

УДК 541.135

**ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СУБМИКРО- И МИКРОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ
КАРБИДА МОЛИБДЕНА ИЗ КАРБОНАТНО-МОЛИБДАТНЫХ РАСПЛАВОВ**

© 2021 г. Х. Б. Кушхов^{а, *}, Р. Х. Карацуква^а, М. Н. Лигидова^а, А. А. Хотов^а,
Ж. З. Али^а, З. А. Жаникаева^а, М. Х. Маржохова^а

^аФБГОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»,
Нальчик, Россия

*e-mail: hasbikushchov@yahoo.com

Поступила в редакцию 12.10.2020 г.

После доработки 26.10.2020 г.

Принята к публикации 11.11.2020 г.

Установлены закономерности совместного электровыделения углерода и молибдена из карбонатно-молибдатных расплавов в диапазоне температур 1023–1123 К. Показано, что в карбонатно-молибдатном расплаве, содержащем слабополяризующие катионы (K^+ и Na^+), карбонат- и молибдат-ионы не участвуют в процессах катодного восстановления вплоть до потенциалов выделения щелочных металлов. В расплавленной системе $K_2CO_3-Na_2CO_3-Li_2CO_3-Li_2MoO_4$, содержащей катион Li^+ , за счет кислотно-основных взаимодействий и последующего образования катионизированных комплексов $Li_xMoO_4^{(x-2)}$ и $Li_xCO_3^{(x-2)}$ происходит их электровосстановление до металлического молибдена и углерода на катоде, а последующее их взаимодействие на атомарном уровне – к образованию карбида молибдена. Основываясь на результатах электрохимической диагностики методом вольтамперометрии, проведено электроосаждение карбида молибдена в широком интервале температур 1023–1073 К, плотности тока 0.5–3.0 А/см², в зависимости от состава электролита. Установлено, что с повышением температуры содержание фаз примеси (МоС и С) уменьшается, и при 1173 К эти фазы в продукте не обнаруживаются. Исследован элементный и гранулометрический состав, морфология и микроструктура частиц порошка карбида молибдена. Результаты этих исследований свидетельствуют, что размер частиц порошка карбида молибдена, полученного методом электрохимического синтеза, находится в субмикро- и микродиапазоне.

Ключевые слова: расплавы карбонатов щелочных металлов, электросинтез, электровосстановление, карбид молибдена, кислотно-основные взаимодействия

DOI: 10.31857/S0235010621020055

ВВЕДЕНИЕ

Ранее в работах [1–5] были разработаны физико-химические основы 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 кислородсодержащих (вольфраматно-молибдатно-карбонатных) расплавах. Вследствие низкой растворимости CO_2 в хлоридно-оксидных, смешанных галогенидно-кислородсодержащих расплавах [6–8] данный способ позволяет осуществлять процесс синтеза при сравнительно низкой плотности тока (оптимальное значение

0.1 А/см²). Вольфраматно-молибдатно-карбонатные расплавы позволяют реализовать более чем на порядок высокие скорости процесса (до 3.0 А/см²). Однако эти расплавленные электролиты (N₂WO₄—Li₂MoO₄—Li₂CO₃) содержат до 85 мол. % дорогостоящего вольфрамата натрия, на фоне которого происходит совместное электровыделение молибдена и углерода на катоде, а также последующее взаимодействие на атомарном уровне с образованием высокодисперсных порошков карбида молибдена.

Электрохимические процессы в расплавах карбонатов щелочных металлов в атмосфере воздуха и диоксида углерода под избыточным давлением изучены нами в работе [9]. Эти исследования показали, что в эвтектическом расплаве K₂CO₃—Na₂CO₃ карбонат-ион устойчив и не проявляет электрохимическую активность в катодной области до потенциалов разряда катионов щелочных металлов. Добавление карбоната лития, содержащего катион с большей поляризующей силой в расплав K₂CO₃—Na₂CO₃ смещает кислотно-основное равновесие в сторону образования CO₂ и влияет на электрохимическое поведение карбонатных расплавов, приводя к появлению катодной волны восстановления CO₂ до элементарного углерода.

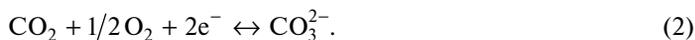
С целью упрощения и удешевления процесса электрохимического синтеза высокодисперсных порошков карбида молибдена нами в настоящей работе изучена возможность осуществления совместного электровосстановления молибдат- и карбонат-ионов на фоне эквимольного расплава смеси карбонатов калия и натрия, и реализация с использованием этих расплавленных систем процесса электрохимического синтеза высокодисперсных порошков карбида молибдена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для решения поставленных задач нами использованы метод циклической вольтамперометрии, гальвано- и потенциостатический электролиз. Вольтамперные исследования и электролиз проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке из коррозионностойкой нержавеющей стали, которая позволяла проводить измерения при температурах до 1173 К. Измерения потенциалов проводили относительно кислородно-карбонатного электрода сравнения (золото). На этом электроде в воздушной атмосфере при температурах ниже температуры термической устойчивости карбонатного расплава устанавливается равновесие:



При температурах выше термического разложения расплава смеси карбонатов щелочных металлов функция электрода может изменяться, и он работает как кислородно-карбонатный электрод.



Обратимость такого электрода в карбонатных расплавах обоснована в работах [10–12]. В качестве рабочих электродов использовали электроды из золота в виде проволоки диаметром 0.5 мм, глубина погружения в расплав — 10–15 мм. Анодом, и одновременно контейнером для расплава, служил стеклоуглеродный тигель объемом 30 см³. В качестве фонового электролита, с целью снижения температуры была выбрана эквимольная смесь K₂CO₃—Na₂CO₃. Для ее приготовления использовали химически чистые карбонаты калия и натрия. В работе также были использованы химически чистые карбонат лития, молибдаты натрия и лития. Соли перед проведением эксперимента сушили в вакуумном шкафу при температуре 473 К в течение 5 ч, а затем прокаливали в муфельной печи в течение 4 ч при температуре 673°C. Все реактивы хранили в сухом перчаточном боксе LabStar (Германия). Для поддержания необходимого режима рабочей температуры 973–1173 К применяли печь сопротивления шахтного ти-

па, в качестве нагревательных элементов которой использовали силитовые стержни. Автоматическое регулирование температуры осуществлялось с помощью электронного терморегулятора ОВЕН-ТРМ-1, использовалась хромель-алюмелевая термопара (точность поддержания температуры ± 1 К). Для получения вольтамперных зависимостей использовали электрохимический комплекс Autolab Nova 2013 (Голландия), согласованного с компьютерной системой управления. В качестве источника питания для проведения электролиза применяли источник тока БП-5А.

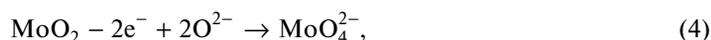
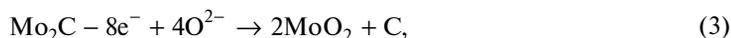
Для определения фазового, элементного, гранулометрического состава, микроструктуры катодных осадков использовали рентгеновские дифрактометры D2 Phaser (Германия), XRD-7000 фирмы Shimadzu (Япония), рентгенофлуорисцентный спектрометр Спектроскон МАКС GV (Россия), лазерный анализатор размера частиц Fritsch Analisette-22 Nano Tech plus (Германия), сканирующий электронный микроскоп Vega 3 LMN (Чехия) с системой для рентгеновского микроанализа X-Max (Великобритания).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены циклические вольтамперограммы расплава эквимольной смеси $K_2CO_3-Na_2CO_3$, содержащей 3.0 мол. % Li_2CO_3 и 5.0 мол. % Li_2MoO_4 , 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 -1.15 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 к раздвоению 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, по-видимому, вызвано увеличением концентрации молибдата в расплаве и изменением потенциала электрода сравнения с повышением концентрации молибдата натрия в расплаве.

Рентгенофазовый анализ продукта потенциостатического электролиза при потенциалах $-1.75...-2.2$ В (область потенциалов волны А) показал, что катодный осадок состоит из фазы карбида молибдена Mo_2C с примесями фазы свободного углерода.

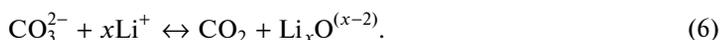
Волны Б и В на анодной ветви мы связываем с растворением фазы карбида молибдена и образованием молибдат-иона соответственно по реакциям:



а в расплаве происходит окисление углерода до карбонат-иона



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



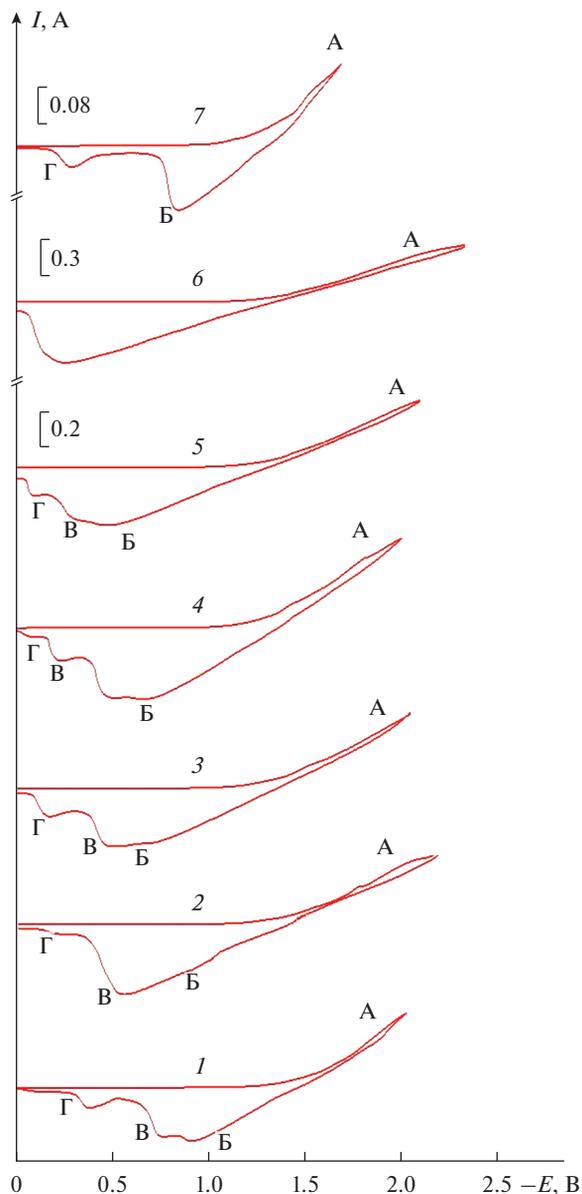
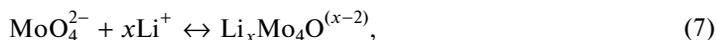


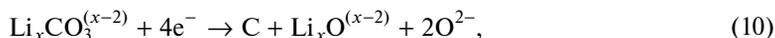
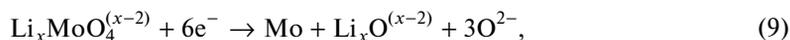
Рис. 1. Циклические вольтамперограммы эквимольного расплава $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$, содержащего Li_2MoO_4 и Li_2CO_3 , $C_{\text{Li}_2\text{CO}_3} = 3.0$ мол. %; $C_{\text{Li}_2\text{MoO}_4}$, мол. %: 1.2–5.0; (3–7) – 10.0. Катод – Au. Электрод сравнения – кислородный. $T = 1023$ 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).

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 К карбид молибдена на катоде не выделяется. Электроосаждение карбида молибдена в расплавленной смеси $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--}$

$\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Li}_2\text{CO}_3$ можно объяснить на основе принципа катионного (кислотно-основного) катализа, определяющего процессы электровосстановления жестких оксион-ионов в ионных расплавах [13, 14]. 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 Li^+ , вступая в кислотно-основное взаимодействие с молибдат- и карбонат-ионом, 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 MoO_4^{2-} и CO_3^{2-} , и восстанавливаются с образованием металлического молибдена и углерода на катоде, а в результате последующего их взаимодействия на атомарном уровне образуются нано-, субмикроскопические и микродисперсные порошки карбида молибдена.



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

Таким образом, в карбонатном расплаве, содержащем слабополяризующие катионы (K^+ и Na^+), карбонат- и молибдат-ионы в катодной области не проявляют электрохимическую активность до потенциалов выделения щелочных металлов. Поэтому в этих расплавленных системах электрохимический синтез карбида молибдена не удастся реализовать при температуре 1023 К. 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 мол. %)– Li_2CO_3 (30 мол. %), содержащей катион лития 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, при этом электросинтез карбида молибдена становится возможным.

Принимая во внимание результаты вольтамперметрических измерений, нами было проведено электроосаждение карбида молибдена в диапазоне температур 1023–1073 К в гальваностатическом режиме в широком интервале плотностей тока 0.5–3.0 А/см². Для этой цели в качестве катода использовали никелевый прутки диаметром 3.0 мм, площадью 2.0–4.0 см², а в качестве анода – графитовый тигель марки МПГ-7. Электролиз осуществляли в расплавленной эквимольной смеси $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$, содержащей Li_2MoO_4 1.0–15.0 и Li_2CO_3 – 1.0–5.0 мол. %. Продолжительность электролиза 60 мин. В процессе электролиза катодный осадок осаждается на никелевом электроде в виде карбидно-солевой “груши” (рис. 2), его отмывали от электролита в кипящей дистиллированной воде, центрифугировали, высушивали в сушильном шкафу при температуре 423 К и взвешивали.

В табл. 1 представлены состав электролизной ванны, условия проведения электролиза (плотность тока, температура), фазовый состав катодного продукта. На рентгенограммах катодных осадков (рис. 3–7) при различных температурах и плотностях тока,



Рис. 2. Внешний вид карбидно-солевой “груши”, полученной электролизом расплава $45\text{K}_2\text{CO}_3\text{--}45\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--}1\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--}9\text{Li}_2\text{MoO}_4$ (мол. %). $T = 1023$ К. Плотность тока – 2.0 A/cm^2 .

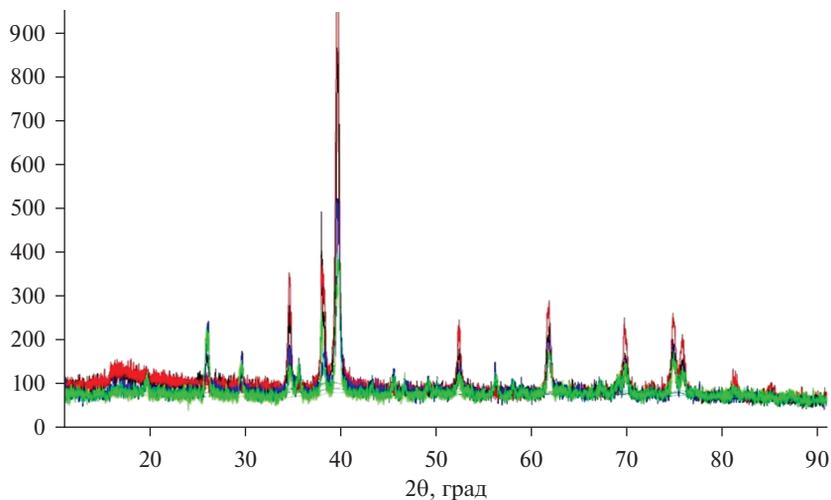


Рис. 3 Рентгенограмма порошка карбида молибдена полученного, электролизом расплава $45\text{K}_2\text{CO}_3\text{--}45\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--}1\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--}9\text{Li}_2\text{MoO}_4$ (мол. %). $T = 1023$ К. Плотность тока, A/cm^2 : черная линия – 0.5; красная линия – 1.0, синяя – 2.0; зеленая – 3.0.

составе рабочего электролита присутствуют в основном характеристические линии фаз полукарбида молибдена Mo_2C , следы фазы карбида молибдена MoC и графита.

Из экспериментальных результатов, представленных в табл. 1 и на рис. 3–7, можно сделать заключение, что в широком интервале плотности тока ($0.5\text{--}3.0$) A/cm^2 , темпе-

Таблица 1. Зависимость фазового состава катодного осадка и напряжения на ванне от состава электролита, плотности тока и температуры

| | Состав электролита, мол. % | <i>T</i> , К | <i>i</i> , А/см ² | <i>U</i> , В | Фазовый состав катодного осадка |
|----|---|--------------|------------------------------|--------------|--|
| 1. | K ₂ CO ₃ – 45.0 | 1023 | 0.5 | 1.7–1.8 | Mo ₂ C + следы С |
| | Na ₂ CO ₃ – 45.0 | | 1.0 | 1.8–1.95 | Mo ₂ C + следы MoC ₄ + С |
| | Li ₂ CO ₃ – 1.0 | | 2.0 | 2.0–2.1 | Mo ₂ C + следы MoC + С |
| | Li ₂ MoO ₄ – 9.0 | | 3.0 | 2.2–2.4 | Mo ₂ C + графит С |
| 2. | K ₂ CO ₃ – 44.0 | 1023 | 0.5 | 1.6–1.7 | Mo ₂ C + следы С |
| | Na ₂ CO ₃ – 44.0 | | 1.0 | 1.9–2.0 | Mo ₂ C + следы С |
| | Li ₂ CO ₃ – 2.2 | | 2.0 | 2.2–2.4 | Mo ₂ C + следы С |
| | Li ₂ MoO ₄ – 9.8 | | 3.0 | 3.0–3.1 | Mo ₂ C + следы MoC + С |
| 3. | K ₂ CO ₃ – 44.0 | 1073 | 0.5 | 1.0–1.2 | Mo ₂ C + следы MoC + С |
| | Na ₂ CO ₃ – 44.0 | | 1.0 | 1.7–1.8 | Mo ₂ C + следы MoC + С |
| | Li ₂ CO ₃ – 2.2 | | 2.0 | 1.8–2.0 | Mo ₂ C + следы MoC + С |
| | Li ₂ MoO ₄ – 9.8 | | 3.0 | 2.1–2.3 | Mo ₂ C + следы MoC + С |
| 4. | K ₂ CO ₃ – 41.5 | 1073 | 0.5 | 1.0–1.0 | Mo ₂ C + следы С |
| | Na ₂ CO ₃ – 41.5 | | 1.0 | 1.3–1.4 | Mo ₂ C + следы С |
| | Li ₂ CO ₃ – 2.0 | | 2.0 | 1.5–1.7 | Mo ₂ C + следы С |
| | Li ₂ MoO ₄ – 15.0 | | 3.0 | 2.1–2.3 | Mo ₂ C + следы MoC + С |
| 5. | K ₂ CO ₃ – 43.0 | 1173 | 0.5 | 0.8–0.9 | Mo ₂ C + следы С |
| | Na ₂ CO ₃ – 43.0 | | 1.0 | 0.9–1.0 | Mo ₂ C + следы С |
| | Li ₂ CO ₃ – 4.5 | | 2.0 | 1.0–1.2 | Mo ₂ C + следы С |
| | Li ₂ MoO ₄ – 9.5 | | 3.0 | 1.3–1.5 | Mo ₂ C + следы С |

ратуры 1023–1173 К, составе электролизной ванны продукт электролиза представляет собой полукарбид молибдена Mo₂C, содержащий следы фаз 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 (рис. 7) характеристические линии свободного углерода отсутствуют. Фаза MoC при температуре 1173 К в катодном осадке также практически не обнаруживается.

После того, как были определены фазы, входящие в состав образцов, по полученным исходным дифрактограммам было проведено оценочное уточнение кристаллической структуры методом Ритвельда. В этом случае никакой другой предварительной обработки дифрактограмм, кроме определения фона, не производилось. Поиском по базе PDF-4+ обнаружена фаза Mo₂C (PDF № 04-003-2258), орторомбическая решетка, пр. группа Pbcn. По результатам уточнения Ритвельда помимо параметров решетки были также получены оценочные значения размера кристаллитов и микронапря-

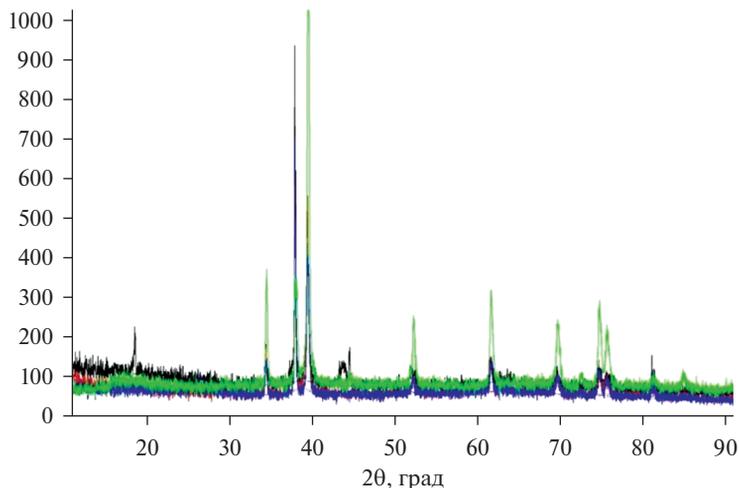


Рис. 4. Рентгенограмма порошка карбида молибдена полученного, электролизом расплава $45\text{K}_2\text{CO}_3-45\text{Na}_2\text{CO}_3-1\text{Li}_2\text{CO}_3-9\text{Li}_2\text{MoO}_4$ (мол. %). $T = 1023$ К. Плотность тока, A/cm^2 : черная линия – 0.5; красная линия – 1.0, синяя – 2.0; зеленая – 3.0.

жений. Кроме того, размер кристаллитов был также оценен путем расчета по формуле Дебая–Шеррера, по одному рефлексу 69.46° (плоскость (321)), в качестве инструментальной полуширины была взята полуширина пика 69.13° стандарта Si (табл. 2).

Проведены также исследования гранулометрического состава синтезированных порошков карбида молибдена. Размер частиц порошка определяли с помощью лазерного анализатора Frisch Analyzette-22 Nanotech. Результаты представлены на рис. 8. Эти измерения показывают бимодальное распределение размера частиц в синтезированном порошке карбида молибдена. С увеличением плотности тока с 1.0 до $3.0 \text{ A}/\text{cm}^2$ доля частиц размером меньше 1.0 мкм в порошке карбида молибдена существенно возрастает.

Таблица 2. Уточненные значения параметров решетки, а также значения R-факторов (факторов расходимости) уточнений

| Параметры решетки | | | | Объем ячейки $V, \text{Å}^3$ | Оценочный размер зерен, нм | Оценочный размер кристаллитов по формуле Дебая–Шеррера (рефлекс 69.46° (321)), нм | Оценочный размер микронапряжений, % | R_p | R_{wp} | Goodness-of-Fit |
|-------------------|---------------|---------------|---------------------------|------------------------------|----------------------------|--|-------------------------------------|-------|----------|-----------------|
| $a, \text{Å}$ | $b, \text{Å}$ | $c, \text{Å}$ | $\alpha = \beta = \gamma$ | | | | | | | |
| 4.736(2) | 6.029(9) | 5.208(2) | 90° | 148.73 | 84 | 90 | 0.036 | 7.62 | 10.59 | 17.69 |

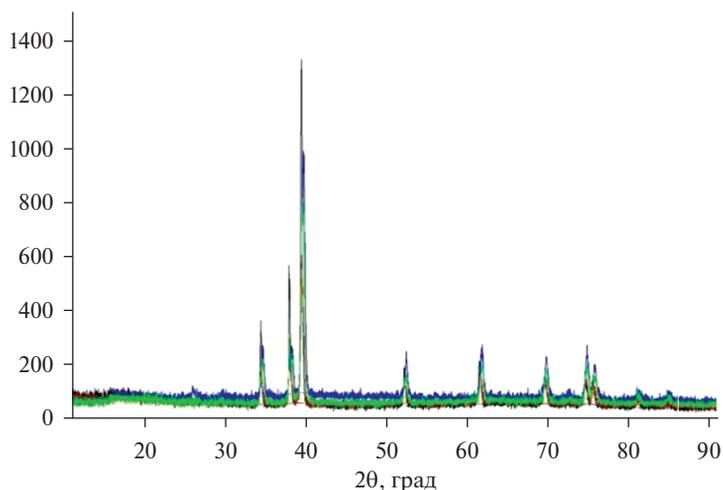


Рис. 5. Рентгенограмма порошка карбида молибдена полученного, электролизом расплава $44\text{K}_2\text{CO}_3-44\text{Na}_2\text{CO}_3-2.2\text{Li}_2\text{CO}_3-9.8\text{Li}_2\text{MoO}_4$ (мол. %). $T = 1073$ К. Плотность тока, A/cm^2 : черная линия – 0.5; красная линия – 1.0, синяя – 2.0; зеленая – 3.0.

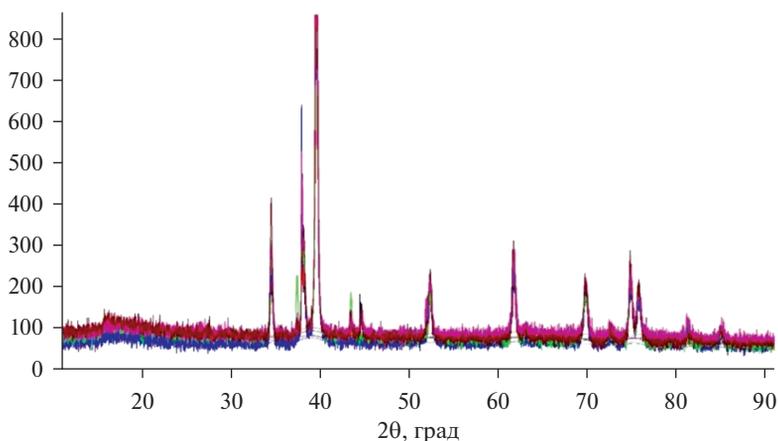


Рис. 6. Рентгенограмма порошка карбида молибдена полученного, электролизом расплава $41.5\text{K}_2\text{CO}_3-41.5\text{Na}_2\text{CO}_3-2.0\text{Li}_2\text{CO}_3-15\text{Li}_2\text{MoO}_4$ (мол. %). $T = 1073$ К. Плотность тока, A/cm^2 : черная линия – 0.5; остальные – 1.0.

Исследована морфология и микроструктура частиц порошка, проведен элементный анализ (рис. 9), получена цветная карта распределения элементов в образце карбида молибдена (рис. 10). Результаты этих измерений также подтверждают возможность получения электролизом расплавленной смеси $\text{K}_2\text{CO}_3-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{Li}_2\text{MoO}_4-\text{Li}_2\text{CO}_3$ субмикроскопических и микродисперсных порошков карбида молибдена.

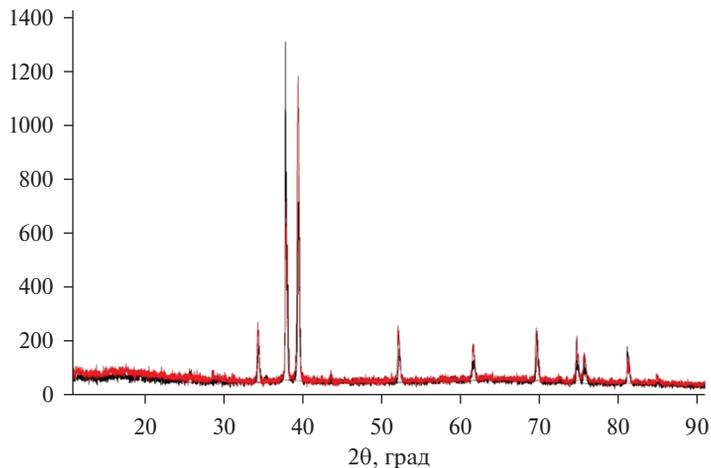


Рис. 7. Рентгенограмма порошка карбида молибдена полученного, электролизом расплава $43\text{K}_2\text{CO}_3$ – $43\text{Na}_2\text{CO}_3$ – $4.5\text{Li}_2\text{CO}_3$ – $9.5\text{Li}_2\text{MoO}_4$ (мол. %). $T = 1173$ К. Плотность тока, A/cm^2 : черная линия – 0.5; красная линия – 1.0.

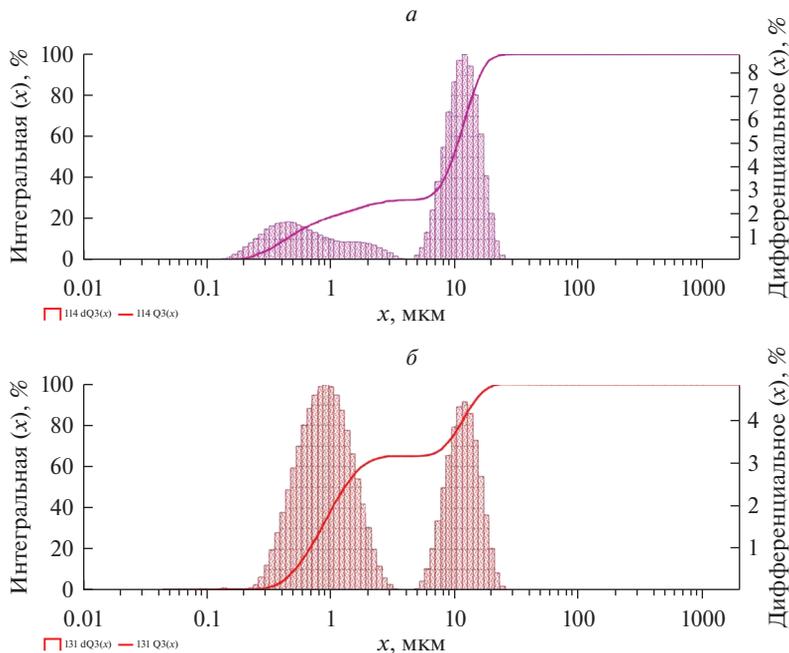


Рис. 8. Распределение по размерам частиц порошка карбида молибдена, полученного электролизом расплава $44\text{K}_2\text{CO}_3$ – $44\text{Na}_2\text{CO}_3$ – $2.2\text{Li}_2\text{CO}_3$ – $9.8\text{Li}_2\text{MoO}_4$ (мол. %). $T = 1073$ К. Плотность тока, A/cm^2 : а – 1.0; б – 3.0.

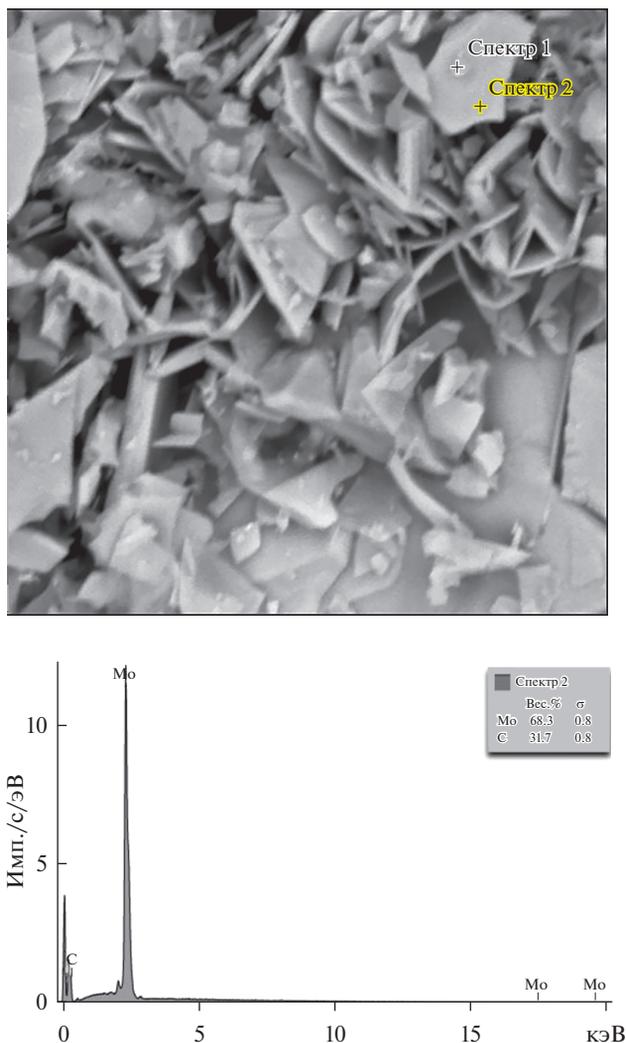


Рис. 9. (а) СЭМ фотографии и (б) результаты элементного анализа образца карбида молибдена, полученного электролизом расплава $43\text{K}_2\text{CO}_3\text{--}43\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--}4.5\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--}9.5\text{Li}_2\text{MoO}_4$ (мол. %). $T = 1173$ К. Плотность тока 1.0 A/cm^2 .

ВЫВОДЫ

1. Установлены закономерности совместного электровыделения углерода и молибдена из карбонатно-молибдатных расплавов в диапазоне температур 1023–1123 К. Показано, что в расплавленной системе $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{MoO}_4$, содержащей катион Li^+ , за счет кислотно-основных взаимодействий и последующего образования катионизированных комплексов $\text{Li}_x\text{MoO}_4^{(x-2)}$ и $\text{Li}_x\text{CO}_3^{(x-2)}$ происходит их электровосстановление до металлического молибдена и углерода на катоде, а дальнейшее их взаимодействие на атомарном уровне приводит к образованию высокодисперсных порошков карбида молибдена.

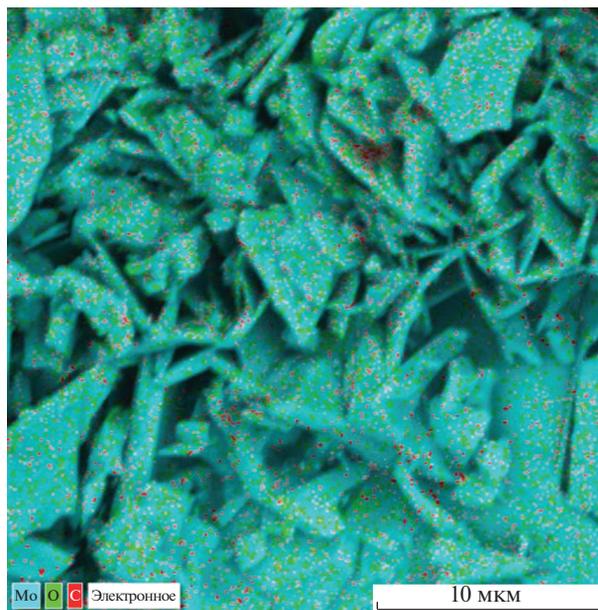


Рис. 10. Цветная карта распределения элементов в образце катодного осадка, полученного электролизом расплава $43\text{K}_2\text{CO}_3-43\text{Na}_2\text{CO}_3-4.5\text{Li}_2\text{CO}_3-9.5\text{Li}_2\text{MoO}_4$ (мол. %). $T = 1173$ К. Плотность тока 1.0 А/см².

2. Проведено электроосаждение карбида молибдена в интервале температур $1023-1073$ К, при плотностях тока $0.5-3.0$ А/см² и различном составе электролита. Установлено, что с повышением температуры содержание фаз примеси (МоС и С) уменьшается, и при 1173 К эти фазы в продукте не обнаруживаются.

3. Исследован элементный и гранулометрический состав, морфология и микроструктура частиц порошка карбида молибдена. Результаты этих исследований свидетельствуют, что размер частиц карбида молибдена, полученного методом электрохимического синтеза, находится в субмикрон- и микродиапазоне.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект № 19-03-00606.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малышев В.В., Кушхов Х.Б. Успехи высокотемпературного электрохимического синтеза в ионных расплавах // Журн. общей химии. 2004. **74**. № 8. С. 1233–1240.
2. 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. **64**. № 2. С. 133–140.
3. Новоселова И.А., Малышев В.В., Шаповал В.И., Кушхов Х.Б., Девяткин С.В., Теоретические основы технологий высокотемпературного электрохимического синтеза в ионных расплавах // Теоретические основы химической технологии. 1997. **31**. № 3. С. 286–295.
4. Новоселова И.А., Малышев В.В., Шаповал В.И., Кушхов Х.Б., Высокотемпературный электрохимический синтез двух- и трехкомпонентных интерметаллических и тугоплавких соединений молибдена и вольфрама с кобальтом, никелем и углеродом // Журн. прикладной химии. 1997. **70**. № 8. С. 1282–1288.
5. 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 // J. Applied Electrochemistry. 2002. P. 573–279.

6. Кушхов Х.Б., Шаповал В.И., Новоселова И.А. Электрохимическое поведение углекислого газа под избыточным давлением в эквимольном расплаве хлоридов калия и натрия // Электрохимия. 1987. **23**. № 7. С. 952–956.
7. Новожилов А.Л. Растворимость CO_2 в расплавленных хлоридах щелочных металлов // Журн. неорганической химии. 1984. **20**. № 11. С. 2971–2973.
8. Ивановский Л.Е., Некрасов В.Н. Газы и ионные расплавы. М.: Наука, 1979.
9. Кушхов Х.Б., Лигидова М.Н., Али Ж.З., Хотов А.А., Тленкопачев М.Р., Карацукова Р.Х. Электрохимические процессы в расплавах карбонатов щелочных металлов под избыточным давлением диоксида углерода // Расплавы. 2020. № 4. С. 1–18.
10. Chery D., Albin V., Melendez-Cobillos A., Loiz V., Cossira M. Mechanistic approach of the electrochemical reduction of CO_2 into CO at a gold electrode in molten carbonates by cyclic voltammetry // Int. J. Hydrog. Energy. 2016. **41**. № 41. P. 18 706–18 712.
11. Никитина Е.В., Кудяков В.Я., Малков В.Б., Плаксин С.В. Коррозионно-электрохимическое поведение никеля в расплаве карбонатов щелочных металлов в хлорсодержащей атмосфере // Расплавы. 2013. № 3. С. 44–50.
12. Кудяков В.Я., Жук В.И., Перин С.М., Малков В.Б. Коррозионное поведение сплава Х30Н45ЮТ и стали 20Х23Н18 в расплаве карбонатов лития и калия при анодной поляризации // Расплавы. 2011. № 5. С. 64–73.
13. Шаповал В.В., Кушхов Х.Б., Соловьев В.В. Катионный катализ электровосстановление карбонат-иона на фоне хлоридных расплавов // Укр. Хим. Журн. 1985. **51**. № 12. С. 1263–1266.
14. Кушхов Х.Б., Малышев В.В., Шаповал В.И., Исследование электровосстановления молибдат-иона в расплаве вольфрамата натрия, содержащем катионы натрия, лития, бария, магния и алюминия // Электрохимия. 1990. **26**. № 9. С. 1115–1119.

ELECTRODEPOSITION OF SUBMICRO- AND MICRODISPERSED MOLYBDENUM CARBIDE POWDERS FROM CARBONATE-MOLYBDATE MELTS

**Kh. B. Kushkhov¹, R. Kh. Karatsukova¹, M. N. Ligidova¹, A. A. Khotov¹,
J. Z. Ali¹, Z. A. Zhanikaeva¹, M. Kh. Marzhokhova¹**

¹*Kabardino-Balkarka State University named after Kh. M. Berbekova, Nalchik, Russia*

The regularities of joint electrowinning of carbon and molybdenum from carbonate-molybdate melts in the temperature range of 1023–1123 K have been established alkali metals. In the molten system $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{MoO}_4$, containing the Li^+ cation due to acid-base interactions and the formation of cationized complexes $\text{Li}_x\text{MoO}_4^{(x-2)}$ and $\text{Li}_x\text{CO}_3^{(x-2)}$, their electroreduction to metallic molybdenum and carbon at the cathode occurs, and the subsequent their interaction at the atomic level to the formation of molybdenum carbide. Based on the results of current-voltage measurements, we carried out the electrodeposition of molybdenum carbide in a wide temperature range of 1023–1073 K, current density 0.5–3.0 A/cm², and the composition of the electrolysis bath. It was found that with an increase in temperature, the content of impurity phases (MoC and C) decreases, and at 1173 K these phases are not detected in the product. The elemental and granulometric composition, morphology and microstructure of molybdenum carbide powder particles have been investigated. The results of these studies indicate that the particle size of the molybdenum carbide powder obtained by the method of electrochemical synthesis is in the submicro and micro ranges.

Keywords: melts of alkali metal carbonates, electrosynthesis, electroreduction, molybdenum carbide, acid-base interactions

REFERENCES

1. Malyshev V.V., Kushkhov Kh.B. Uspekhi vysokotemperaturnogo elektrokhimicheskogo sinteza v ionnykh rasplavakh [Advances in high-temperature electrochemical synthesis in ionic melts] // Zhurnal obshchey khimii. 2004. **74**. № 8. P. 1233–1240. [In Russian].
2. Shapoval V.I., Malyshev V.V., Novoselova I.A., Kushkhov Kh.B. Sovremennyye problemy vysokotemperaturnogo elektrokhimicheskogo sinteza soedineniy perekhodnykh metallov IV–IV grupp

- [Modern problems of high-temperature electrochemical synthesis of compounds of transition metals of IV–IV groups] // *Uspekhi khimii*. 1995. **64**. № 2. P. 133–140. [In Russian].
3. Novoselova I.A., Malyshev V.V., Shapoval V.I., Kushkhov Kh.B., Devyatkin S.V. Teoreticheskiye osnovy tekhnologiy vysokotemperaturnogo elektrokhimicheskogo sinteza v ionnykh rasplavakh [Theoretical foundations of high-temperature electrochemical synthesis technologies in ionic melts] // *Teoreticheskiye osnovy khimicheskoy tekhnologii*. 1997. **31**. № 3. P. 286–295. [In Russian].
 4. Novoselova I.A., Malyshev V.V., Shapoval V.I., Kushkhov Kh.B. Vysokotemperaturnyy elektrokhimicheskyy sintez dvukh- i trekhkomponentnykh intermetallicheskikh i tugoplavkikh soyedineniy molibdena i vol'frama s kobal'tom, nikelom i uglerodom // *Zhurnal prikladnoy khimii*. 1997. **70**. № 8. P. 1282–1288. [In Russian].
 5. 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 // *J. Applied Electrochemistry*. 2002. P. 573–279.
 6. Kushkhov Kh.B., Shapoval V.I., Novoselova I.A. Elektrokhimicheskoye povedeniye uglekislogo gaza pod izbytochnym davleniyem v ekvimol'nom rasplave khloridov kaliya i natriya [Electrochemical behavior of carbon dioxide under excess pressure in an equimolar melt of potassium and sodium chlorides] // *Elektrokhiimiya*. 1987. **23**. № 7. P. 952–956. [In Russian].
 7. Novozhilov A.L. Rastvorimost' CO₂ v rasplavlennykh khloridakh shchelochnykh metallov [Solubility of CO₂ in molten chlorides of alkali metals] // *Zhurnal neorganicheskoy khimii*. 1984. **20**. № 11. P. 2971–2973. [In Russian].
 8. Ivanovskiy L.Ye., Nekrasov V.N. Gazy i ionnyye rasplavy [Gases and ionic melts]. M.: Nauka, 1979. [In Russian].
 9. Kushkhov Kh.B., Ligidova M.N., Ali Zh.Z., Khotov A.A., Tlenkopachev M.R., Karatsukova R.Kh. Elektrokhimicheskoye protsessy v rasplavakh karbonatov shchelochnykh metallov pod izbytochnym davleniyem dioksida ugleroda [Electrochemical processes in melts of alkali metal carbonates under excess pressure of carbon dioxide] // *Rasplavy*. 2020. № 4. P. 1–18. [In Russian].
 10. Chery D., Albus V., Melendez-Coblos A., Loiz V., Cossira M. Mechanistic approach of the electrochemical reduction of CO₂ into CO at a gold electrode in molten carbonates by cyclic voltammetry // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2016. **41**. № 41. P. 18706–18712.
 11. Nikitina Ye.V., Kudyakov V.Ya., Malkov V.B., Plaksin S.V. Korroziionno-elektrokhimicheskoye povedeniye nikelya v rasplave karbonatov shchelochnykh metallov v khlorosoderzhashchey atmosfere [Corrosion-electrochemical behavior of nickel in a melt of alkali metal carbonates in a chlorine-containing atmosphere] // *Rasplavy*. 2013. № 3. P. 44–50. [In Russian].
 12. Kudyakov V.Ya., Zhuk V.I., Perin S.M., Malkov V.B. Korroziionnoye povedeniye splava Kh₃₀N₄₅YuT i stali 20Kh₂₃N₁₈ v rasplave karbonatov litiya i kaliya pri anodnoy polarizatsii [Corrosion behavior of alloy Kh₃₀N₄₅YuT and steel 20Kh₂₃N₁₈ in a melt of lithium and potassium carbonates at anodic polarization] // *Rasplavy*. 2011. № 5. P. 64–73. [In Russian].
 13. Shapoval V.V., Kushkhov Kh.B., Solov'yev V.V. Kationnyy kataliz elektrovosstanovleniya karbonat-iona na fone khloridnykh rasplavov [Cationic catalysis of the carbonate ion electroreduction against the background of chloride melts] // *Ukr. Khim. Zhurn.* 1985. **51**. № 12. P. 1263–1266. [In Russian].
 14. Kushkhov Kh.B., Malyshev V.V., Shapoval V.I., Issledovaniye elektrovosstanovleniya molibdat-iona v rasplave vol'framata natriya, soderzhashchem kationy natriya, litiya, bariya, magniya i alyuminiya [Investigation of the electroreduction of molybdate ion in a sodium tungstate melt containing sodium, lithium, barium, magnesium and aluminum cations] // *Elektrokhiimiya*. 1990. **26**. № 9. P. 1115–1119. [In Russian].