

**ИССЛЕДОВАНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПРОДУКТА СИНТЕЗА СИСТЕМЫ
«МОЛИБДЕН – УГЛЕРОД» МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ**

П.Н. КОНОНЕНКО, А.А. ПАК

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
E-mail: pnk6@tpu.ru

Карбид молибдена является известным сверхтвердым тугоплавким материалом, применяемым в различных областях науки и техники. В последние годы интерес научной общественности к карбиду молибдена растет ввиду высокой каталитической активностью в реакциях, реализуемых для получения водорода из воды [1-2]. Получают карбид молибдена различными подходами, в том числе карботермическим восстановлением оксида молибдена, методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, механической активацией материалов, содержащих углерод и молибден. Одним из известных подходов к синтезу углеродных ультрадисперсных материалов и карбидов металлов является электродуговой [3]. Одной из модификаций данного метода является синтез в плазме дугового разряда постоянного тока, инициированного в воздушной среде [4-6]. Такой подход зарекомендовал себя положительно в вопросах синтеза углеродных наноструктур и карбидов металлов [3-6]. Реализация данного метода осуществляется за счет эффекта самопроизвольного экранирования реакционного объема от кислорода воздуха потоком CO, генерируемого в процессе горения дугового разряда постоянного тока [5-6]. Этот эффект известен и активно применяется в настоящее время для создания группы безвакуумных методик получения некоторых карбидов, в частности карбида кремния [4,7]. В настоящей работе приводятся результаты экспериментальных исследований порошкового материала, полученного в плазме дугового разряда постоянного тока, инициированного в нормальной воздушной среде в присутствии молибдена.

Экспериментальные исследования проводились на лабораторном электродуговом стенде с рабочим током до 200 А. Напряжение холостого хода источника постоянного тока составляет 63 В. В источник встроены широтно-импульсный модулятор, обеспечивающих регулирование величины выходного тока источника. В рассматриваемой группе экспериментов применялся ток равный 165 А. К источнику тока подключались цилиндрические графитовые электроды, которые взвешивались до проводимой процедуры и после. В теле катода предусмотрена полость, в которую закладывалась смесь молибдена и графита в массовом соотношении Mo:C=3:1. В ходе горения дугового разряда на стенках катода, ограничивающих его полость оседал порошок темно серого цвета, который собирался после проведения эксперимента и измельчался в агатовой ступке. Полученный материал анализировался методом рентгеновской дифрактометрии (Shimadzu XRD7000, CuK α -излучение). Для расшифровки полученных дифрактограмм применялся программный пакет Powder Cell 2.4. и база структурных данных PDF4+.

На рисунке 1 представлена типичная рентгеновская дифрактограмма полученного продукта синтеза в сравнении с эталонами идентифицированных фаз. Согласно результатам качественного рентгенофазового анализа, можно выделить в составе продукта 5 основных кристаллических фаз. Во-первых, однозначно идентифицируются две фазы графита с различными параметрами элементарной ячейки, о чем свидетельствует раздвоенный дифракционный максимум на интервале от 25 до 27 град. Во-вторых, также идентифицируется серия дифракционных максимумов, соответствующих кубической фазе молибдена, то есть одного из исходных компонентов. Также в составе продукта идентифицируются две кристаллические фазы карбида молибдена: орторомбическая модификация Mo₂C, а также гексагональная модификация Mo_{1,2}C_{0,8}. Наиболее близкими эталонами по базе данных PDF4+ можно считать карточки ICDD №04-016-3695 и ICDD №04-006-2272. Согласно результатам оценки количественного рентгенофазового анализа, продукт состоит из 93,4 % графита, 0,3 % молибдена, 2,3 % карбида молибдена Mo_{1,2}C_{0,8}, а также 4,0 % карбида молибдена Mo₂C.

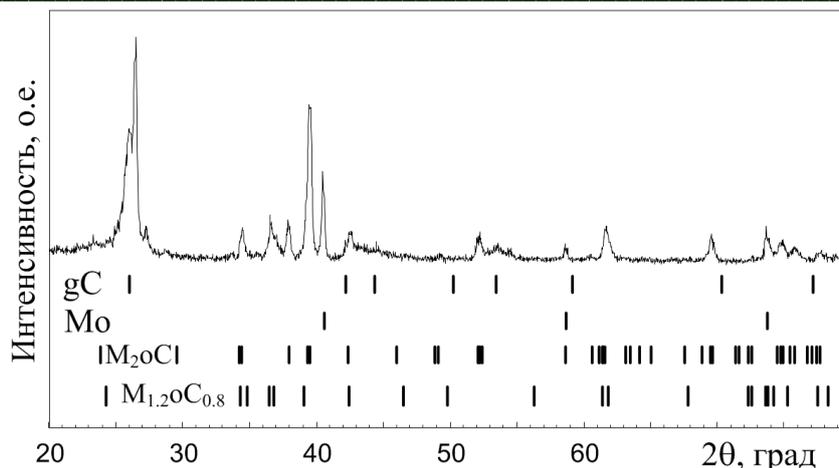


Рисунок 1 – Типичная рентгеновская дифрактограмма продукта электродугового синтеза

Согласно результатам анализа полученного в плазме дугового разряда постоянного тока порошкового продукта, можно сделать вывод о наличии в продукте синтеза небольшого количества карбида молибдена. Особенностью полученного продукта можно считать его получение в воздушной среде на поверхности внутренней стенки полого графитового катода. Возможность получения не оксидных материалов, а карбидных в рассматриваемых условиях является следствием генерации газообразного СО при горении дугового разряда на графитовых электродах, что обсуждено ранее в других работах нашей научной группы. Данная работа подтверждает наличие карбида молибдена в порошковом материале, оседающем на стенках камеры в процессе реализации синтеза.

Благодарности: Работа выполнена в рамках Гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых и по государственной поддержке ведущих научных школ РФ (проект МК-633.2019.8).

Список литературы

1. Lili Lin, Wu Zhou, Rui Gao et al. Low-temperature hydrogen production from water and methanol using Pt/ α -MoC catalysts // *Nature*. – 2017. – Vol. 544(7648) – P. 80-83.
2. Yufei Maa, Guoqing Guana, Xiaogang Haoc et al. Molybdenum carbide as alternative catalyst for hydrogen production – A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2017. – Vol. 75. – P. 1101-1129.
3. Neha Arora et al. Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review // *Diamond and Related Materials*. – 2014. – Vol. 50. – P. 135-150.
4. Pak A.Y. et al. Electroarc Synthesis and Cleaning from Carbon Impurities of Cubic Silicon Carbide in the Air Atmosphere // *Journal of Superhard Materials*. – 2018. – Vol. 40, № 3. – P. 157-163.
5. Yanjie Su et al. Low-cost synthesis of single-walled carbon nanotubes by low-pressure air arc discharge // *Materials Research Bulletin*. – 2014. – Vol. 50. – P. 23-25.
6. Yanjie Su et al. Length-controlled synthesis of single-walled carbon nanotubes by arc discharge with variable cathode diameters // *Materials Research Bulletin*. – 2013. – Vol. 48. – P. 3232-3235.
7. Лебедев А.С., Еремяшев В.Е., Трофимов Е.А., Анфилогов В.Н. Термодинамический анализ взаимодействия компонентов в системе Si-C-O в процессе карботермического синтеза карбида кремния // *Доклады Академии наук*. – 2019. – Т. 484, № 5. – С. 559-562.