

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ОТРИМАННЯ КАРБІДІВ МОЛІБДЕНУ В СОЛЬОВИХ РОЗПЛАВАХ: ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АСПЕКТ

С. В. Кулешов¹, І. А. Новоселова¹, В. І. Шинкаренко², А. О. Омельчук¹

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна;

²Полтавський національний педагогічний університет імені В. Г. Короленка, вул. Остроградського, 2, Полтава 36000, Україна

Email: sergiykuleshov@gmail.com

На підставі результатів термодинамічного аналізу реакцій, можливих за електрохімічного синтезу карбідів молібдену з низки оксигенвмісних сполук вихідних елементів (карбону та молібдену), рекомендовано використовувати такі пари сполук: (1) $\text{BaMoO}_4\text{--Li}_2\text{CO}_3$; (2) $\text{MoO}_2\text{--CO}_2$; (3) $\text{MoO}_2\text{--CaCO}_3$; (4) $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Li}_2\text{CO}_3$; (5) $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3$; (6) $\text{MgMoO}_4\text{--CO}_2$; (7) $\text{CaMoO}_4\text{--CaCO}_3$; (8) $\text{BaMoO}_4\text{--BaCO}_3$; (9) $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3$; (10) $\text{CaMoO}_4\text{--CO}_2$; (11) $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--CO}_2$; (12) $\text{MoO}_2\text{--Li}_2\text{CO}_3$; (13) $\text{BaMoO}_4\text{--CO}_2$. Різниця значень рівноважних напруг розкладання зазначених сполук не перевищує 0,2 В, що відповідає умовам синтезу карбідів заданого складу в широкому інтервалі катодної густини струму за температур 700–750 °С. Рівноважні напруги розкладання галогенідів лужних металів KCl та NaCl є набагато вищими за напруги розкладання оксигенвмісних сполук карбону та молібдену. Це дозволяє використовувати їх як реакційні середовища електрохімічного синтезу. Виявлено, що рівноважні напруги розкладання карбонатів і молібдатів тим менші, що більша поляризуюча сила (Z/r^2) катіонів лужних або лужноземельних металів, які входять до їхнього складу, що може бути використано для оптимізації питомих енерговитрат електрохімічного синтезу.

Ключові слова: карбіди молібдену, електрохімічний синтез, оксигенвмісні сполуки молібдену та карбону, термодинамічний аналіз.

ВСТУП. Матеріали на основі композитів карбідів молібдену різного складу мають міцність, яка у багато разів перевищує міцність звичайних металів. Для них характерна висока температура плавлення, близько 2800 °С, що дозволяє використовувати їх за високих температур, наприклад, у ра-

кетотехніці та авіабудуванні, машинобудуванні. Висока стійкість до корозії, яка пов'язана з хімічною інертністю до дії високоагресивних реакційних середовищ, зумовлює їхнє застосування в різних галузях хімічної промисловості. Крім цього, композити на основі карбідів молібдену мають

високу електропровідність, що забезпечує їм перспективу використання в сучасних електрокаталітичних процесах [1]. Наприклад, вони добре зарекомендували себе в процесах каталітичної конверсії CO_2 в CO [2], синтезі аміаку [3], етану [4], а також у процесах електрокаталітичного виділення водню [5]. Композити на основі карбідів молібдену з успіхом використовують для окиснення органічних забруднень у воді [6] та для нейтралізації шкідливих для довкілля біопродуктів [7].

Для поліпшення функціональних можливостей зазначених матеріалів необхідні нові методи їхнього синтезу. Привабливі перспективи вирішення зазначеної проблеми спроможний забезпечити високотемпературний електрохімічний синтез (ВЕС), суть якого полягає у сумісному електрохімічному відновленні сполук молібдену та карбону у сольових розплавах. Для успішної реалізації ВЕС необхідна інформація про ймовірні шляхи відновлення сполук карбону та молібдену, послідовність перебігу електрохімічних перетворень, які їх супроводжують. Така інформація дозволяє оптимізувати умови електрохімічного відновлення, прогнозувати склад продуктів, які при цьому утворюватимуться, та вибирати відповідні пари прекурсорів для синтезу карбідів молібдену в «термодинамічному» режимі (широкому інтервалі катодної густини струму) його реалізації [8].

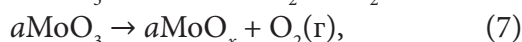
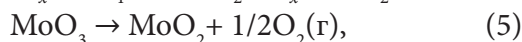
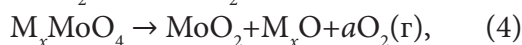
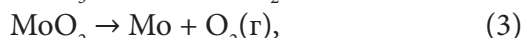
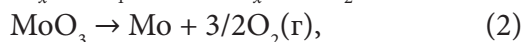
Метою роботи є термодинамічна оцінка можливих шляхів та оптимальних умов відновлення оксигенвмісних сполук молібдену та карбону, які придатні бути прекурсорами для електрохімічного синтезу молібдену та карбідів молібдену в сольових розплавах.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Термодинамічний аналіз ВЕС карбідів молібдену та вибір пар прекурсорів для синтезу базується на розрахунках рівноважних напруг розкладання (E_p^0) сполук молібдену та карбону різного складу, які можна оцінити, використовуючи рівняння $E_p^0 = -\Delta G_i^0/nF$, де ΔG_i^0 – зміна вільної енергії Гіббса реакції електрохімічного утворення прекурсору синтезу (молібдену або карбону) за заданої температури (Дж/моль); n – кількість електронів, які беруть участь в електродних реакціях; F – стала Фарадея (96485 Кл/моль). ΔG_i^0 , своєю чергою, можна розрахувати з вільних енергій утворення ($\Delta G_{\text{утв.}}^0$) сполук, які беруть участь у реакціях розкладання. Вважається, що активність кожного компонента в рівнянні реакції дорівнює 1. Термодинамічні дані для розрахунків вільної енергії Гіббса використовували з баз термохімічних даних програми HSC Chemistry 6.00 в області температур 630–930 °C із кроком 100 °C.

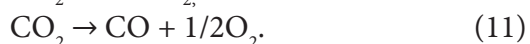
Зважаючи на те, що синтез протікає на катоді і для синтезу карбідів молібдену зазвичай використовують їхні складно-оксидні сполуки [9], тому розраховані значення E_p^0 за фізичним змістом відповідають термодинамічним рівноважним потенціалам виділення (E_b^0) карбону і молібдену відносно кисневого електрода порівняння $\text{O}^{2-}|\text{O}_2$. Це дозволяє коректно здійснити вибір пар прекурсорів синтезу карбідів, незважаючи на те, що анодні процеси при розкладанні карбонатів і молібдатів є різними.

Проаналізовано можливі варіанти електрохімічного відновлення оксигенвмісних сполук молібдену – молібдатів M_xMoO_4 (де M – Li, Na, K, Mg, Ca, Ba), оксидів MoO_3 та MoO_2 ; до металевого молібде-

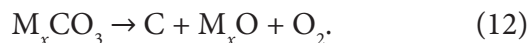
ну (реакції 1–3); неповного відновлення до оксиду молібдену (IV) (реакції 4, 5), одночасного відновлення до Mo і MoO_2 (реакція 6), неповного відновлення до оксидів молібдену проміжних валентностей (реакція 7), лужного (лужноземельного) металу (реакція 8). Розглянуто також реакцію електрохімічного розкладання молібдатів із врахуванням реального анодного процесу (реакція 9). Тобто, реакції (1) та (9) – це виділення на катоді металічного молібдену, але реакція (9) – це електрохімічне розкладання молібдату з анодним окисненням аніона $\text{MoO}_4^{2-} \rightarrow \text{MoO}_3 + \text{O}_2$, а реакція (1) – з анодним окисненням оксид аніона $2\text{O}^{2-} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2$:



Як прекурсор карбону можна використовувати газоподібний CO_2 під надлишковим тиском, карбонати лужних чи лужноземельних металів (Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , MgCO_3 , CaCO_3 , BaCO_3) окремо або у атмосфері CO_2 . Електровідновлення CO_2 може протікати двома шляхами: повне чотириелектронне відновлення з утворенням твердофазного карбону (реакція 10), або неповне двоелектронне відновлення діоксиду карбону з утворенням газу CO (реакція 11):



Детальний аналіз потенціалів розкладання карбонатів літію, натрію, калію, магнію, кальцію і барію з різними варіантами катодних продуктів (елементний карбон, оксид карбону (II), лужний/лужноземельний метал і карбід) у діапазоні 300–1100 °C [10] показав, що при використанні у синтезі карбідів молібдену K_2CO_3 найбільшим термодинамічно-ймовірним процесом у дослідженому інтервалі температур на катоді має бути відновлення катіонів калію до металу. У випадку Na_2CO_3 за температур, нижчих за 870 °C, на катоді відновлюватиметься карбонат аніон до карбону, а за вищих – відновлюватиметься катіон натрію. При відновленні Li_2CO_3 , CaCO_3 , BaCO_3 , MgCO_3 за $t < 950$ °C більш вірогідним має бути відновлення карбонат-аніона до карбону, а за більш високих температур – до монооксиду карбону. Тому розрахунки відновлення карбонатів проводили за схемою (12) в інтервалі температур 630–930 °C:



Електровідновлення зазвичай проводять в електролітній суміші, яка найчастіше складається із хлоридів або фторидів лужних/лужноземельних металів. У наших дослідженнях використовували суміші NaCl та KCl , оскільки вони мають значно вищі напруги розкладання порівняно з оксигеновмісними сполуками карбону та молібдену, вони дешеві та легко розчиняються у воді, що дозволяє відокремлювати продукти синтезу від реакційного середовища. Ці сполуки електрохімічно розкладаються за схемою $2\text{MCl} \rightarrow 2\text{M} + \text{Cl}_2$.

Оцінка термодинамічних рівноважних потенціалів відновлення CO_2 (рис. 1) свідчить, що за температур, нижчих за 710 °C,

найбільш ймовірним продуктом відновлення за реакцією (10) має бути карбон. За вищих температур повинен утворюватися монооксид карбону за реакцією (11). Вочевидь найбільш сприятливі умови для синтезу карбідів молібдену забезпечуватиме електроліз за температур, не вищих ніж 700–750 °С.

У таблиці 1 представлено розраховані значення термодинамічних потенціалів виділення карбону з його діоксиду, карбо-

натів літію, натрію, калію, магнію, кальцію та барію. Аналіз отриманих результатів показав, що існує певна закономірність між порядковим номером катіонів лужних/лужноземельних металів, їхньою поляризуючою силою (Z/r^2 , де Z – зарядне число катіона, r – катіонний радіус [11]), та потенціалами виділення карбону. Що вищою є поляризуюча сила катіона, то меншим є (за абсолютною величиною) значення потенціалу виділення карбону (табл. 2).

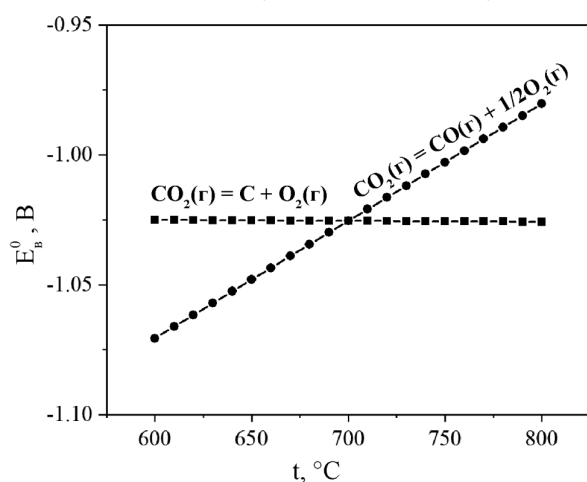


Рис. 1. – Залежність термодинамічних рівноважних потенціалів відновлення діоксиду карбону від температури відносно кисневого електрода порівняння

Fig. 1. – Dependence of the thermodynamic equilibrium potentials of carbon dioxide reduction on the temperature relative to the oxygen reference electrode.

Табл. 1

Термодинамічні рівноважні потенціали виділення карбону з його діоксиду та карбонатів лужних/лужноземельних металів за різних температур відносно кисневого електрода порівняння

Table 1.

Thermodynamic equilibrium deposition potentials of carbon from its dioxide and alkali/alkaline earth metal carbonates at different temperatures vs oxygen reference electrode.

Реакція розкладання	E^0_B , В			
	630 °С	730 °С	830 °С	930 °С
$\text{CO}_2 = \text{C} + \text{O}_2(\text{r})$	-1,03	-1,03	-1,03	-1,03
$\text{Li}_2\text{CO}_3 = \text{C} + \text{Li}_2\text{O} + \text{O}_2(\text{r})$	-1,25	-1,21	-1,19	-1,17
$\text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{C} + \text{Na}_2\text{O} + \text{O}_2(\text{r})$	-1,52	-1,49	-1,46	-1,43
$\text{K}_2\text{CO}_3 = \text{C} + \text{K}_2\text{O} + \text{O}_2(\text{r})$	-1,70	-1,66	-1,62	-1,58
$\text{MgCO}_3 = \text{C} + \text{MgO} + \text{O}_2(\text{r})$	-0,88	-0,84	-0,80	-0,76
$\text{CaCO}_3 = \text{C} + \text{CaO} + \text{O}_2(\text{r})$	-1,12	-1,08	-1,05	-1,01
$\text{BaCO}_3 = \text{C} + \text{BaO} + \text{O}_2(\text{r})$	-1,34	-1,29	-1,26	-1,22

Значення поляризовуючих сил у таблиці 2 наведено з праці [11]. Результати термодинамічних розрахунків узгоджуються з результатами квантово-хімічних і вольтамперометричних досліджень, наведених у праці [12]. У цій праці теоретично та експериментально показано, що катіони магнію мають найбільший вплив на катодний розряд карбонат аніонів у хлоридних розплавах Na , K , $\text{Rb}|\text{Cl}-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{MCl}_n$ (де $\text{M} = \text{Li}^+$, Ca^{2+} , Mg^{2+} , $n = 1, 2$) за температури 550°C та мають найменше значення потенціалу виділення карбону $E_C = -0.9\text{ В}$.

Незважаючи на найнижчий потенціал

виділення карбону з MgCO_3 , використання карбонату магнію для електрохімічного синтезу карбиду молібдену є недоцільним за температур, вищих за 450°C , оскільки за 350°C він починає розкладатися на MgO та CO_2 [13] і повністю розкладається за температур, вищих за 700°C [14].

Молібден утворює термічно стійкі оксиди зі ступенями окиснення $+6$ та $+4$. У таблиці 3 надано розраховані значення термодинамічних рівноважних потенціалів відновлення зазначених оксидів із різними варіантами продуктів відновлення в інтервалі температур $630-930^\circ\text{C}$.

Табл. 2

Кореляція термодинамічних рівноважних потенціалів виділення карбону та молібдену (відносно кисневого електрода порівняння) з відповідних карбонатів чи молібдатів із поляризуючою силою катіонів лужних чи лужноземельних металів за 730°C

Table 2.

Correlation of equilibrium potentials of carbon and molybdenum evolution (relative to the oxygen reference electrode) from the corresponding carbonates or molybdates with the polarizing force of cations of alkali or alkaline earth metals at 730°C .

Катіони	Li^+	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Ba^{2+}
$E_\theta^0 \text{ C} \text{CO}_3^{2-}$	-1,21	-1,49	-1,66	-0,84	-1,08	-1,29
$E_\theta^0 \text{ Mo} \text{MoO}_4^{2-}$	-1,18	-1,41	-1,54	-0,97	-1,15	-1,21
Z/r^2 (літ. [11])	1,235	0,743	0,433	2,704	1,539	0,901

Табл. 3

Термодинамічні рівноважні потенціали відновлення оксидів молібдену MoO_3 і MoO_2 до Mo і його оксидів різних ступенів окиснення за різних температур

Table 3.

Thermodynamic equilibrium reduction potentials of molybdenum oxides MoO_3 and MoO_2 up to Mo and molybdenum oxides of different oxidation states at different temperatures.

№	Реакція розкладання	$E_\theta, \text{ В}$			
		630°C	730°C	830°C	930°C
1	$\text{MoO}_3 = \text{Mo} + 3/2\text{O}_2(\text{r})$	-0,89	-0,85	-0,81	-0,78
2	$2\text{MoO}_3 = \text{Mo} + \text{MoO}_2 + 2\text{O}_2(\text{r})$	-0,79	-0,75	-0,71	-0,69
3	$\text{MoO}_3 = \text{MoO}_2 + 1/2\text{O}_2(\text{r})$	-0,48	-0,45	-0,42	-0,41
4	$8\text{MoO}_3 = 8\text{MoO}_{2,75} + \text{O}_2(\text{r})$	-0,42	-0,39	-0,38	-0,45
5	$16\text{MoO}_3 = 16\text{MoO}_{2,875} + \text{O}_2(\text{r})$	-0,40	-0,36	-0,38	-0,53
6	$18.018\text{MoO}_3 = 18.018\text{MoO}_{2,889} + \text{O}_2(\text{r})$	-0,39	-0,36	-0,39	-0,57
7	$\text{MoO}_2 = \text{Mo} + \text{O}_2(\text{r})$	-1,10	-1,05	-1,01	-0,96

Із наведених даних видно, що у зазначеному інтервалі температур відновлення MoO_3 повинно протікати через стадію утворення MoO_2 та оксидів нестехіометричного складу (реакції 3–6 у таблиці 3). У праці [15] показано, що електровідновлення MoO_3 у розплаві NaCl-KCl-NaF за температури 700°C є багатостадійним процесом, який включає у себе хімічне розчинення MoO_3 з утворенням $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, який електрохімічно відновлюється до молібдену у дві стадії: спочатку двоелектронний процес утворення MoO_2 , потім чотириелектронний $\text{Mo}^{4+} \rightarrow \text{Mo}$. Згідно вольтамперометричних досліджень [15], потенціал виділення молібдену становив близько -1 В . Тому з огляду на багатостадійність електрохімічного відновлення MoO_3 використовувати як пре-

курсор електрохімічного синтезу карбідів молібдену заданого складу є не доцільним. Крім цього, внаслідок взаємодії оксидів MoO_3 з компонентами електролітної суміші (NaCl та KCl) можуть утворюватися леткі оксихлориди (MoO_xCl_y). Потенціал виділення Mo з оксиду MoO_2 лежить в області потенціалів $\sim -1,00\text{ В}$, що дуже близько до потенціалу виділення карбону з CO_2 , тому якщо врахувати вищевказане щодо MoO_3 , то MoO_2 можна використати як прекурсор для одержання карбідів молібдену.

У таблиці 4 надано результати розрахунків, які дозволяють оцінити можливість використання молібдатів лужних/лужноземельних металів для ВЕС карбідів молібдену за температури 730°C (1000 К).

Табл. 4
Термодинамічні рівноважні потенціали відновлення молібдатів M_xMoO_4 різного катіонного складу за можливими схемами відновлення за 730°C

Table 4.
Thermodynamic equilibrium reduction potentials of molybdates M_xMoO_4 of different cationic composition according to possible reduction schemes at 730°C .

№	Схема електрохімічного відновлення		E, В		
	Катіон (М)		Li ⁺	Na ⁺	K ⁺
1	$E_{\text{розкл.}}$	$2\text{M}_2\text{MoO}_4 \rightarrow \text{Mo} + 2\text{M}_2\text{O} + \text{MoO}_3 + 3/2\text{O}_2(\text{г})$	1,51	1,97	2,23
2	$E_{\text{в}}^0 \text{Mo} \text{MoO}_4^{2-}$	$\text{M}_2\text{MoO}_4 \rightarrow \text{Mo} + \text{M}_2\text{O} + 3/2\text{O}_2(\text{г})$	-1,18	-1,41	-1,54
3	$E_{\text{в}}^0 \text{MoO}_2 \text{MoO}_4^{2-}$	$\text{M}_2\text{MoO}_4 \rightarrow \text{MoO}_2 + \text{M}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2(\text{г})$	-1,45	-2,12	-2,51
4	$E_{\text{в}}^0 \text{M} \text{MoO}_4^{2-}$	$\text{M}_2\text{MoO}_4 \rightarrow 2\text{M} + \text{MoO}_3 + 1/2\text{O}_2(\text{г})$	-3,40	-3,11	-3,22
	Катіон (М)		Mg ²⁺	Ca ²⁺	Ba ²⁺
5	$E_{\text{розкл.}}$	$3\text{MMoO}_4 \rightarrow 2\text{Mo} + 3\text{MO} + \text{MoO}_3 + 3\text{O}_2(\text{г})$	2,07	2,59	2,78
6	$E_{\text{в}}^0 \text{Mo} \text{MoO}_4^{2-}$	$\text{MMoO}_4 \rightarrow \text{Mo} + \text{MO} + 3/2\text{O}_2(\text{г})$	-0,97	-1,15	-1,21
7	$E_{\text{в}}^0 \text{MoO}_2 \text{MoO}_4^{2-}$	$2\text{MMoO}_4 \rightarrow 2\text{MoO}_2 + 2\text{MO} + \text{O}_2(\text{г})$	-1,63	-2,67	-3,06
8	$E_{\text{в}}^0 \text{M} \text{MoO}_4^{2-}$	$\text{MMoO}_4 \rightarrow \text{M} + \text{MoO}_3 + 1/2\text{O}_2(\text{г})$	-2,92	-3,63	-3,45

Із наведених даних видно, що найбільш вірогідною схемою відновлення молібдатів як лужних, так і лужно-земельних металів є та, що супроводжується утворенням вільного молібдену, причому потенціал виділення молібдену, як і у випадку карбонатів, є тим меншим, що більшою є поляризуюча сила катіона, який входить до складу M_xMoO_4 (табл. 2, ряд 3). Аналіз отриманих результатів (табл. 4) свідчить, що найбільш доцільно з точки зору енергетичних витрат при електрохімічному синтезі карбідів молібдену використовувати як прекурсор молібдат магнію, який має найменший потенціал виділення молібдену.

Варто звернути увагу на те, що реакція розкладання молібдатів може відбуватися з утворенням продуктів неповного відновлення молібдату – оксидних молібденових бронз різного складу M_xMoO_y [16, 17]. На жаль, на сьогодні термохімічні дані для молібденових бронз у літературі відсутні.

В електрохімічному синтезі карбідів молібдену повинні брати участь щонайменше дві сполуки (прекурсори), одна з яких містить молібден, інша – карбон. Необхідною умовою електрохімічного синтезу однофазного продукту в широкому діапазоні густин струму є створення умов сумісного (у близькому інтервалі потенціалів) розряду цих сполук на катоді. Також дуже важливою умовою синтезу є забезпечення взаємодії продуктів відновлення на катоді – молібдену з карбоном, що контролюється відповідною температурою синтезу. Стехіометрію електролітичного карбіду молібдену (MoC або Mo_2C) можна регулювати, змінюючи вихідне співвідношення концентрацій прекурсорів синтезу в електроліті.

На рис. 2 показано залежність рівноважних потенціалів виділення карбону і молібдену з молібдат-карбонатних систем у температурному інтервалі 630–930 °С.

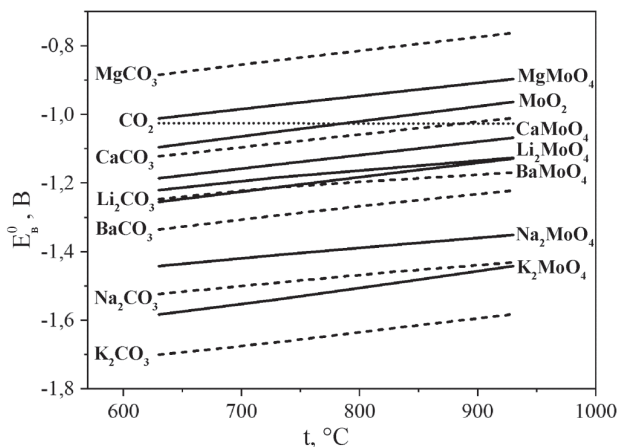


Рис. 2. – Залежність рівноважних потенціалів виділення карбону і молібдену з молібдат-карбонатних систем від температури

Fig. 2. – Dependence of equilibrium deposition potentials of carbon and molybdenum from molybdate-carbonate systems on temperature.

Аналіз наведених даних дозволяє прогнозувати використання для електрохімічного синтезу карбідів молібдену таких пар сполук за температури 730 °С (у порядку зростання $\Delta E^0 = E^0_{Mo|MoO_4^{2-}} - E^0_{C|CO_3^{2-}}$ (В)): $BaMoO_4-Li_2CO_3$ (0), MoO_2-CO_2 (0,02), MoO_2-CaCO_3 (0,03), $Li_2MoO_4-Li_2CO_3$ (0,03), $K_2MoO_4-Na_2CO_3$ (0,05), $MgMoO_4-CO_2$ (0,06), $CaMoO_4-CaCO_3$ (0,07), $BaMoO_4-BaCO_3$ (0,08), $Na_2MoO_4-Na_2CO_3$ (0,08), $CaMoO_4-CO_2$ (0,12), $Li_2MoO_4-CO_2$ (0,15), $MoO_2-Li_2CO_3$ (0,16), $BaMoO_4-CO_2$ (0,18).

У таблиці 5 наведено дані розрахованих термодинамічних потенціалів виділення лужного металу зі складових електролітної суміші відносно електрода порівняння $Cl^-|Cl_2$. Видно, що за температур 700–750 °С

вони мають значно більш негативні значення, ніж усі вибрані прекурсори синтезу, що забезпечує досить широкий діапазон електрохімічного вікна та можливість одержання чистого цільового продукту.

Табл. 5

Термодинамічні рівноважні потенціали виділення лужних металів із компонентів електролітної суміші відносно електрода порівняння $\text{Cl}^-|\text{Cl}_2$

Table 5.

Thermodynamic equilibrium decomposition potentials of alkali metals from the components of the electrolyte mixture relative to the reference electrode $\text{Cl}^-|\text{Cl}_2$.

Реакція розкладу	$E^\circ, \text{В}$			
	630 °C	730 °C	830 °C	930 °C
$2\text{NaCl} = 2\text{Na} + \text{Cl}_2$	-3,396	-3,303	-3,212	-3,098
$2\text{KCl} = 2\text{K} + \text{Cl}_2$	-3,633	-3,538	-3,397	-3,227

Експериментально підтверджено [18–21], що потенціал виділення лужного металу з фонового електроліту становить близько -2,0 В відносно кисневого електрода порівняння. Різниця потенціалів між розрахунковими даними та експериментальними пояснюється різними електродами порівняння.

Слід мати на увазі, що успішна реалізація електрохімічного синтезу карбіду зумовлена не тільки умовами сумісного відновлення молібден- та карбонвмісних сполук, але й кінетикою електрохімічних реакцій, термодинамічними і фізико-хімічними властивостями утворених сполук та складових електролітичної ванни, взаємодіями речовин у розплаві електроліту.

Доцільність використання попередніх термодинамічних оцінок ВЕС карбідів доб-

ре продемонстровано при реалізації ВЕС карбідів вольфраму. Так, на основі термодинамічних розрахунків було обрано, а потім вольтамперометрично досліджено різні пари прекурсорів синтезу карбіду вольфраму з оксигенвмісних сполук вольфраму та карбону. Як оптимальні було визначено системи (1) $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--NaPO}_3\text{--CO}_2$ [18]; (2) $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--CO}_2$ [19]; (3) $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--MgCl}_2\text{--CO}_2$ [20]. Еквімолярну суміш хлоридів натрію та калію було використано як фоновий електроліт за температури 750 °C. Встановлено, що реальний потенціал виділення карбону із CO_2 знаходиться в межах -0,75– -1,0 В [18]; Li_2CO_3 розкладається стадійно з виділенням карбону в інтервалі потенціалів -0,75 – -1,7 В [21]. Виділення вольфраму з системи (1), тобто з Na_2WO_4 за наявності NaPO_3 у ванні, відбувається за потенціалів, близьких до -1,2 В; у системі (2) в межах потенціалів -1,1 – -1,2 В. У системі (3), спочатку в електроліті in situ утворюється MgWO_4 , який відновлюється на катоді при потенціалі -1,4 В. У системі (1) монодисперсні порошки карбіду вольфраму WC утворювалися у межах потенціалів -1,0 – -1,25 В, у системі (2) – -1,4 В, у системі (3) – -1,5 В.

ВИСНОВКИ. Термодинамічний аналіз можливих процесів, які супроводжують електрохімічний синтез карбідів молібдену з вихідних оксигенвмісних сполук карбону та молібдену, показав, що для реалізації цього процесу як прекурсори можна рекомендувати такі пари сполук: $\text{BaMoO}_4\text{--Li}_2\text{CO}_3$; $\text{MoO}_2\text{--CO}_2$; $\text{MoO}_2\text{--CaCO}_3$; $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Li}_2\text{CO}_3$; $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3$; $\text{MgMoO}_4\text{--CO}_2$; $\text{CaMoO}_4\text{--CaCO}_3$; $\text{BaMoO}_4\text{--BaCO}_3$; $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3$; $\text{CaMoO}_4\text{--CO}_2$; $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--CO}_2$; $\text{MoO}_2\text{--Li}_2\text{CO}_3$; $\text{BaMoO}_4\text{--CO}_2$. Різниця значень рівноваж-

них потенціалів виділення молібдену та карбону у них не перевищує 0,2 В, що відповідає умовам синтезу в широкому інтервалі катодної густини струму. Як реакційне середовище для синтезу доцільно використовувати еквімольну суміш хлоридів натрію та калію, рівноважні напруги розкладання яких значно вищі за напруги розкладання оксигеновмісних сполук карбону та молібдену. Температурний інтервал 700–750 °С за-

безпечує стабільний режим синтезу з максимальним виходом за струмом завдяки запобіганню побічних реакцій.



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

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF MOLYBDENUM CARBIDES IN MOLTEN SALTS: THERMODYNAMIC ASPECT.

**S.V. Kuleshov^{1*}, I.A. Novoselova¹,
V.I. Shynkarenko², A.O. Omel'chuk¹**

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

Poltava V.G. Korolenko National Pedagogical University,

2 Ostrohradskiyi street, 36003 Poltava, Ukraine

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

This paper presents thermodynamic calculations to identify optimal conditions for reducing oxygen-containing molybdenum and carbon compounds, suitable precursors for the electrochemical synthesis of molybdenum and molybdenum carbides in molten salts. A thermodynamic analysis of the high-temperature electrochemical synthesis (HTES) of molybdenum carbide was carried out based on calculations and analysis of thermochemical decomposition voltages of molybdenum

and carbon oxygen-containing compounds. The analysis have showed that the following pairs of compounds can be used as synthesis precursors for the electrochemical production of molybdenum carbides in the a wide range of cathodic current density: (1) $\text{BaMoO}_4\text{--Li}_2\text{CO}_3$; (2) $\text{MoO}_2\text{--CO}_2$; (3) $\text{MoO}_2\text{--CaCO}_3$; (4) $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Li}_2\text{CO}_3$; (5) $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3$; (6) $\text{MgMoO}_4\text{--CO}_2$; (7) $\text{CaMoO}_4\text{--CaCO}_3$; (8) $\text{BaMoO}_4\text{--BaCO}_3$; (9) $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3$; (10) $\text{CaMoO}_4\text{--CO}_2$; (11) $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--CO}_2$; (12) $\text{MoO}_2\text{--Li}_2\text{CO}_3$; (13) $\text{BaMoO}_4\text{--CO}_2$. The difference in the equilibrium potentials of molybdenum and carbon deposition from them does not exceed 0.2 V. For the first time, thermodynamic calculations have shown that alkali/alkaline earth metal cations, which are part of carbonates and molybdates composition, have an inverse effect on the potentials of carbon and molybdenum deposition from the corresponding compounds, depending on their polarization (electrostatic) force (Z/r^2 , where Z is the charge number of the cation, r is the cation radius). The higher the polarization force of the cation, the less energy consumption is required for the electrolytic deposition of carbon or molybdenum. It has been shown that the cathodic decomposition potentials of NaCl and

KCl are more negative compared to the synthesis precursor compounds, which makes it possible to use an equimolar mixture of NaCl–KCl as a background electrolyte. The specified temperature range of 700–750 °C ensures the stability of the electrolytic bath and the completeness of the reaction of formation of molybdenum carbides. Thermodynamic analysis of the HTES of molybdenum carbides allowed one to select the optimal compositions of pairs of synthesis precursors and background electrolyte, to propose minimum regimes of temperature and energy consumption for the electrolysis with the maximum of current yield for the final product due to the prevention of side reactions.

Keywords: molybdenum carbides, electrochemical synthesis, oxygen-containing compounds of molybdenum and carbon, thermodynamic analysis.

ЛІТЕРАТУРА

1. Current progress of molybdenum carbide-based materials for electrocatalysis: potential electrocatalysts with diverse applications / Y. Li at al. *Materials Today Chemistry*. 2021. **19**. 100411 pp.
2. Molybdenum carbide catalyst for the reduction of CO₂ to CO: surface science aspects by NAPPEs and catalysis studies / K.P. Reddy at al. *Dalton Transactions*. 2019. Vol. **48** (32). P. 12199–12209.
3. Molybdenum carbide electrocatalysts for electrochemical synthesis of ammonia from nitrogen: activity and stability / K.P. Ramaiyan at al. *Journal of the Electrochemical Society*. 2020. **167**. 044506 pp.
4. Bikbaeva V., Nesterenko N., García-Moncada N., Valtchev V. Co-promoted Mo-carbide catalytic system for sustainable manufacturing of chemicals via co-processing of CO₂ with ethane. *Green Carbon*. 2023. **1**(1). P. 94–103.
5. Recent progress on molybdenum carbide-based catalysts for hydrogen evolution: a review / Z. Zhou at al. *Sustainability*. 2023. **15**. 14556 pp.
6. Ji J., Bao Y., Liu X., Zhang J., Xing M. Molybdenum-based heterogeneous catalysts for the control of environmental pollutants. *Eco Mat*. 2021. **3**(6). e12155 pp.
7. Molybdenum carbide as catalyst in biomass derivatives conversion / X. Du at al. *Journal of Energy Chemistry*. 2022. **73**. P. 68–87.
8. Kushkhov Kh.B., Shapoval V.I., Devyatkin S.V. Classification of processes of high-temperature electrochemical synthesis. *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal*. 1991. **57**(8). P. 827–830.
9. Malyshev V.V., Novoselova I.A., Gab A.I., Sarychev S.Y. Environmentally appropriate technologies and resource saving in high-temperature electrochemical synthesis, deposition of metal coatings on superhard materials and processing of used cutting and boring tools. *Green Industrial Applications of Ionic Liquids* / eds. R.D. Rogers, K.R. Seddon, S.V. Volkov. Springer Dordrecht, 2002. P. 517–535.
10. Новоселова І. А., Кулешов С. В. Фізико-хімічні основи електролітичного синтезу вуглецевих матеріалів із сольових розплавів. Част. 1. *Український Хімічний журнал*. 2019. **85** (2). С. 69–79.
11. Zhang Y. Electronegativities of elements in valence states and their applications. 2. A scale for strengths of Lewis acids. *Inorg. Chem*. 1982. **21**(11). P. 3889–3894.
12. Novoselova I.A., Kuleshov S.V., Omel'chuk A.A., Soloviev V.V., Solovyova N.V. Cationic catalysis during the discharge of carbonate anions in molten salts. *ECS Transactions*. 2020. **98** (10). P. 317–331.
13. Perry's chemical engineers' handbook, 9th ed. / eds. D.W. Green, M.Z. Southard. McGraw-Hill Education, 2019. 2272 pp.

14. Mancarella F., D'Elia M., Longo G.M., Longo S., Orofino V. Kinetics of thermal decomposition of particulate samples of MgCO_3 : Experiments and models. *Chemistry*. 2022. **4**(2). P. 548–559.
15. Electrochemical reduction mechanism of several oxides of refractory metals in FClNaK melts / H. Li et al. *High Temperature Materials and Processes* 2020. **39**. P.1–9.
16. Greenblatt M. Molybdenum and tungsten bronzes in Schlenker C., Dumas J., Greenblatt M. and Smaalen S. (eds) *Physics and chemistry of low-dimensional inorganic conductors*. 1996. Springer. Boston.
17. Wold A., Kunnmann W., Arnott R.J., Ferretti A. Preparation and properties of sodium and potassium molybdenum bronze crystals. *Inorg. Chem.* 1964. **3** (4). P. 545–547.
18. Електрохімічний синтез композиційних матеріалів на основі нанорозмерних порошків карбидів вольфрама із солевих расплавів / І.А. Новоселова і др. *Металлофізика і новітні технології*. 2014. **36**(4). С. 491–508.
19. Новоселова І.А., Кулешов С.В., Омельчук А.О., Биков В.М., Фесенко О.М. Електровідновлення дивольфрамат- та карбонат-аніонів у хлоридному розплаві. *Український хімічний журнал*. 2021. **87** (12). С. 97–108.
20. Novoselova I.A., Skryptun I.N., Omelchuk A.A., Soloviev V.V. 2020. 'Cationic electrocatalysis in effecting the electrosynthesis of tungsten carbide nanopowders in molten salts' in Inamuddin BR and Asiri A (eds) *Methods for electrocatalysis*. Springer, Cham.
21. Новоселова І.А., Кулешов С.В., Омельчук А.О., Биков В.М., Фесенко О.М. Особливості електровідновлення Li_2CO_3 в еквімолярному розплаві хлоридів натрію та калію. *Український хімічний журнал*. 2021. **87** (6). С. 70–81.

REFERENCES

1. Li Y., Yin Z., Liu X., Cui M., Chen S., Ma T. Current progress of molybdenum carbide-based materials for electrocatalysis: potential electrocatalysts with diverse applications. *Mater. Today Chem.* 2021. **19**: 100411.
2. Reddy K.P., Dama S., Mhamane N.B., Ghosal M.K., Raja T., Satyanarayana C.V., Gopinath C.S. Molybdenum carbide catalyst for the reduction of CO_2 to CO: surface science aspects by NAPPEs and catalysis studies. *Dalton Trans.* 2019. **48** (32): 12199–12209.
3. Ramaiyan K.P., Ozden S., Maurya S., Kelly D., Babu S.K., Benavidez A., Garzon F.G., Kim Y.S., Kreller C.R., Mukunda R. Molybdenum carbide electrocatalysts for electrochemical synthesis of ammonia from nitrogen: activity and stability. *J. Electrochem. Soc.* 2020. **167**: 044506.
4. Bikbaeva V., Nesterenko N., García-Moncada N., Valtchev V. Co-promoted Mo-carbide catalytic system for sustainable manufacturing of chemicals via co-processing of CO_2 with ethane. *Green Carbon*. 2023. **1**(1): 94–103.
5. Zhou Z., Jia Y., Wang Q., Jiang Z., Xiao J., Guo L. Recent progress on molybdenum carbide-based catalysts for hydrogen evolution: a review. *Sustainability*. 2023. **15**(19): 14556.
6. Ji J., Bao Y., Liu X., Zhang J., Xing M. Molybdenum-based heterogeneous catalysts for the control of environmental pollutants. *Eco Mat.* 2021. **3**(6): e12155.
7. Du X., Zhang R., Li D., Hu C., Garcia H. Molybdenum carbide as catalyst in biomass derivatives conversion. *J. Energy Chem.* 2022. **73**: 68–87.
8. Kushkhov Kh.B., Shapoval V.I., Devyatkin S.V. Classification of processes of high-temperature electrochemical synthesis. *Ukr. Khim. Zh.* 1991. **57**(8): 827–830.
9. Malyshev V.V., Novoselova I.A., Gab A.I., Sarychev S.Y. 'Environmentally appropriate technologies and resource saving in high-temperature electrochemical synthesis, deposition

- of metal coatings on superhard materials and processing of used cutting and boring tools,' in Rogers R.D., Seddon K.R. and Volkov S.V. (eds) *Green Industrial Applications of Ionic Liquids*, Springer Science and Business media, B.V., Netherlands. 2002.
10. Novoselova I.A., Kuleshov S.V. Physico-chemical bases of electrolytic synthesis of carbon nanomaterials from molten salts. Part 1. *Ukr. Khim. Zh.* 2019. **85**(2): 69–79. (in Ukrainian).
 11. Zhang Y. Electronegativities of elements in valence states and their applications. 2. A scale for strengths of Lewis acids. *Inorg. Chem.* 1982. **21**(11): 3889–3894.
 12. Novoselova I.A., Kuleshov S.V., Omel'chuk A.A., Soloviev V.V., Solovyova N.V. Cationic catalysis during the discharge of carbonate anions in molten salts. *ECS Trans.* 2020. **98** (10): 317–331.
 13. Green D.W. and Southard M.Z. (eds). *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. (2019). 9 th ed. McGraw-Hill Education. New York.
 14. Mancarella F., D'Elia M., Longo G.M., Longo S., Orofino V. Kinetics of thermal decomposition of particulate samples of MgCO_3 : Experiments and models. *Chemistry*. 2022. **4**(2): 548–559.
 15. Li H., Jia L., Wang J., Liang J., Yan H., Cai Z., Wang L. Electrochemical reduction mechanism of several oxides of refractory metals in FClNaK melts. *HighTemp. Mater. Proc.* 2020. **39**: 1–9.
 16. Greenblatt M. Molybdenum and tungsten bronzes' in Schlenker C., Dumas J., Greenblatt M. and Smaalen S. (eds) *Physics and chemistry of low-dimensional inorganic conductors*. 1996. Springer. Boston.
 17. Wold A., Kunnmann W., Arnott R.J., Ferretti A. Preparation and properties of sodium and potassium molybdenum bronze crystals. *Inorg. Chem.* 1964. **3** (4): 545–547.
 18. Novoselova I.A., Nakoneshnaja E.P., Karpushin N.A., Bykov V. N., Dovbeshko G.I., Ryn-der A.D. Jelektrohimicheskij sintez kompozicionnyh materialov na osnove nanorazmernyh poroshkov karbidov vol'frama iz solevykh rasplavov. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* 2014. **36** (4): 491–508. (in Russian).
 19. Novoselova I.A., Kuleshov S.V., Omel'chuk A.O., Bykov V.M., Fesenko O.M. Electroreduction of ditung state and carbonate anions in chloride-melt. *Ukr. Khim. Zh.* 2021. **87** (12): 97–108. (in Ukrainian).
 20. Novoselova I.A., Skryptun I.N., Omelchuk A.A., Soloviev V.V. Cationic electrocatalysis in effecting the electrosynthesis of tungsten carbide nanopowders in molten salts in Inamudd in BR and Asiri A (eds) *Methods for electrocatalysis*. 2020. Springer, Cham.
 21. Novoselova I.A., Kuleshov S.V., Omel'chuk A.O., Bykov V.M., Fesenko O.M. Peculiarities of electroreduction of Li_2CO_3 in the equimolar melt of sodium and potassium chlorides. *Ukr. Khim. Zh.* 2021. **87** (6): 70–81. (in Ukrainian).

Стаття надійшла 24.03.2024.