Na_2CO_3 - Li_2MoO_4 (5,0-10,0 мол.%) - Li_2CO_3 (1,0-5,0 мол.%), содержащей катион лития Li^+ , за счет кислотно-основных взаимодействий и образования катионизированных комплексов $Li_xMo_4O^{(x-2)}$ и $Li_xCO_3^{(x-2)}$ происходит их электровосстановление с выделением металлического молибдена и углерода и реализация электросинтеза карбида молибдена становится возможной.

Принимая во внимание результаты вольтамперических измерений, было проведено электроосаждение карбида молибдена при температурах 1023-1073 К в гальваностатическом режиме в широком интервале плотностей тока 0,5-3,0 А/см².

На рентгенограммах катодных осадков при различных температурах и плотностях тока состава рабочего электролита присутствуют в основном характеристические линии фаз полукарбида молибдена Mo_2C и следы фазы карбида молибдена 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 . CLi_2CO_3 - 3,0 мол.%; CLi_2MoO_4 - 1,2-5,0; (3-7)-10,0 мол.%. Катод - Au. Кислород сравнения - кислородный. Т=1023 К. Потенциал возврата, В: -1,6 (5 кривая); -2,0 (1, 3 кривые); -2,1 (4 кривая); -2,2 (2, 5 кривые); -2,5 (6 кривая).

На фиг. 2 представлена рентгенограмма порошка карбида молибдена, полученного электролизом расплава K_2CO_3 (45,0 мол.%) - Ka_2CO_3 (45,0 мол.%) - Li_2CO_3 (1,0 мол.%) - Li_2MoO_4 (9,0 мол.%). Т=1023 К. Плотность тока, А/см²: 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 мол.%) - Na_2CO_3 (44,0 мол.%) - Li_2CO_3 (2,2 мол.%) - (9,8 мол.%). Т=1023 К. Плотность тока, А/см²: 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 мол.%) - Na_2CO_3 (44,0 мол.%) - Li_2CO_3 (2,2 мол.%) - Li_2MoO_4 (9,8 мол.%). Т=1073 К. Плотность тока, А/см²: 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 мол.%) - Na_2CO_3 (41,5 мол.%) - Li_2CO_3 (2,0 мол.%) - Li_2MoO_4 (15,0 мол.%). Т=1023 К. Плотность тока, А/см²: 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 мол.%) - Na_2CO_3 (43,0 мол.%) - Li_2CO_3 (4,5 мол.%) - Li_2MoO_4 (9,5 мол.%). Т=1023 К. Плотность тока, А/см²: черная линия - 0,5; красная линия - 1,0.

Из экспериментальных результатов, представленных в таблице и на фиг. 2-6, можно сделать заключение, что в широком интервале плотности тока 0,5-3,0 А/см², температуры 1023-1173 К, состава элек-

тролизной ванны продукт электролиза представляет собой полукарбид молибдена Mo_2C , содержащий следы фазы свободного углерода (графита) и фазы карбида молибдена MoC . При увеличении температуры электролиза от 1023 до 1173 К содержание фазы свободного углерода уменьшается и на рентгенограмме (фиг. 6) характеристические линии свободного углерода отсутствуют. Фаза MoC при температуре 1173 К в катодном осадке также практически не обнаруживается.

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

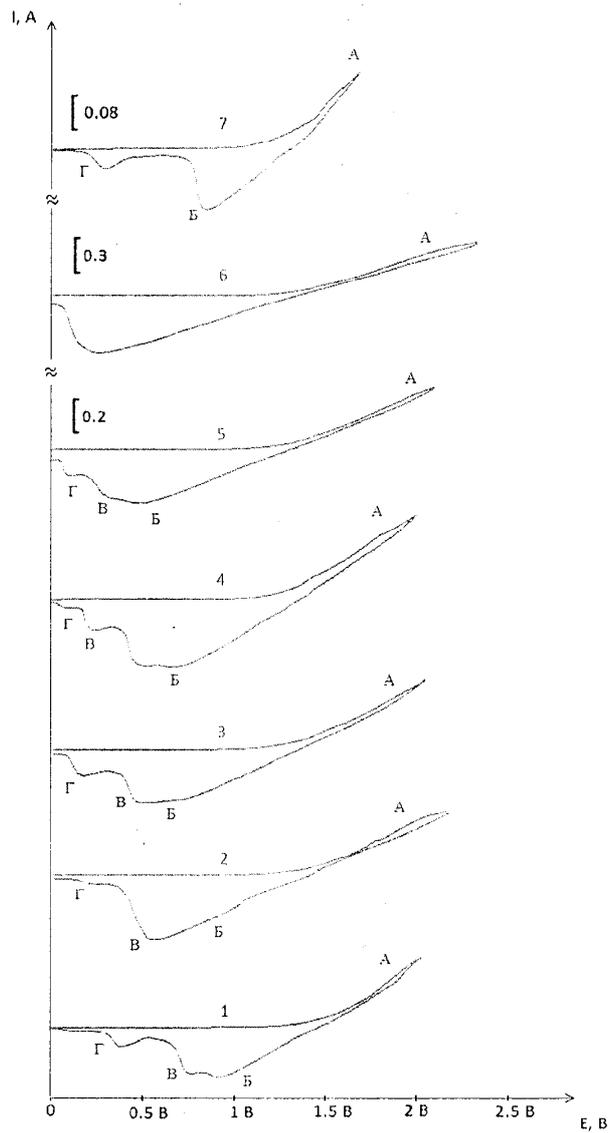
	Состав электролита, моль %	T, K	i, A/cm ²	U, В	Фазовый состав катодного осадка
Пример 1	K_2CO_3 - 45,0	1023	0,5	1,7-1,8	Mo_2C +следы С
	Na_2CO_3 - 45,0		1,0	1,8-1,95	Mo_2C +следы MoC_4 +С
	Li_2CO_3 - 1,0		2,0	2,0-2,1	Mo_2C +следы MoC +С
	Li_2MoO_4 - 9,0		3,0	2,2-2,4	Mo_2C +графит С
Пример 2	K_2CO_3 - 44,0	1023	0,5	1,6-1,7	Mo_2C +следы С
	Na_2CO_3 - 44,0		1,0	1,9-2,0	Mo_2C +следы С
	Li_2CO_3 - 2,2		2,0	2,2-2,4	Mo_2C +следы С
	Li_2MoO_4 - 9,8		3,0	3,0-3,1	Mo_2C +следы MoC +С
Пример 3	K_2CO_3 - 44,0	1073	0,5	1,0-1,2	Mo_2C +следы MoC +С
	Na_2CO_3 - 44,0		1,0	1,7-1,8	Mo_2C +следы MoC +С
	Li_2CO_3 - 2,2		2,0	1,8-2,0	Mo_2C +следы MoC +С
	Li_2MoO_4 - 9,8		3,0	2,1-2,3	Mo_2C +следы MoC +С
Пример 4	K_2CO_3 - 41,5	1073	0,5	1,0-1,0	Mo_2C +следы С
	Na_2CO_3 - 41,5		1,0	1,3-1,4	Mo_2C +следы С
	Li_2CO_3 - 2,0		2,0	1,5-1,7	Mo_2C +следы С
	Li_2MoO_4 - 15,0		3,0	2,1-2,3	Mo_2C +следы MoC +С
Пример 5	K_2CO_3 - 43,0	1173	0,5	0,8-0,9	Mo_2C +следы С
	Na_2CO_3 - 43,0		1,0	0,9-1,0	Mo_2C +следы С
	Li_2CO_3 - 4,5		2,0	1,0-1,2	Mo_2C +следы С
	Li_2MoO_4 - 9,5		3,0	1,3-1,5	Mo_2C +следы С

Технический результат - осуществлено совместное электровосстановление 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

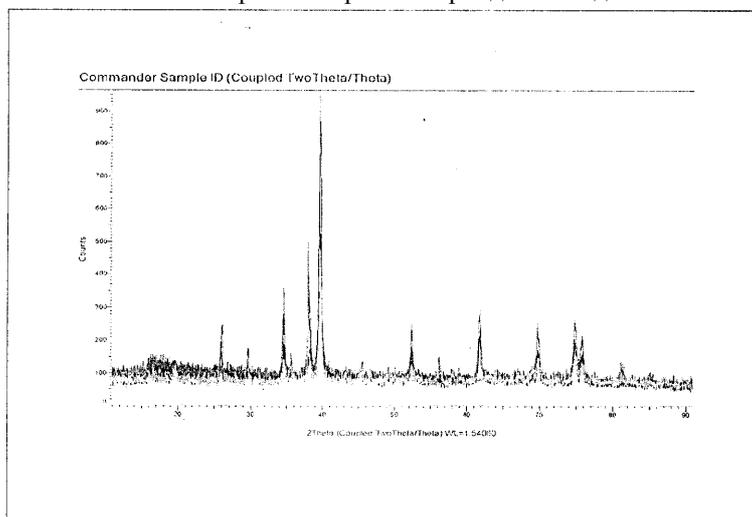
Электрохимический способ получения карбида молибдена, включающий электролиз расплава, содержащего молибдат и карбонат лития, отличающийся тем, что электролиз проводят 60 мин в расплаве электролита, содержащем эквимольную смесь карбоната натрия и лития при следующем соотношении компонентов, мол. %: K_2CO_3 - 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 800-900°C и плотности тока 0,5-3,0 A/cm², где полученный катодный осадок отмывают в кипящей дистиллированной воде, центрифугируют и высушивают в сушильном шкафу при температуре 150°C.

Циклические вольтамперограммы эквимольного расплава $K_2CO_3-Na_2CO_3$



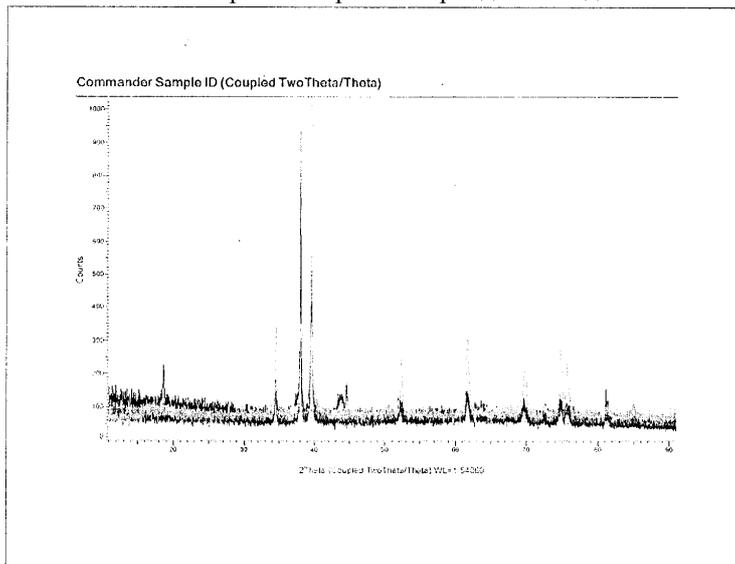
Фиг. 1

Рентгенограмма порошка карбида молибдена



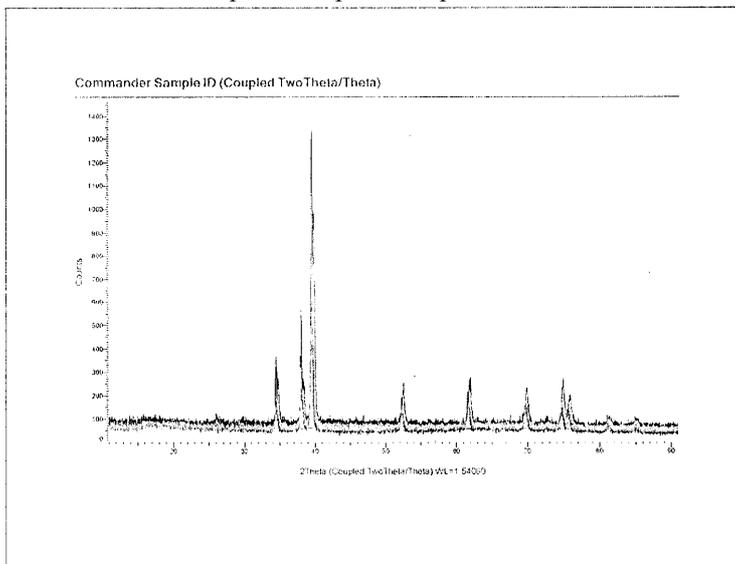
Фиг. 2

Рентгенограмма порошка карбида молибдена



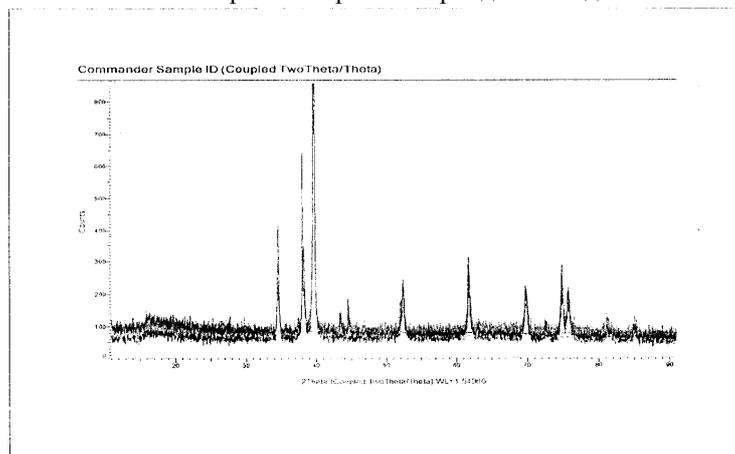
Фиг. 3

Рентгенограмма порошка карбида молибдена



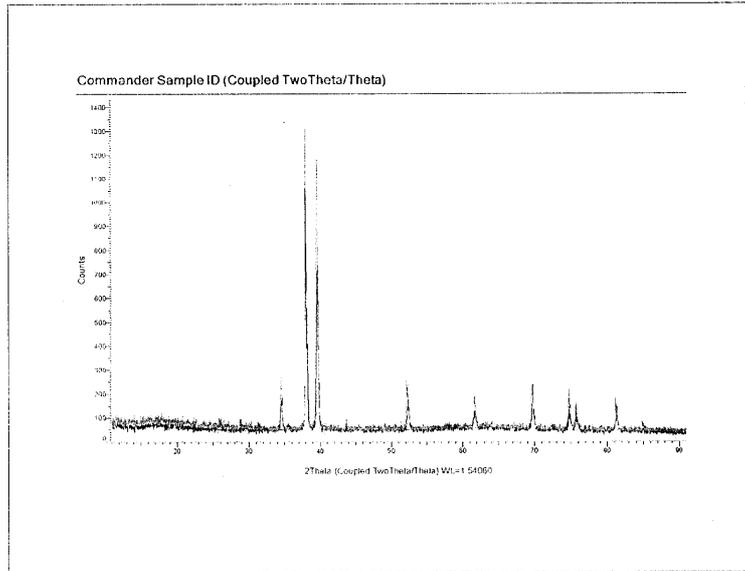
Фиг. 4

Рентгенограмма порошка карбида молибдена



Фиг. 5

Рентгенограмма порошка карбида молибдена



Фиг. 6

