

**ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПРОДУКТА  
СИНТЕЗА СИСТЕМЫ «МОЛИБДЕН-УГЛЕРОД»**

П.Н. Кононенко, А.Я. Пак

Научный руководитель: доцент, к.т.н. А.Я. Пак

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [ayapak@tpu.ru](mailto:ayapak@tpu.ru)

**DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS OF THE ULTRA-DISPERSION PRODUCT OF SYNTHESIS  
OF THE SYSTEM «MOLYBDEN-CARBON»**

P.N. Kononenko, A.Ya. Pak

Scientific Supervisor: assistant professor, Ph.D. A.Ya. Pak

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

E-mail: [ayapak@tpu.ru](mailto:ayapak@tpu.ru)

***Abstract.** This work presents studies on the preparation and research of the properties of molybdenum carbides. Molybdenum carbides have a number of useful properties: high hardness, good electrical conductivity, corrosion resistance and high catalytic activity in comparison with Pt-group metals. This material can be used as catalysts in hydrogen generation reactions. The product was obtained, using a vacuumless electric arc method and analyzed by the differential method of thermal analysis.*

**Введение.** Карбиды молибдена являются важными для науки и техники соединениями благодаря своим физическим и химическим свойствам таким, как высокая температура плавления, высокая твердость, устойчивость к коррозии и окислению, высокая износостойкость, относительно высокая электропроводность [1]. К тому же кристаллические фазы карбида молибдена характеризуются высокой каталитической активностью, сравнимой с благородными металлами [2]. Благодаря данным свойствам карбиды молибдена можно использовать в качестве катализаторов в реакциях генерации выделения водорода из воды (HER). Их схожесть с электронной структурой металлов Pt-группы делает их подходящими для замены благородных металлов в составе катализаторов, но при этом данные аналоги являются более недорогими и распространенными, что говорит о важности изучения их свойств и разработке методов их синтеза [2-5].

Существует несколько известных и распространенных способов получения кристаллических материалов на основе карбидов молибдена, в основном, основанных на достижении высоких температур согласно известной диаграмме состояний в присутствии молибдена, или его оксидов, а также углерода [6-9]. В настоящей работе синтез порошкового материала, содержащего карбиды молибдена, происходит при использовании электроразрядного метода, основанного на генерации дугового разряда постоянного тока [10]. В данной работе представлены результаты дифференциального термического анализа полученного порошкового продукта, содержащего карбид молибдена.

**Экспериментальная часть.** Электродуговой синтез материала происходил при помощи лабораторной плазменной установки. Графитовые электроды подключались к управляемому источнику

постоянного тока. На дно катода, выполненного в виде графитового тигля, помещалась смесь из исходных реагентов: порошков графита и молибдена в соотношении  $Mo:C=3:1$ . Электродуговой разряд происходил при кратком соприкосновении цилиндрического анода с катодом при следующих параметрах: ток разрядного контура  $\sim 150$  А, время горения разряда  $\sim 11-12$  с. Во время дугового разряда происходила генерация CO и  $CO_2$ , которые экранировали реакционную зону от кислорода воздуха, т.е. синтез материала выполнялся в открытой воздушной среде, в объеме самопроизвольно изолирующемся от воздушной атмосферы. Полученный продукт собирался со стенок катода и анализировался методом дифференциального термического анализа (*NETZSCH STA 449F3*) в диапазоне температур от комнатной до  $1000$  °С.

**Результаты.** С помощью дифференциального термического анализа (ДТА) были получены следующие данные: термогравиметрическая кривая – зависимость изменения массы образца от температуры (рис. 1); кривая изменения тепловых потоков в зависимости от температуры (рис.2). Зависимости сняты при скорости нагревания  $10$  К/мин в атмосфере  $N_2$ ,  $O_2$ , Ar (моделирование воздушной среды, разбавленной аргоном). Согласно рис. 1, продукт при нагревании до  $1000$  °С потерял до  $\sim 91,12\%$  исходной массы, что говорит о выделении графита в атмосферу в виде оксидов углерода. Согласно кривой изменения тепловых потоков (рис. 2), можно однозначно идентифицировать экзотермический процесс во на интервале температуры от  $\sim 555,7$  °С до  $\sim 791,1$  °С с двумя максимумами: на  $\sim 670$  °С и  $\sim 730$  °С.

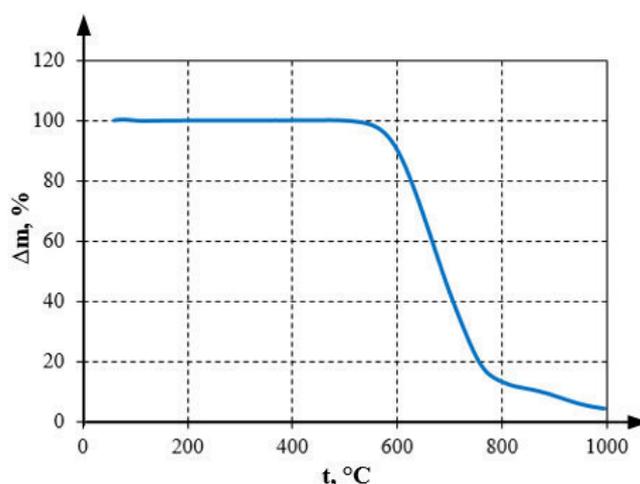


Рис. 1. График изменения массы образца в зависимости от температуры

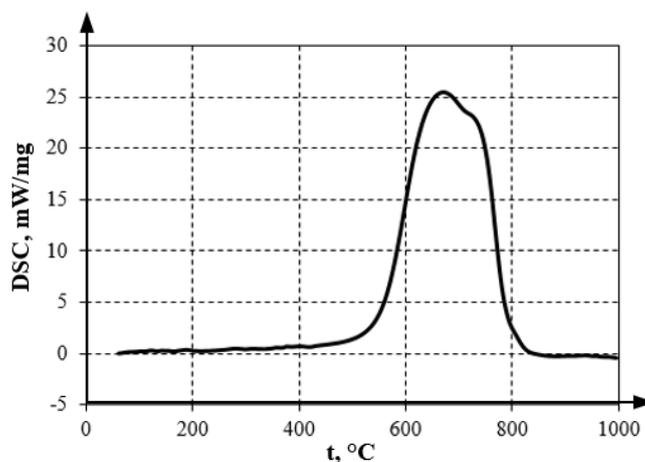


Рис. 2. График изменения тепловых потоков в зависимости от температуры

**Заключение.** Таким образом, в данной работе представлены результаты исследований порошкового материала, содержащего карбиды молибдена, методом дифференциального термического анализа на интервале от комнатной температуры до 1000°C. Согласно полученным данным, продукт синтеза окисляется на интервале температур от ~555,7°C до ~791,1°C, о чем свидетельствует тепловой поток экзотермической реакции, сопровождающейся спадом массы образца. Потерю массы образца можно связать в первую очередь с окислением несвязанного углерода в составе продукта синтеза, доля которого может достигать 80-90% (масс). Не идентифицирован процесс набора массы образца в связи с окислением карбидов молибдена, что может быть связано с его малой долей и окислением одновременно с графитом. Тем не менее, два максимума на кривой положительного теплового потока могут свидетельствовать о двух экзотермических эффектах: окислении графита и окислении карбида молибдена.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ (МК-633.2019.8).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dantas S.L.A., Lopes-Moriyma A.L., et al. Ceramics International Synthesis and characterization of cobalt-doped molybdenum carbides produced in a fixed bed reactor // *Ceramics International*. – 2018. – V. 44(16). DOI:10.1016/j.ceramint.2018.08.054
2. Ma Yu., Guan G., et al // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2017. – V. 75. – P. 1101–1129. DOI:10.1016/j.rser.2016.11.092
3. Youn D.H., Han S., et al. Highly Active and Stable Hydrogen Evolution Electrocatalysts Based on Molybdenum Compounds on Carbon Nanotube - Graphene Hybrid Support // *ACS Nano*. – 2014. – V. 8(5). – P. 5164-5173.
4. Wang P., Chen X., et al. New insights into high-valence state Mo in molybdenum carbide nanobelts for hydrogen evolution reaction // *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2017. – V. 42. – P. 10880-10890. DOI:10.1016/j.ijhydene.2017.03.086
5. Zhang Ya., Zang J., et al. Molybdenum oxide and molybdenum carbide coated carbon black as an electrocatalyst for hydrogen evolution reaction in acidic media // *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2017. - V. 42(44). DOI:10.1016/j.ijhydene.2017.09.077
6. Баженова М.Д., Гаврилова Н.Н. и др. Синтез и некоторые свойства карбида молибдена, полученного на основе молибденовых синей // *Химическая промышленность сегодня*. – 2014. – № 1. – С. 4-10.
7. Macedo L.S., Haasterecht T., et al. Influence of synthesis method on molybdenum carbide crystal structure and catalytic performance in stearic acid hydrodeoxygenation // *Applied Catalysis B: Environmental*. - 2019. - V. 241. - P. 81-88.
8. Журначян А.Р., Манукян Х.В. и др. Синтез карбида молибдена модифицированным методом СВС // *Химический журнал Армении*. - 2011. - № 64(13). - С. 326-334.
9. Guardia-Valenzuela J., Bertarelli A., Carra F., et al // *Carbon*. – 2018. – V. – 135. – P. 72–84. DOI:10.1016/j.carbon.2018.04.010
10. Пак А.Я. Возможность синтеза наноразмерного карбида молибдена в атмосферной электроразрядной плазме // *Письма в ЖТФ*. – 2019. – Т. 45., №17. – С. 16-19.