

## СИНТЕЗ КАРБИДА МОЛИБДЕНА НА ТРЕХФАЗНОЙ ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ УСТАНОВКЕ

Ж.С. БОЛАТОВА<sup>1</sup>, П.В. ПОВАЛЯЕВ<sup>1</sup>, Ю.А. НЕКЛЯ<sup>1</sup>, Т.С. ШЛЯХОВ<sup>1</sup>, Д.А. КОРЫТОВ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Томский политехнический университет

E-mail: [zsb3@tpu.ru](mailto:zsb3@tpu.ru)

Карбиды переходных металлов характеризуются рядом уникальных свойств, включая высокую электропроводность, широкий диапазон рН, а также тугоплавкость и другие [1-3]. Среди них карбиды молибдена обладают схожей с платиной электронной структурой, что даёт возможность использовать их в качестве катализаторов в каталитических реакциях, таких как углекислотная конверсия метана [4], получение аммиака [5], электрохимическая реакция выделения водорода [6].

В настоящее время существуют разные методы синтеза карбида молибдена. Для синтеза необходимо учитывать свойства получаемого продукта, технологичность, селективность, а также экономичность и эргономичность используемого метода.

Одним из распространённых методов синтеза карбидов молибдена является механосинтез. Синтез производится путем смешивания порошков молибдена и углерода [7]. Существуют и другие методы синтеза карбида молибдена, среди которых карботермическое восстановление водородом, сонохимический синтез и химическое осаждение из паровой фазы [8]. Также используются высокотемпературные методы синтеза, прямая реакция оксида молибдена с элементарным углеродом в присутствии водорода при температуре 2000 °С. Однако большинство из вышеперечисленных методов требуют дорогостоящих оборудования и прекурсоров, вакуумного оборудования, многостадийность процесса синтеза, что ограничивает их широкое практическое применение [8-12].

Кроме вышеописанных методов синтеза, в настоящее время широко используется безвакуумный электродуговой метод. Синтез происходит в открытой атмосфере. Преимуществом данного метода является достижение высоких температур, экономичность процесса за счет отказа от инертных газов и вакуумного оборудования, получение ультрадисперсных порошков, которые могут использоваться в разных областях, а также малостадийность процесса синтеза.

Ранее безвакуумным методом на трёхфазной электродуговой установке синтезировался карбид вольфрама [13]. В данной работе синтез карбида молибдена проводился на модифицированной трехфазной электродуговой установке.

Основным конструктивным отличием установки в данной работе является изменение электропитания трехфазного дугового реактора путем замены источников постоянного тока (ИПТ). Ранее в качестве ИПТ использовались аппараты инверторного типа Deko DKWM220A (8,8 кВт) [9], однако данные источники постоянного тока не обеспечивали заявленного регулирования значения силы тока в заданном диапазоне – от 10 до 220 А. Источники постоянного тока Deko были заменены на сварочные инверторы марки Elitech АИС 220Д (6,9 кВт) с меньшим потреблением энергии и, соответственно, повышенной энергоэффективностью. Данные источники постоянного тока обладают повышенной продолжительностью включения при максимальном токе – 80 %, у источников Deko DKWM220A это значение составляет 60 %. Также сварочные аппараты марки Elitech оснащаются информативным дисплеем, что повышает точность регулирования значения силы тока. Кроме того, алюминиевая пластина для установки графитовых тиглей заменена на пластину из нержавеющей стали, что позволяет повысить продолжительность дуговой стадии без разрушения токоведущих частей системы.

В качестве исходных материалов смешивали порошок молибдена и углерода из кедр с избытком в 40 % в планетарной шаровой мельнице РМ100. Избыток аморфного углерода на 40 %, в данном случае, позволяет избежать образования областей с дефицитом углерода в исходной смеси в процессе нагрева. Затем подготовленную смесь загружали в графитовый

тигель и подвергали воздействию дугового разряда при силе тока 200 А и продолжительности синтеза 120 с.

Фазовый состав полученного материала определяли методом рентгенофазового анализа с использованием рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD 7000 s,  $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$ .

На рисунке 1 показаны картины типичной рентгеновской дифракции образцов карбида молибдена, полученных безвакуумным электродуговым методом. В данной серии использовали углерод из кедра, который являлся источником углерода для исходной смеси. Эксперименты были направлены на исследование оценки повторяемости синтеза карбида молибдена безвакуумным электродуговым методом. Согласно картинам рентгеновской дифракции, отмечается наличие главных дифракционных максимумов, соотносящихся с фазой  $\text{Mo}_2\text{C}$ . Также присутствуют рефлексы, принадлежащие молибдену. Параметры решетки карбида молибдена, определенные методом Ритвельда, составляют  $a - 4,7683$ ,  $b - 5,9857$ ,  $c - 5,2638$  и молибдена  $a - 3,1509$ .

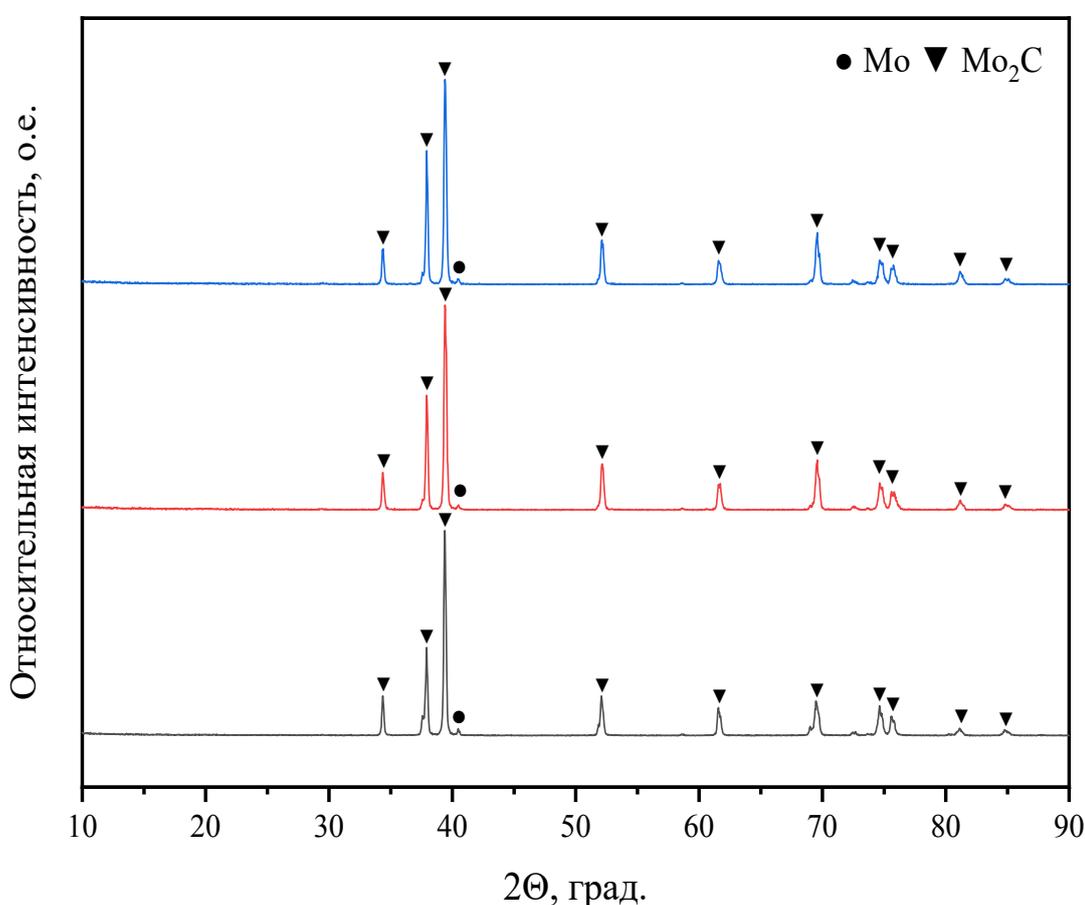


Рисунок 1. Картина рентгеновской дифракции образца, полученного при плазменной обработке смеси молибдена с углеродом (40 % избытка) при длительности поддержания дугового разряда 120 с на дуговом реакторе постоянного тока (сила тока 200 А)

По совокупности представленных выше данных можно сделать вывод, что при замене источников постоянного тока трехфазной электродуговой установки с меньшим потреблением энергии возможен синтез карбида молибдена.

*Исследование выполнено за счет гранта № FSWW-2022-0018, реализуемого в рамках проекта создания новых молодежных лабораторий под руководством молодых перспективных исследователей.*

### Список литературы

1. Chen Z., Gong W., Cong S., et al. Eutectoid-structured WC/W<sub>2</sub>C heterostructures: A new platform for long-term alkaline hydrogen evolution reaction at low overpotentials // *Nano Energy*. – 2020. – Vol. 68. – Article 104335.
2. Jin H., Guo C., Liu X. Emerging two-dimensional nanomaterials for electrocatalysis // *Chem. Rev.* – 2018. – Vol. 118. – P. 6337–6408.
3. Fan H., Yu H., Zhang Y. Fe-Doped Ni<sub>3</sub>C Nanodots in N-Doped Carbon Nanosheets for Efficient Hydrogen-Evolution and Oxygen-Evolution Electrocatalysis // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2017. – Vol. 56. – P. 12566–12570.
4. Schaidle J.A., Thompson L.T. Fischer–Tropsch synthesis over early transition metal carbides and nitrides: CO activation and chain growth // *J. Catal.* – 2015. – Vol. 329. – P. 325–334
5. Wan Y., Zheng M., Lv R. Rational design of Mo<sub>2</sub>C nanosheets anchored on hierarchically porous carbon for boosting electrocatalytic N<sub>2</sub> reduction to NH<sub>3</sub> // *Mater. Today Energy*. – 2023. – Vol. 32. – Article 101240.
6. Lu X.F., Yu L., Zhang J. Ultrafine dual-phased carbide nanocrystals confined in porous nitrogen-doped carbon dodecahedrons for efficient hydrogen evolution reaction // *Adv. Mater.* – 2019. – Vol. 31. – Article 1900699.
7. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling // *Prog Mater Sci.* – 2001. – Vol. 46. – P. 1–184.
8. Василевич А.В., Бакланова О.Н., Лавренев А.В. Карбиды Молибдена: Синтез и применение в катализе // *Химия твердого топлива*. – 2020. – Т.6. – С. 15-22.
9. Hyeon T., Fang M., Suslick K.S. Nanostructured molybdenum carbide: sonochemical synthesis and catalytic properties // *J Am Chem Soc.* – 1996. – Vol. 118. – P. 5492-5493.
10. Patel M., Subrahmanyam J. Synthesis of nanocrystalline molybdenum carbide (Mo<sub>2</sub>C) by solution route // *Mater Res Bull.* – 2008. – Vol. 43. – P. 2036–2041.
11. Lu J., Jansson U. Chemical vapour deposition of molybdenum carbides: aspects of nanocrystallinity // *Thin Solid Films.* – 2001. – Vol. 396. – P. 53–61.
12. Malysheva V.V., Gabb A.I. High-temperature electrometallurgical synthesis of tungsten and molybdenum carbides // *Tsvetn Met (Moscow)*. – 2011. – Vol. 52. – P. 49–52.
13. Поваляев П.В., Пак А.Я., Кокорина А.И., Власов А.В., Болатова Ж.С. Исследование режимов работы трехфазного электродугового реактора постоянного тока для синтеза карбида вольфрама // *Вестник Башкирского университета*. – 2023. – Т. 28, № 3. – С. 278–286.