

**ИССЛЕДОВАНИЕ КАРБИДА МОЛИБДЕНА МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ
КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ**

Ю.З. Васильева, П.Н. Кононенко, А.Я. Пак

Научный руководитель: к.т.н. А.Я. Пак

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: yzv1@tpu.ru

RESEARCH OF MOLYBDENUM CARBIDE BY RAMAN SPECTROSCOPY

Yu.Z. Vassilyeva, P.N. Kononenko, A.Ya. Pak

Scientific Supervisor: Ass. Prof., A.Ya. Pak

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: yzv1@tpu.ru

***Abstract.** Molybdenum carbides crystalline phases are well-known polymorphs with useful technological applications including sensors, electronics, and catalysis. According to Mo-C known phase diagram, several polymorphs can exist under ambient conditions. One of the promising synthesis techniques is DC arc plasma. Nowadays, recent trends focus on the non-vacuum arcing procedure in ambient conditions which is possible due to carbon monoxide generation during the synthesis process. This phenomenon as a result of graphite electrodes usage can prevent the oxidation of the synthesis products. As an advantage of this method should be noted the possible cost benefits through the lower energy consumption, also the productivity can be increased by our approach. In this contribution, the arc plasma method is investigated for the crystalline molybdenum carbides synthesis. According to the X-ray diffraction results, the Mo_2C and $Mo_{1.2}C_{0.8}$ crystalline phases were synthesized. Raman spectroscopy confirms the presence and high crystallinity of these MoC phases. This work shows an inexpensive and promising way to obtain molybdenum carbides with potential in optoelectronics, environmental, and energy applications.*

Введение. Одной из глобальных проблем современной энергетики является переход на возобновляемые источники энергии. Соответственно, развитие методов получения водорода, как альтернативного экологически чистого топлива, является одной из приоритетных задач. На сегодняшний день, для получения водорода методом электрохимического разложения воды требуются катализаторы на основе металлов платиновой группы (Pt, Pt, Ir и др.), высокая стоимость и малые запасы которых ограничивают их повсеместное применение [1]. Заменой таких катализаторов могут послужить материалы на основе переходных металлов, например, карбид молибдена. Данный материал характеризуется Pt-подобной электронной структурой, высокой химической стабильностью, а также низкой стоимостью [2]. Существует несколько методов получения кристаллического карбида молибдена [1-3], одним из которых является электродуговой метод [4]. В настоящее время в рамках указанного метода активно развивается направление, связанное с отказом от вакуумного оборудования и инертных газов. Это позволяет значительно упростить конструкцию системы и повысить энергоэффективность процесса синтеза. Принципиальная возможность получения карбида молибдена безвакуумным методом показана

ранее [4]. Целью данной работы является изучение структуры продукта, полученного в плазме дугового разряда постоянного тока в открытой атмосфере, методом спектроскопии комбинационного рассеяния.

Экспериментальная часть. Серия экспериментов по получению образцов, содержащих карбид молибдена, была проведена на лабораторном электродуговом стенде. Основой стенда является управляемый источник питания, к которому подключены графитовые электроды. Анод имеет форму сплошного стержня, катод – полого цилиндра. Исходную смесь, состоящую из порошков молибдена и графита, предварительно смешивали в агатовой ступке и равномерно распределяли в полости катода. Дуговой разряд поджигали кратковременным соприкосновением электродов, затем с помощью автоматизированного привода анод перемещали на расстояние ~ 1 мм для формирования разрядного промежутка. Длительность воздействия дуговым разрядом была одинакова во всех экспериментах и составила 10 с. При этом для каждого эксперимента варьировалось соотношение молибдена и графита.

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных порошков был выполнен на рентгеновском дифрактометре марки Shimadzu XRD 7000 (CuK α -излучение, $\lambda=1,54060$ Å). Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) проведена с помощью спектрометра марки Renishaw inVia Basis (зеленый свет, $\lambda=532$ нм).

Результаты. Согласно РФА полученные порошки состоят преимущественно из следующих фаз: две фазы карбида молибдена - орторомбическая Mo₂C и гексагональная Mo_{1,2}C_{0,8}, углеродная графитоподобная фаза – С и исходный молибден – Мо. Подробный качественный и количественный анализ состава был проведен ранее в работе [5].

Спектроскопия КР позволяет провести химический и структурный анализ полученного продукта. На рисунке 1 показан типичный КР-спектр продукта, в котором прослеживается наличие четких пиков, что указывает на высокую степень кристалличности полученного продукта.

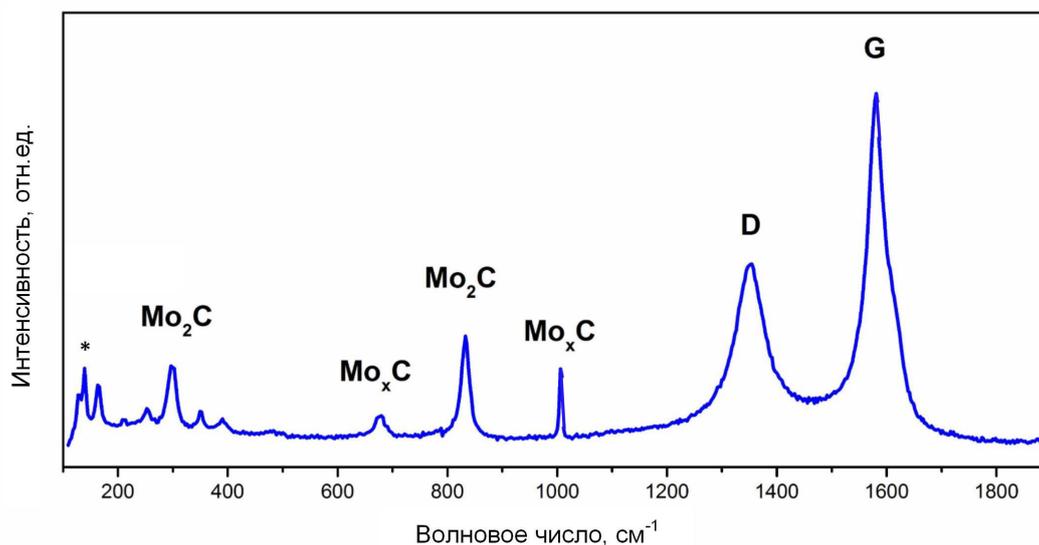


Рис. 1. Типичный КР-спектр полученного продукта

Как видно из рис.1, в спектре присутствуют характерные для графитоподобных структур пики – D (1350-1380 см⁻¹) и G (1580-1600 см⁻¹). При этом колебательная мода G показывает степень графитизации продукта, а D-мода отвечает за наличие структурных дефектов. Особенностью используемого метода синтеза является его реализации при высоких температурах в открытой атмосфере, следовательно,

присутствие дефектов ожидаемо. По отношению интегральных интенсивностей I_D/I_G можно судить о размере графитовых зерен [6]. В рассматриваемом случае отношение I_D/I_G составило $\sim 0,547$. Установлено, что наименее дефектной структурой обладает образец с соотношением исходных порошков молибдена к графиту $Mo:C=1:3$. Согласно литературным данным, пики на ~ 285 и ~ 821 cm^{-1} характерны для орторомбической фазы карбида молибдена – Mo_2C [7]. Также к карбиду молибдена со структурой Mo_xC можно отнести пики, расположенные на ~ 668 и ~ 995 cm^{-1} [8]. Как было отмечено ранее, синтез продукта происходит на воздухе, в связи с чем в продукте могут появляться оксидные фазы. На КР-спектре зафиксирован пик оксида молибдена, расположенный на ~ 127 cm^{-1} [9].

Заключение. Таким образом, в данной работе была изучена структура порошка, полученного в плазме дугового разряда постоянного тока в открытой атмосфере, методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Результаты проведенных исследований находятся в соответствии с результатами рентгенофазового анализа, проведенного ранее.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых (МК-633.2019.8). Авторы выражают благодарность Р. Родригес и Т.Х. Чан за помощь в подготовке образцов для КР-спектроскопии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xia K., Guo J., Xuan C., et al. (2019) Ultrafine molybdenum carbide nanoparticles supported on nitrogen doped carbon nanosheets for hydrogen evolution reaction. *Chinese Chemical Letters*, vol. 30, pp. 192–196.
2. Vitale G., Huzman G., Frauwallner M.L., et al. (2014) Synthesis of nanocrystalline molybdenum carbide materials and their characterization. *Catalysis today*, vol. 250, pp. 123–133.
3. Ma Y., Guan G., Hao X, et al. (2017) Molybdenum carbide as alternative catalyst for hydrogen production – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 75, pp. 1101–1129.
4. Пак А.Я. Возможность синтеза наноразмерного карбида молибдена в атмосферной электроразрядной плазме // Письма в ЖТФ. – 2019. – Т. 45, вып. 17. – С. 16-19.
5. Кононенко П.Н., Пак А.Я. Исследование ультрадисперсного продукта синтеза системы «молибден – углерод» методом рентгеновской дифрактометрии // Современные материалы и технологии новых поколений: сборник научных трудов II Международного молодежного конгресса, Томск, 30 Сентября-5 Октября 2019. – Томск: ТПУ, 2019 – С. 248-249.
6. Трефилов В.И., Щур Д.В., Тарасов Б.П., и др. Фуллерены – основа материалов будущего. – Киев: ИПМ НАНУ и ИПХФ РАН, 2001. – 148 с.
7. Frauwallner M.L., Lopez-Linares F., Lara-Romero J., et al. (2011) Toluene hydrogenation at low temperature using a molybdenum carbide catalyst. *Applied Catalysis A: General*, vol. 394, pp. 62–70.
8. Kou Z., Zhang L., Ma Y., et al. (2019) 2D carbide nanomeshes and their assembling into 3D microflowers for efficient water splitting. *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 243, pp. 678–685.
9. Mo T., Xu J., Yang Y. & Li Y. (2016) Effect of carburization protocols on molybdenum carbide synthesis and study on its performance in CO hydrogenation. *Catalysis Today*, vol. 261, pp. 101–115.