

УДК 541.13+669.2

В.В. МАЛИШЕВ ^(1,2), професор, доктор технічних наук
О.О. РИЖЕНКО ⁽²⁾, магістрант
Ю.В. МОСЕЙКО ⁽³⁾, доцент, кандидат педагогічних наук
Д.О. КРУГЛЯК ⁽³⁾, доцент, кандидат технічних наук
Г.В. КАРПЕНКО ⁽³⁾, асистент

ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИЙ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ СУЛЬФІДУ МОЛІБДЕНУ: ТЕРМОДИНАМІЧНА ОЦІНКА, ОСОБЛИВОСТІ ВІДНОВЛЕННЯ КОМПОНЕНТІВ СИНТЕЗУ

⁽¹⁾ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАНУ, м. Київ

⁽²⁾ Університет «Україна», м. Київ

⁽³⁾ Запорізька державна інженерна академія

У результаті термодинамічної та експериментальної оцінки можливості здійснення високотемпературного електрохімічного синтезу встановлено умови одержання дисперсних порошків сульфідів молибдену.

Ключові слова: сульфід молибдену, термодинамічна оцінка, експериментальна оцінка, електроліз, дисперсні порошки

Вступ. Метод електролізу розплавлених солей з успіхом застосовують для синтезу карбідів [1,2], силіцидів [3,4], боридів [5,6] перехідних металів, розроблено технології таких процесів [7,8]. Проте такий важливий клас сполук, як сульфідів, на жаль, випав з об'єктів дослідження електрохіміків.

Аналіз літературних даних. У літературі є всього декілька робіт, де повідомлялося про електролітичне одержання сульфідів молибдену з розплавлених солей [9-11]. Майже в усіх роботах використовували розплави-розчинники на основі фторидів і боратів лужних металів. Джерелом тугоплавкого металу служили його оксиди. Сірку вводили в розплав у вигляді сульфату натрію або в елементарному стані. При цьому механізм процесів, що протікають на електроді, не вивчено ні в одній з робіт.

Сульфідів молибдену, завдяки своїй кристалічній структурі є хорошим мастильним матеріалом і відрізняються високою каталітичною активністю та селективністю в реакціях типу конденсації і дегідратації. Антифрикційні властивості сульфідів молибдену залежать від чистоти порошку та величини часточок [12-14]. Метод високотемпературного електрохімічного синтезу (ВЕС) дозволяє одержувати продукт, як у вигляді покриття, так і порошку, а також цілеспрямовано змінювати зазначені властивості осаду.

Мета роботи – спроба теоретично обґрунтувати та експериментально оцінити можливість одержання сульфідів молибдену методом ВЕС.

Методика експерименту. Дослідження осо-

бливості електровідновлення молибдат- і сульфат-аніонів виконували на фоні еквімолярного розплаву хлоридів натрію та калію за температури 750 °С як окремо, так і спільно. Методом дослідження вибрали вольтамперометрії з однічною та циклічною розгорткою потенціалів, як найбільш інформативний метод вивчення процесів, що відбуваються послідовно. Вольтамперні залежності одержували за допомогою імпульсного потенціостату Пи-50-1 з фіксацією на приладі ЛКД 4-003. Як індикаторний електрод використовували платинові електроди, запаяні в тугоплавке скло (площа електродів – близько 0,2 см²). Електродом порівняння служив платиновий дріт діаметром 1.0 мм, якого занурювали в досліджуваний розплав. Хімічні реактиви мали марки «х.ч».

Термодинамічне обґрунтування електрохімічного синтезу сульфідів молибдену. Вибірання компонентів для синтезу. У роботах [1-4,6-8] викладено головні принципи ВЕС тугоплавких сполук. Синтез може протікати за двома режимами: «термодинамічним» (або квазірівноважним) і «кінетичним». Термодинамічний режим відбувається за близьких потенціалів виділення компонентів синтезу (різниця потенціалів не перевищує 0,2 В) і є цікавішим у прикладному плані, оскільки склад продукту в цьому разі мало залежить від катодної щільності струму. Для електрохімічного синтезу сульфідів різниця потенціалів виділення компонентів для термодинамічного режиму збільшується на величину деполаризації електроду за рахунок утворення хімічної сполуки (ΔE_T^0)

$$\Delta E_T^0 = -\frac{\Delta G_T^0}{n \cdot F}, \quad (1)$$

де ΔG_T^0 – енергія утворення сульфідів з елементів за температури T ; n – кількість електронів, що необхідно для відновлення атомів компонентів синтезу з урахуванням стехіометрії сполуки; T – температура синтезу.

У табл. 1 наведено дані про відомі сульфідні молибдену та розраховано деполяризацію електроду. При цьому треба враховувати той факт, що кількість електронів, що беруть участь в еле-

ктросинтезі, визначається їх сумарною кількістю, необхідною для електровідновлення компонентів синтезу до елементарного стану, а також стехіометрією сульфідів. Оскільки в розплавлених солях найбільш стабільними є сполуки молибдену та сірки із ступенем окиснення IV і VI [15,16], те можливими є такі варіанти: а) $Mo(VI)$; $S(VI)$; б) $Mo(IV)$; $S(IV)$; в) $Mo(VI)$; $S(IV)$; г) $Mo(IV)$; $S(VI)$.

Таблиця 1 – Вільна енергія утворення сульфідів молибдену та деполяризації електрода за рахунок створення хімічної сполуки

Формула сульфідів	Ступінь окиснення молибдену	Реакції утворення сульфідів	Вільна енергія утворення [17] ΔG_T^0 кал/моль	ΔG_{1000}^0 кДж/моль	n	ΔE_{1000} , В
Mo_2S_3	III	$2Mo + 1,5S_2 = Mo_2S_3$ $2Mo + 3S = Mo_2S_3$	-145200+62,7 T * -105250+31,45 T **	-345,18	а) 30 б) 20 в) 24 г) 26	а) 0,107 б) 0,160 в) 0,133 г) 0,123
MoS_2	IV	$Mo + 2S = MoS_2$	-57640-5,78·T·lgT+ 49,24T+5,6·10 ⁻³ T ²	-209,79	а) 18 б) 12 в) 14 г) 16	а) 0,121 б) 0,155 в) 0,181 г) 0,136
MoS_3	VI	$Mo + 3S = MoS_3$	-60440+8,1T·lgT- 9,78T	-192,13	а) 24 б) 16 в) 18 г) 22	а) 0,083 б) 0,124 в) 0,111 г) 0,090

Примітка: * - інтервал температури 1300...1425 К; ** - інтервал температури 371...1187 К;

n – кількість електронів, що приймають участь в електросинтезі сульфідів

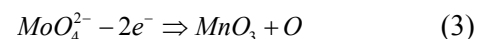
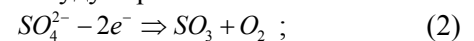
а) $Mo(VI)$, $S(VI)$, б) $Mo(IV)$, $S(IV)$, в) $Mo(VI)$, $S(IV)$, г) $Mo(IV)$, $S(VI)$.

Сумарну кількість електронів розраховували з урахуванням стехіометрії сульфідів. Наприклад, у випадку (а) сумарна кількість електронів (n) для електросинтезу Mo_2S_3 дорівнює 30 ($n = 6 \cdot 2 + 6 \cdot 3$). Виходячи з табл. 1 найбільш енергетично вигідним буде створення сульфідів молибдену складу Mo_2S_3 , причому максимально допустима різниця потенціалів виділення молибдену та сірки в цьому разі може бути не більше ніж 160 мВ для термодинамічного режиму синтезу.

Термодинамічним обґрунтуванням синтезу і вибиранням компонентів для його здійснення послужив розрахунок і зіставлення рівноважних потенціалів розкладання окисполук сірки та молибдену в інтервалі температури 900...1200 К, що базується на термодинамічних даних. Під рівноважним потенціалом розкладання приймали величину, що є зворотною до електрорухомої сили електрохімічного кола, для якого реакція, що створює струм, є синтезом цієї сполуки.

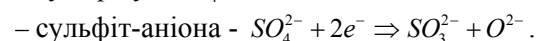
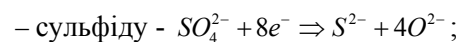
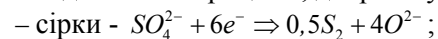
Методика розрахунків рівноважних потенціалів була аналогічною до наведеної у роботі

[8]. Оскільки для оксианіонів сірки та молибдену анодні процеси будуть різними



для коректного зіставлення потенціалів катодних процесів нами спрощено анодні процеси до розряду оксид іона, тобто виконано по суті розрахунок потенціалу виділення молибдену та сірки відносно кисневого електрода порівняння.

Для сульфат-аніона на катоді можливе протікання декількох процесів, докремена утворення:



У табл. 2 наведено результати розрахунків можливих шляхів електровідновлення сульфатів натрію, калію, літію та магнію для температури 900...1200 К, а також потенціали виділення молибдену. При цьому використовували термодинамічні дані роботи [15]. Найбільш прийнятними є процеси виділення сірки та розряд до суль-

фід-аніона. Такий висновок підтверджується літературними даними щодо дослідження електровідновлення сульфатвмісних розплавів [16]. На підставі даних, що наведено у табл. 2, вибрано можливі пари компонентів для синтезу. Сульфати та молібдати, що мають близькі значення потенціалів виділення сірки та молібдену, розглядали як найбільш відповідні компоненти для синтезу сульфиду молібдену. За температури

1000 К такими є:

- Li_2SO_4 [потенціал виділення сірки (E^0_S) = - 0,99 В] - $MgMoO_4$ [потенціал виділення молібдену (E^0_{Mo}) = - 0,97 В];
- K_2SO_4 [E^0_S = - 1,38 В] - Na_2Mo_4 [E^0_{Mo} = - 1,40 В];
- Li_2SO_4 [E^0_S = - 0,99 В] - $Na_2Mo_2O_7$ [E^0_{Mo} = - 0,92 В].

Таблиця 2 – Розрахункові значення потенціалів виділення Mo , W , S із їх оксидів, В

Реакції	Температура, К				
	298	900	1000	1100	1200
$Na_2SO_4 \Rightarrow 0,5 S_2 + Na_2O + 1,5 O_2$	1,61	1,27	1,22	1,16	1,15
$Na_2SO_4 \Rightarrow Na_2S + 2 O_2$	1,17	0,92	0,88	0,84	0,83
$Na_2SO_4 \Rightarrow Na_2SO_3 + 0,5 O_2$	1,34	1,10	1,07	1,04	1,13
$K_2SO_4 \Rightarrow 0,5 S_2 + 1,5 O_2 + K_2O$	1,72	1,44	1,38	1,32	1,27
$K_2SO_4 \Rightarrow K_2S + 2O_2$	1,24	0,98	0,93	0,89	0,85
$Li_2SO_4 \Rightarrow 0,5 S_2 + Li_2O + 1,5 O_2$	1,38	1,04	0,99	0,94	0,89
$Li_2SO_4 \Rightarrow Li_2S + 2O_2$	1,14	0,88	0,85	0,81	0,78
$MgSO_4 \Rightarrow 0,5 S_2 + MgO + 1,5 O_2$	1,11	0,74	0,68	0,62	0,57
$MgSO_4 \Rightarrow MgS + 2 O_2$	1,07	0,79	0,74	0,70	0,65
$SO_3 \Rightarrow 0,2 S_2 + 1,5 O_2$	0,71	0,54	0,51	0,47	0,45
$Na_2WO_4 \Rightarrow W + Na_2O + 1,5 O_2$	1,81	1,56	1,53	1,50	1,47
$Na_2MoO_4 \Rightarrow Mo + Na_2O + 1,5 O_2$	1,69	1,44	1,40	1,38	1,35
$MgWO_4 \Rightarrow W + MgO + 1,5 O_2$	1,44	1,17	1,13	1,09	1,05
$MgMoO_4 \Rightarrow Mo + MgO + 1,5 O_2$	1,26	1,01	0,97	0,94	0,90
$SO_2 \Rightarrow 0,2 S_2 + O_2$	0,88	0,77	0,75	0,73	0,71
$Na_2SO_3 \Rightarrow Na_2O + 0,5 S_2 + O_2$	1,74	1,36	1,29	1,23	1,17
$Na_2SO_3 \Rightarrow 2 Na + SO_2 + 0,5 O_2$	3,69	2,71	2,54	2,38	2,20
$Na_2SO_3 \Rightarrow Na_2S + 1,5 O_2$	1,14	0,87	0,82	0,78	0,73
$Na_2W_2O_7 \Rightarrow W + Na_2WO_4 + 1,5 O_2$	1,36	1,11	1,06	1,01	0,97
$Na_2Mo_2O_7 \Rightarrow W + Na_2MoO_4 + 1,5 O_2$	1,22	0,97	0,92	0,86	0,82

Експериментальна оцінка можливості ВЕС сульфиду молібдену. Для досліджень було вибрано першу пару компонентів. На вольтамперограмі (рис. 1) спостерігаються дві хвилі відновлення молібдату магнію у хлоридному розплаві. Перша – за потенціалу -0.6 В, висота її не зростає із збільшенням концентрації деполяризатора, що дозволяє віднести її на рахунок утворення сплаву з платиною. Друга хвиля спостерігається за потенціалу -(0,9...1,3) В та її струми лінійно зростають із збільшенням концентрації молібдату. Потенціал напівпіку другої хвилі дорівнює -

1,05 В, що близько до розрахункового потенціалу виділення молібдену з $MgMoO_4$. Потенціостатичний електроліз за потенціалу другої хвилі виявляє як катодний продукт порошок молібдену. Хвиля електровідновлення Li_2SO_4 є нестабільною за часом, як у чисто оксидному, так і хлоридно-молібдатному розплаві. Її потенціал напівпіку складає -0.88 В відносно платини-кисневого електроду порівняння. Таке значення є близьким до розрахункового потенціалу виділення сульфід-аніона (- 0,85 В).

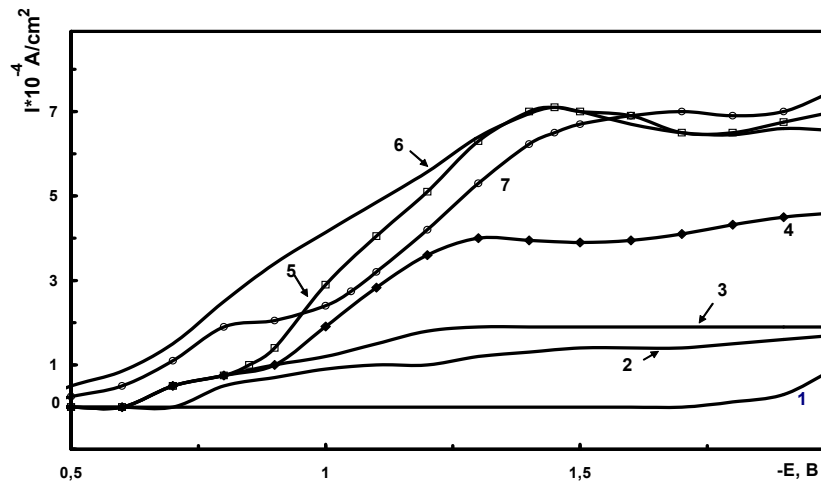


Рисунок 1 – Вольтамперограми розплаву, що містить $NaCl-KCl$ (1:1) (1) за додаванням 10^{-4} моль/см³ $MgMoO_4$: -0,5 (2); 1,0 (3); 2,5 (4); 5 (5) і Li_2SO_4 - 12,5 (6) через 5 хв. після завантаження та (7) через 10 хв. після завантаження

Висновки. Визначено потенціали виділення сірки та молібдену із різних окисолоей. Найбільш близькі значення за температури 1000 К мають наступні пари компонентів синтезу: $Li_2SO_4-MgMoO_4$; $K_2SO_4-Na_2MoO_4$; Li_2SO_4-

$Na_2Mo_2O_7$. У розплаві $KCl-NaCl-MgMoO_4-Li_2SO_4$ реалізовано високотемпературний електрохімічний синтез дисперсних порошоків сульфиду молібдену.

Бібліографічний список

1. **Gupta, C. K.** Chemical Metallurgy : Principles and Practice [Text] – 2003. – Gmbh and Co.KgaA. – 824 p.
2. **Malyshev, V. V.** Management of composition cathodic products in the electrolysis of molybdenum-, tungsten- and carbon-bearing halogenide-ohide and oxide melts [Text] / V. V. Malyshev, V. V. Soloviev, L. A. Chernenko, V. N. Rozhko // Materialwissenschaft und Werkstofftechnik (Materials Science and Engineering Technology). – 2015. – Vol. 45, No. 11. – Pp. 67-72.
3. **Каптай, G.** Electrochemical synthesis of refractory borides from molten Salts [Text] / G. Kaptay, S. A. Kuznetsov // Plasmas and ions. – 1999. – No. 2 (2). – Pp. 45-56.
4. **Malyshev, V.** Electrochemical Synthesis of Borides and Silicides of Chromium, Molybdenum and Tungsten in Molten Salts. [Text] / V. Malyshev, D. Shakhnin, C. Donath etc. // Rev. Chim. – 2016. – Vol. 67, No. 12. – Pp. 2490-2500.
5. **Omelchuk, A.** Modern elctrochemical processes and technologies [Text] / A. Omelchuk, S. V. Volkov, O. G. Zarubitskii // Journal of Miningand Metallurgy. – 2003. – No. 39 (1-2) B. – Pp. 93-107.
6. **Molotovska, L.** Electrochemical Synthesis of Chromium Silicides from Molten Salts [Text] / L. Molotovska, D. Shakhnin, V. Malyshev, V. Pavlik // J. Chem. Chem. Eng. – 2014. – No. 8. – Pp. 845-848.
7. **Electrodeposition from Ionic Liquids** [Text] /, Second Edition. Edited by Frank Enders, Andrew Abbott, and Douglas MacFarlane. – 2017 / Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Published 2017 by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. – 326 p.
8. **Малишев, В. В.** Високотемпературна електрохімія та електроосадження металів IV-VIA груп і їх сполук в іонних розплавах [Text] / В. В. Малишев. – Київ : Університет «Україна», 2004. – 326 с.
9. **Weiss, G.** //Ann. Chim. – 1946. – Vol. 1, No. 12. – P. 446.
10. **Pat. USA 33751810.** (March 26, 1968). Heinen H.J., Baker D.H., Gomes J.M.
11. **Schneemeyer, L. F.** Tlectrochemical synthesis of photoactive MoS_2 [Text] / L. F. Schneemeyer, U. Cohen // J. Electrochem. Soc. – 1983. – Vol. 130, No. 7. – Pp. 1536-1539.
12. **Lindner, J.** Characterization and Hydrodesulfurization Activity Studies of Unpromoted Molybdenum Sulfides Prepared by Elemental Solid State Reaction [Text] / J. Lindner, A. Sachdev, J. Schwank // J. of Catalysis. – 1992. – Vol. 137. – Pp. 333-345.
13. **Wang, S.** Synthetic Fabricaton of Nanoscale MoS_2 – Based Transition Metal Sulfides [Text] / S. Wang, C. An, Y. Yan // Materials. – 2010. – No. 3. – Pp. 401-433.
14. **Merki, D.** Amorphous Molybdenum Sulfide Films as Catalysts for Electrochemical Hydrogen Production in Water [Text] / D. Merki, S. Fierro, H. Vruble // Chemical Science. – 2011. – No. 2. – Pp. 1262-1267.
15. **Barin, J.** Thermochemical Data of Pure Substances [Text] / J. Barin. – VCH. – Weinheim, 1993. – 1739 p.
16. **Каплан, В. А.** Электрохимическая регенерация карбонатно-сульфатного расплава с получением элемента-

рной серы [Текст] / В. А. Каплан, Н. К. Досмухамедов, Е. Е. Жолдасбай, Б. Е. Сариев // Вестник КазНИТУ им. К.И. Сатпаева. – 2016. – № 5. – С. 345-348.

17. **Самсонов, Г. В.** Тугоплавкие соединения [Текст] / Г. В. Самсонов, И. М. Виницкий. – Справочник. – М. : Металлургия, 1976. – 558 с.

МАЛИШЕВ ВИКТОР ВЛАДИМИРОВИЧ, доктор технических наук, директор инженерно-технологического института, университет «Украина» (Киев, Украина). E-mail: victor_malyshev@mail.ru

РЫЖЕНКО ОКСАНА АЛЕКСАНДРОВНА, магистрант, университет «Украина» (Киев, Украина). E-mail: pkuu@vmurol.com.ua

МОСЕЙКО ЮРИЙ ВИКТОРОВИЧ, кандидат педагогических наук, доцент кафедры металлургии, Запорожская государственная инженерная академия. E-mail: yurijmosejko@yandex.ru

КРУГЛЯК ДМИТРИЙ ОЛЕГОВИЧ, кандидат технических наук, доцент кафедры обработки металлов давлением, Запорожская государственная инженерная академия. E-mail: krugly1987@gmail.com

КАРПЕНКО АННА ВЛАДИМИРОВНА, ассистент кафедры металлургии, Запорожская государственная инженерная академия (Запорожье, Украина). E-mail: abkarpenko_77@meta.ua

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ СУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА: ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА, ОСОБЕННОСТИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ СИНТЕЗА

В результате термодинамической и экспериментальной оценки возможности высокотемпературного электрохимического синтеза определены условия получения дисперсных порошков сульфида молибдена.

Ключевые слова: сульфид молибдена, термодинамическая оценка, экспериментальная оценка, электролиз, дисперсные порошки

MALYSHEV VIKTOR, Doctor of Technical Sciences, Director of Engineering-Technological Institute, University «Ukraine» (Kiev, Ukraine). E-mail: victor_malyshev@mail.ru

RYZHENKO OKSANA, undergraduate, University «Ukraine» (Kiev, Ukraine). E-mail: pkuu@vmurol.com.ua

MOSEJKO YURIY, Candidate of Pedagogical Sciences, Associate Professor of Department of Metallurgy, Zaporizhska State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: yurijmosejko@yandex.ru

KRUGLYAK DMITRIY, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of Department of Metallurgy, Zaporizhska State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: krugly1987@gmail.com

KARPENKO ANN, Assistant of Department of Metallurgy, Zaporizhska State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: abkarpenko_77@meta.ua

HIGH-TEMPERATURE ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF SULFIDE OF MOLYBDENUM: THERMODYNAMIC ESTIMATION, FEATURES OF ELECTROREDUCTION OF SYNTHESIS COMPONENTS

As a result of thermodynamics and the experimental estimations of capability of high-temperature electrochemical synthesis are certain conditions of making of dispersible powders of sulfide of molybdenum.

Keywords: sulfide of molybdenum, thermodynamics estimation, experimental estimation, electrolysis, dispersible powders

Стаття надійшла до редакції 27.04.2017 р.
Рецензент, проф. О.П. Крупа

Текст даної статті знаходиться на сайті ЗДІА в розділі Наука
<http://www.zgia.zp.ua>