

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

Васильева Юлия Захаровна

ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
СИСТЕМЫ Mo-C-N В ПЛАЗМЕ АТМОСФЕРНОГО ДУГОВОГО РАЗРЯДА
ПОСТОЯННОГО ТОКА

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
кандидат технических наук
Пак Александр Яковлевич

Томск – 2022

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА МОЛИБДЕНА	
1.1. Основное перспективное применение материалов на основе карбидов молибдена.....	11
1.2. Катализаторы для производства водорода методом электролиза.....	12
1.3. Способы улучшения электрохимических характеристик.....	14
1.4. Методы получения карбида молибдена.....	16
1.5. Электродуговой синтез в воздухе.....	25
1.5.1. Основные стадии процесса синтеза	25
1.5.2. Известные конструкции атмосферных электродуговых реакторов.....	27
1.6. Выводы по главе 1	29
ГЛАВА 2. МОДЕРНИЗАЦИЯ АТМОСФЕРНОГО ЭЛЕКТРОДУГОВОГО РЕАКТОРА И МЕТОДИКИ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ СЫРЬЯ, СОДЕРЖАЩЕГО УГЛЕРОД, АЗОТ И МОЛИБДЕН	
2.1. Устройство и принцип действия экспериментального плазмохимического реактора.....	31
2.1.1. Система электропитания электродугового реактора.....	33
2.1.2. Система позиционирования анода	34
2.1.3. Система регистрации электрических параметров	34
2.1.4. Система визуализации процесса	36
2.2. Методика проведения эксперимента.....	37
2.3. Исследование процессов формирования рабочей газовой среды.....	38
2.4. Оценка повторяемости экспериментов.....	42
2.5. Оценка параметров распределения температурного поля дугового разряда ..	43
2.6. Планирование экспериментов.....	46
2.7. Используемые расходные материалы: исходное сырье и электроды.....	46
2.8. Основные методы исследования исходного сырья и полученных продуктов	47

2.8.1. Рентгеновская дифрактометрия.....	47
2.8.2. Просвечивающая электронная микроскопия	48
2.8.3. Растровая электронная микроскопия и энергодисперсионная спектрометрия.....	49
2.8.4. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	49
2.8.5. Анализ удельной поверхности.....	50
2.8.6. Электрохимические исследования	50
2.9. Выводы по главе 2.....	51
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ УГЛЕРОД-АЗОТ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЛАЗМЫ АТМОСФЕРНОГО ДУГОВОГО РАЗРЯДА ПОСТОЯННОГО ТОКА	
3.1. Электродуговой синтез углеродных нанотрубок в атмосферной плазме дугового разряда постоянного тока.....	52
3.2. Электродуговой синтез материалов системы углерод-азот в атмосферной плазме	56
3.3. Выводы по главе 3.....	67
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПЛАЗМЕННОГО СИНТЕЗА В СИСТЕМЕ С МОЛИБДЕНОМ, УГЛЕРОДОМ И АЗОТОМ В УСЛОВИЯХ КОСВЕННОГО ПОДВОДА ЭНЕРГИИ ДУГИ К ИСХОДНОМУ СЫРЬЮ	
4.1. Исследование влияния силы тока разрядного контура на процесс синтеза и его продукта	70
4.2. Исследование влияния удаленности исходной смеси от зоны горения дугowego разряда на продукт синтеза	75
4.3. Исследование зависимости фазового состава от длительности воздействия электродуговой плазмы	79
4.4. Исследование зависимости фазового состава от массы исходного порошка..	84
4.5. Оценка электрохимических свойств	86
4.6. Выводы по главе 4.....	88

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПРОДУКТОВ ЭЛЕКТРОДУГОВОГО СИНТЕЗА В СИСТЕМЕ С МОЛИБДЕНОМ, УГЛЕРОДОМ И АЗОТОМ КАК ОСНОВЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОЛИЗА ВОДЫ

5.1. Синтез материалов системы углерод-азот-молибден в атмосферной плазме с изменением соотношений исходных компонентов и количества подведенной энергии.....	90
5.2. Анализ структуры и морфологии полученных материалов системы углерод-азот-молибден в атмосферной плазме.....	92
5.3. Исследование электрохимических параметров катализаторов на основе материалов системы углерод-азот-молибден.....	105
5.4. Ресурсные испытания катализаторов на основе материалов системы углерод-азот-молибден	110
5.5. Выводы по главе 5.....	112
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	114
СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	116
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	117
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	138

Введение

Актуальность темы исследования. Одной из глобальных проблем современной энергетики является переход на возобновляемые источники энергии. Развитие методов получения водорода, как альтернативного экологически чистого топлива, является одной из приоритетных задач в рамках программ развития водородных технологий (План мероприятий («дорожная карта») по развитию водородной энергетики в Российской Федерации до 2024 г., Энергетическая стратегия Российской Федерации на период до 2035 г.). Одним из промышленных методов получения водорода является электролиз воды. При этом для ускорения реакции и снижения энергоемкости процесса применяют различные катализаторы, преимущественно, на основе металлов платиновой группы (Pt, Pd, Ir, Ru, Os, Rh, и др.). Однако, высокая стоимость, относительно небольшие запасы и надзор за оборотом ограничивают их повсеместное использование. В этой связи актуален вопрос замены таких катализаторов на более дешёвые аналоги со схожими свойствами. Важными характеристиками, влияющими на физико-химические свойства катализатора, являются фазовый и химический составы, морфология, развитая удельная поверхность, высокая стабильность и др. Перспективными в этой области считаются материалы на основе карбида молибдена в углеродной графитоподобной матрице. Известно, что углеродные материалы, допированные азотом, и нитриды углерода могут существенно улучшать показатели активности катализаторов. Такие материалы получают различными методами: лазерная абляция, механосинтез, термическая обработка, метод дугового синтеза в инертной или жидкой среде, пиролиз, а также различные химические и другие методы. Несмотря на разнообразие методов синтеза, большинство из них требуют дорогих и/или редких прекурсоров, сложных и/или относительно опасных процедур, громоздкого, сложного, дорогостоящего оборудования, что ограничивает их широкое практическое применение. В настоящее время распространение получил метод электродугового синтеза ввиду высокой скорости протекания реакций, причем в последние годы

наблюдается тенденция к использованию в качестве рабочей среды воздуха пониженного и нормального давления. Особенностью такого метода является его реализация в открытой воздушной атмосфере, что позволяет значительно упростить конструкцию оборудования и повысить энергоэффективность процесса синтеза.

Цель работы заключается в установлении характеристик и закономерностей процесса получения кристаллических материалов на основе системы молибден-углерод-азот в атмосферной плазме дугового разряда постоянного тока.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Модернизировать методику и конструкцию электродугового реактора для плазменной обработки порошковых исходных компонентов, содержащих углерод, азот и молибден.

2. На основе экспериментальных исследований определить диапазон рабочих характеристик дугового реактора и достигаемых условий синтеза кристаллических ультрадисперсных материалов при воздействии атмосферной плазмы на исходные компоненты, содержащие углерод, азот и молибден.

3. Выявить пороговые значения характеристик безвакуумного электродугового метода синтеза каталитически активных материалов на основе углерода, азота и молибдена.

4. Установить взаимосвязь параметров электродугового реактора и процесса синтеза (силы тока разрядного контура, продолжительности плазменной обработки, долевого состава исходных смесей) на фазовый и химический составы, морфологические особенности продуктов синтеза при использовании двух схем разрядного контура (с протеканием тока через исходные компоненты и с их косвенным нагревом).

5. Исследовать физико-химические характеристики синтезированных материалов и провести сравнительный анализ их электрокаталитической активности с аналогами.

Научная новизна работы.

1. Впервые показана возможность получения углерод-азотных графитоподобных кристаллических фаз, а также ультрадисперсного карбида молибдена в углерод-азотной матрице воздействием дугового разряда постоянного тока при нормальных атмосферных условиях на исходные компоненты, содержащие углерод, азот и молибден.

2. Впервые экспериментально определены зависимости параметров атмосферного плазменного реактора и электродугового безвакуумного синтеза (силы тока разрядного контура от 80 до 200 А, продолжительности поддержания дугового разряда от 5 до 20 с, количества подведенной энергии от 25 до 77 кДж, массы исходных компонентов от 0,5 до 2,0 г) на фазовый и химический составы и морфологические особенности продуктов синтеза, предназначенных для получения электрокаталитических материалов на основе карбидов молибдена.

3. Впервые экспериментально установлены необходимые параметры процесса синтеза электрокаталитического материала на основе ультрадисперсного карбида молибдена в углерод-азотной матрице, обеспечивающие активность катализатора, не уступающего аналогам (близкого фазового состава), полученным другими способами, и с высокой стабильностью (не менее 15 дней), подтвержденной ресурсными испытаниями.

Положения, выносимые на защиту.

1. Воздействием плазмы дугового разряда постоянного тока (при силе тока от 50 до 200 А) на исходные компоненты, содержащие порошки графита, меламин ($C_3N_6H_6$) и молибдена, расположенные в полости графитового стакана и находящиеся при нормальных атмосферных условиях, формируется среда, состоящая из газов CO, CO₂, H₂ и достигаются температуры (не менее 1500 °С), что приводит к формированию графитоподобных углеродных, углерод-азотных кристаллических фаз, а также ультрадисперсного карбида молибдена в углерод-азотной матрице.

2. При подведении энергии в количестве 76,6 кДж, что достигается регулированием параметров процесса (200 А, 20 с) при заданном долевом составе

исходных компонентов ($\text{Mo}:\text{C}:\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6 = 2:1:1$ масс. долей), можно обеспечить практически полную переработку исходной смеси с образованием карбида молибдена в углерод-азотной матрице.

3. Схема разрядного контура, при которой через исходную смесь протекает ток, обеспечивает наивысшую каталитическую активность синтезированных образцов при заданных условиях (200 А, 10 с, соотношение $\text{Mo}:\text{C}:\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6 = 1:2:1$ масс. долей); в то время как схема разрядного контура, при которой тепловая энергия подводится косвенно к исходной смеси, обеспечивает наибольший выход фазы карбида молибдена в продукте синтеза – до 20 % при заданных условиях (200 А, 15 с, соотношение $\text{Mo}:\text{C}:\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6 = 2:1:1$ масс. долей, расстояние от зоны инициирования дуги до исходных компонентов 15 мм) за счет удаления из продукта синтеза осевшего на поверхности катода твердого графитового депозита.

4. При прямом воздействии атмосферной электродуговой плазмы в течение 10 с на смесь порошков молибдена, углерода и меламина в массовом соотношении 1:2:1 синтезируется материал на основе ультрадисперсного карбида молибдена в углерод-азотной матрице, обладающий электрокаталитической активностью в реакции получения водорода из воды методом электролиза, близкой к аналогам (перенапряжение – 148 мВ при плотности тока 10 мА/см² в электролите 1,0 КОН), и высокой стабильностью (до 15 дней).

Практическая значимость работы.

1. Предложена конструкция системы позиционирования и схемы расположения электродов разрядного контура для плазменной обработки исходной смеси переменного состава, состоящей из порошков углерода, молибдена и меламина, характеризующегося непостоянной электропроводностью.

2. Определены диапазоны рабочих и пороговых характеристик лабораторного атмосферного дугового реактора, обеспечивающие электродуговой синтез углеродных наноструктур, углерод-азотных графитоподобных кристаллических фаз и карбидов молибдена в углерод-азотной матрице.

3. Предложены режимные параметры электродуговой обработки исходной смеси, содержащей углерод, азот и молибден, при прямом и косвенном плазменном воздействии, позволяющие влиять на фазовый и химический составы продукта синтеза.

4. Получен электрокаталитический материал на основе карбида молибдена в углерод-азотной графитоподобной матрице, каталитическая активность которого сравнима с аналогами и подтверждена ресурсными испытаниями продолжительностью до 15 дней.

Полученные результаты интеллектуальной деятельности, зарегистрированные в установленном порядке, подтверждают практическую значимость работы (Патент № 2731094, Патент № 191334, Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2021662706).

Результаты диссертационной работы получены в ходе выполнения госбюджетных НИР и грантов: гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых (проект № МК-633.2019.8), программы Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» («УМНИК», проект № 13726ГУ/2018), Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-38-90088\20), Государственного задания № 075-00268-20-02 (0718-2020-0040), Государственного задания № 075-03-2021-138/3 (FZES-2021-0008).

Реализация работы. Результаты диссертации используются в учебном процессе Томского политехнического университета при подготовке образовательной дисциплины «Производство водорода электролизом воды». Синтезированный образец успешно прошел испытания в топливной ячейке на базе Научной лаборатории радиоактивных веществ и технологий Томского политехнического университета. Результаты работы используются в научных исследованиях Центра чистой энергии Цзилиньского университета (Китай).

Достоверность полученных данных подтверждается использованием современных общеизвестных аналитических методик, элементов теории и планирования экспериментов и математической статистики, повторяемостью

результатов, отсутствием противоречий результатов относительно ранее опубликованных данных в заявленной области знаний.

Личный вклад автора состоит в проведении анализа литературы, планировании и постановке экспериментов, обработке экспериментальных данных, выполнении анализа и интерпретации результатов исследований, подготовке их к публикации.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы представлены на следующих конференциях и форумах: Международная научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов «Изотопы: технологии, материалы и применение» (Томск, 2018 г.), Всероссийская научная конференция молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации» (Новосибирск, 2018 г., 2020 г.), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2019 г., 2021 г.), International Conference on Gas Discharge Plasmas and Their Applications (Tomsk, 2019 г.), International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev» (Saint Petersburg, 2019 г.), International Forum on Strategic Technology (IFOST) (Tomsk, 2019 г.), International Conference on Modern Trends in Manufacturing Technologies and Equipment (ICMTMTE) (Sevastopol, 2019 г., 2020 г., 2021 г.), Всероссийская научная конференция МФТИ (Москва, 2020 г.), Всероссийская конференция «Водород. Технологии. Будущее» (Томск, 2020 г.).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 36 работ, в том числе 3 статьи уровня первого-второго квартилей, индексируемые в базах данных «Сеть науки» (Web of Science) и «Скопус» (Scopus), 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, 3 РИД.

Структура и объем работы. Текст диссертационной работы изложен на 140 страницах, в том числе в 58 рисунках и 12 таблицах. Список цитируемой литературы включает 182 наименования. Основной текст состоит из пяти глав, введения и заключения.

Глава 1. Современное состояние теоретического и экспериментального исследования материалов на основе карбида молибдена

1.1. Основное перспективное применение материалов на основе карбидов молибдена

В настоящее время огромное внимание уделяется развитию и использованию «чистой энергии». Это прежде всего связано с увеличением энергопотребления и стремительным уменьшением запасов ископаемых топлив, запланированным снижением углеродного следа и достижением углеродной нейтральности [1,2]. В этой связи водород рассматривается как один из перспективных энергоносителей, поскольку является экологически чистым эффективным и возобновляемым источником энергии [3,4]. В зависимости от исходного сырья и способа производства водород имеет классификацию по «цвету» (рис. 1.1), которая отражает чистоту, рентабельность и эффективность используемой технологии его получения [5,6].



Рисунок 1.1 – Классификация водорода согласно Европейской стратегии (Building a hydrogen economy for a climate-neutral Europe) [5]

Вне зависимости от способа получения катализатор играет важную роль в облегчении процесса и повышении эффективности производства водорода [7-9]. Таким образом, на сегодня разработка эффективного и экономичного каталитического материала является наиболее быстро развивающейся областью

исследований [6,10]. При этом, согласно литературным данным, карбиды молибдена могут быть основой для создания перспективных катализаторов.

1.2. Катализаторы для производства водорода методом электролиза

Впервые водород был синтезирован путем электролиза воды [6,11]. На сегодня этот метод является одним из промышленных способов, обеспечивая 4% мирового производства водорода [12].

Типичный электролизёр для производства водорода состоит из анода и катода, погруженных в электролит (например, NaOH, KOH, H₂SO₄) [13]. Электролиз воды включает две полуреакции: реакцию выделения водорода (HER) и реакцию выделения кислорода (OER). В общем случае реакция имеет следующий вид [14]:



Для ускорения реакции на анод и катод наносят катализаторы [15]. Наиболее активными катализаторами являются материалы, преимущественно, на основе металлов платиновой группы (Pt, Pd, Ir, Ru, Os, Rh). Однако высокая стоимость и небольшие запасы ограничивают их повсеместное использование [16-18]. В этой связи в мировом научном сообществе было предпринято множество попыток поиска рентабельных альтернативных катализаторов на основе переходных металлов (Ni, Co, Mo, V, Fe, Mn и т.д.), включая карбиды [19-24], нитриды [25-27], бориды [28], фосфиды [29-32] и сульфиды [33-34]. Среди них карбиды молибдена демонстрируют высокую активность в реакциях выделения водорода из воды и хорошую стабильность как в кислотных, так и в щелочных растворах благодаря схожей платиноподобной электронной структуре [35,36].

Известно несколько кристаллических фаз карбида молибдена с разной морфологией и структурой: α -MoC, α -Mo₂C, β -Mo₂C, и др. (рис. 1.2) [19,37], причем наиболее распространёнными являются фазы α -MoC и β -Mo₂C [38,39]. В зависимости от структуры, морфологии и метода синтеза свойства карбида молибдена и, соответственно, область его применения могут варьироваться.

Кроме реакции выделения водорода, карбиды молибдена могут применяться в качестве катализаторов в реакции восстановления азота (NRR), реакции восстановления углекислого газа CO_2 (CO_2RR), реакции выделения кислорода и реакции восстановления кислорода (ORR) [40].

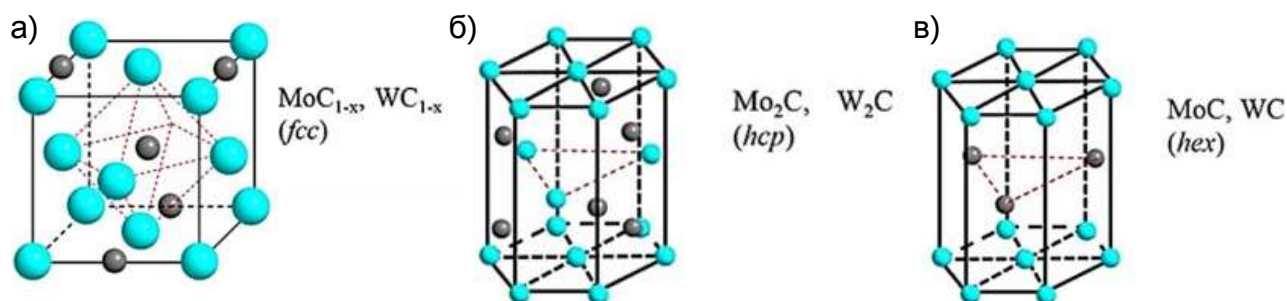


Рисунок 1.2 – Некоторые кристаллические структуры карбида молибдена [19]: гранецентрированная кубическая (*fcc*), гексагональная плотноупакованная (*hcp*) и гексагональная (*hex*) структуры.

Впервые электрокаталитическую активность карбида молибдена в кислых и щелочных средах исследовали ученые Vrubel Н. и Hu X. [28] в 2012 году (оцененный тафелевский наклон составил 56 (pH = 0) и 54 (pH = 14) мВ/дек). Позже Wan С. и соавторы [36] синтезировали карбид молибдена с четырьмя различными кристаллическими фазами (γ -MoC, η -MoC, β -Mo₂C и α -MoC_{1-x}) и определили их каталитическую активность в 0,1 М хлорной кислоте (HClO_4) в реакции HER, которая имеет следующую зависимость: $\alpha\text{-MoC}_{1-x} < \eta\text{-MoC} \ll \gamma\text{-MoC} < \beta\text{-Mo}_2\text{C}$. Согласно работе Guo J. и соавторов [41], наилучшую каталитическую активность в 0,5 М H_2SO_4 и наибольшую удельную поверхность среди синтезированных ими образцов MoO₂/C, MoC/C и Mo₂C/C имеет образец Mo₂C/C, показывающий перенапряжение в реакции HER $\eta = 135$ мВ при 10 мА/см².

Таким образом, исследования особенностей кристаллических фаз карбидов молибдена показали, что для реакции выделения водорода из воды наиболее предпочтительной является фаза Mo₂C, т.к. она имеет наибольшую активность [40,42].

1.3. Способы улучшения электрохимических характеристик

В последние годы целью многочисленных исследований в области карбидов молибдена является поиск путей улучшения их каталитических характеристик. Согласно анализу публикаций, можно выделить несколько способов повышения активности катализаторов, в том числе на основе карбидов молибдена.

Увеличение удельной площади поверхности катализаторов в совокупности с определенной микро- и наноструктурой позволяет добиться некоторых положительных результатов. Специально структурированные карбиды молибдена (нанотрубки, нанопроволоки, нанокубы и т.д.) могут открывать больше активных центров из-за увеличенной удельной поверхности, в связи с чем их каталитические характеристики улучшаются. На рисунке 1.3 показаны примеры различных структур на основе карбида молибдена. Среди которых известны композиты: пористые октаэдрические наночастицы карбида молибдена Mo_xC [43]; структура «MCNS/NC», представляющая собой наноленты карбида молибдена Mo_2C в легированной азотом углеродной матрице [44]; 3D-структуры сверхмелкозернистого карбида молибдена «Mo-NAs», заключенные в иерархические структуры углеродных нанолент, легированных азотом [45]; наночастицы $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$, погруженные в полые капсулы из пористого углерода, легированного азотом (« $\beta\text{-Mo}_2\text{C}@NPCC$ ») [46]; наночастицы карбида молибдена (Mo_2C), закрепленные на графеновых нанолентах (GNR) – « $\text{Mo}_2\text{C-GNR}$ » [47]; 2D-структуры $\text{MXenes Mo}_2\text{CT}_x\text{:C}$, где T_x – это поверхностные окончания O, OH и F [48]. Кроме того, сочетание карбидов молибдена с углеродной матрицей с высокой проводимостью может повысить их способность к переносу заряда и уменьшить их агрегацию при высокой температуре.

Создание композиционных материалов также является важным направлением в области улучшения свойств материалов. Например, композиты на основе восстановленного оксида графена rGO со стержнями из Mo_2C [49], в которых каталитическая активность возрастает с увеличением содержания rGO; гетеронити $\text{MoC} - \text{Mo}_2\text{C}$, состоящие из четко определенных наночастиц с высокой пористостью и большой площадью поверхности [50]; нанокристаллы Mo_2C ,

закрепленные на вертикально ориентированных графеновых нанолентах (VA-GNR) [51].

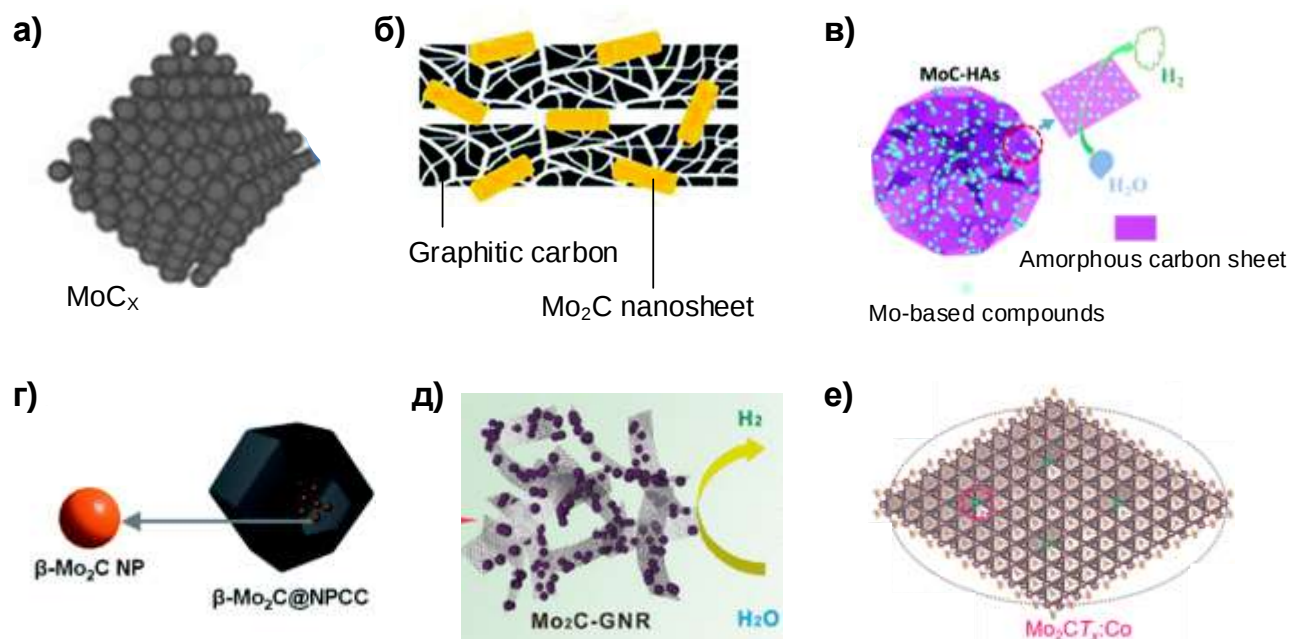


Рисунок 1.3 – Примеры различных структур карбида молибдена: а) наноктаэдры Mo_xC [43]; б) «MCNS/NC» [44]; в) «Mo-Has» [45]; г) «β-Mo₂C@NPCC» [46]; д) «Mo₂C-GNR» [47]; е) MXenes «Mo₂CT_x:Co» [48]

Также известен подход к управлению свойствами материала, основанный на введении допирующих элементов, способных модулировать электронную конфигурацию. Введение некоторых элементов (N, P, Fe, Co и Ni) позволяет настраивать электронные состояния Mo и заставлять активные центры распределяться желаемым образом. На рисунке 1.4 показаны схематические примеры катализаторов на основе карбида молибдена, легированных различными элементами: наночастицы фосфида молибдена и карбида молибдена, покрытые многослойными углеродными оболочками, легированными азотом («MoP/Mo₂C@C») [52]; пористый катализатор Ni/Mo₂C на углеродном носителе [53], в котором синергетический эффект между наночастицами Mo₂C и Ni и их сильная химическая связь с высокопроводящим углеродом объясняют превосходную каталитическую активность; материалы (нанопояса, наностержни, наночастицы) из пористого карбида молибдена (β-Mo₂C), легированные азотом [54].

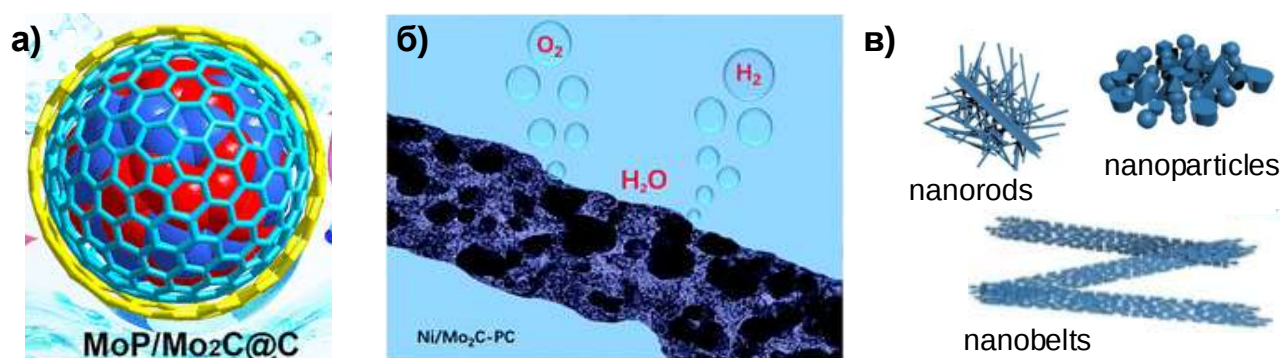


Рисунок 1.4 – Примеры различных материалов на основе карбида молибдена [53-54]

Анализ литературных данных показал, что использование графена, графитоподобного нитрида углерода (CN_x) положительно сказывается на электрокаталитических свойствах катализатора на основе карбида молибдена, т.к. синергетический эффект химического и электронного взаимодействия способствует адсорбции и восстановлению H^+ [55-57].

Таким образом, частицы карбида молибдена, внедренные в углеродную структуру, допированную азотом, проявляют высокую активность в реакциях HER. Это, в основном, связано с наиболее благоприятными свойствами абсорбции/десорбции H^+ и синергетическим эффектом между Mo_2C и катализаторами, допированными азотом.

1.4. Методы получения карбида молибдена

В литературе описано несколько методов получения карбида молибдена [58]: методы, реализуемые в различных типах печей, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, плазменные методы, лазерная абляция, газофазные методы, прямой синтез с взаимодействием металла, оксида или соли с карбидизирующим агентом и другие.

Термобарический синтез

Карбиды молибдена активно изучаются по всему миру, в частности с 60-х годов интерес вызывает кубическая фаза карбида молибдена [59,60]. В 1961 г. исследователи из Кембриджа и Массачусетса зафиксировали новую на то время кубическую метастабильную модификацию карбида молибдена MoC_{1-x}

($a = 4,27 \text{ \AA}$), полученную термобарическим методом (1800-2500 °С, 40-70 кБар) [59]. С помощью аналогичного метода при похожих условиях (1200 °С, 40-70 кБар) ученые из Лондона синтезировали кубическую фазу карбида молибдена с близкими параметрами решетки ($a = 4,26 \text{ \AA}$) [61]. В работе [62] были исследованы сверхпроводящие и структурные свойства нестехиометрического соединения кубической фазы $\delta\text{-MoC}_{0.681}$, которая была получена из порошков молибдена и углерода путем нагрева до 2000 °С в течение 10–30 мин при повышенном давлении 6 ГПа с последующей закалкой до температуры окружающей среды перед сбросом давления.

Основным достоинством термобарического синтеза карбида молибдена является возможность получения кубической фазы путем создания определенных условий и достижения высоких скоростей протеканий реакций.

К недостаткам метода можно отнести сложность конструкции устройств для синтеза и малый объем реакционной зоны.

Лазерная абляция

Одним из распространённых методов синтеза углеродных материалов и карбидов является импульсное лазерное испарение или же лазерная абляция. Данный метод относится к более новым методам синтеза, при котором испаряемое лазером вещество осаждается на подложку в процессе синтеза.

Авторы работы [63] получили тонкие пленки карбида молибдена с использованием метода импульсного лазерного испарения. Для этого было использовано специальное оборудование [64], состоящее из вакуумной камеры из нержавеющей стали, вакуумированной до давления $1,5 \times 10^{-4} \text{ Па}$, оснащенной вращающейся мишенью и держателем подложки. Для экспериментов по абляции и осаждению использовался Nd:YAG лазер с частотой преобразования света (длина волны излучения 527 нм, длительность импульса 250 фс, частота повторения 10 Гц, ударная вязкость 3,0 Дж/см²), находящийся под углом 45° к поверхности мишени. Мишенью для абляции служили гранулы Mo_2C горячего прессования, подложками для осаждения выступал (100) ориентированный кремний. Расстояние между мишенью и подложкой поддерживалось на уровне

2,5 см; пленки осаждались при трех различных температурах (25, 300 и 600 °C). Согласно проведенным анализам, пленки являются кристаллическими, без преимущественной ориентации, а также показывают наличие аморфного углерода, которое, вероятно, связано с избытком графита, присутствующего в мишени. Авторам удалось показать возможность осаждения стехиометрических наноструктурированных тонких пленок Mo_2C с помощью ультракороткого импульсного лазерного испарения.

В работе [65] впервые продемонстрированы экспериментальные исследования синтеза материала « $\text{MoC}/\text{MoC}@graphite$ » путем лазерной абляции короткими ($\tau \sim 6$ нс) и ультракороткими ($\tau \sim 30$ пс) лазерными импульсами с использованием молибденовой (Mo) и графитовой мишени в жидкой среде (толуол) (рис. 1.5). В процессе синтеза использовалась атмосфера азота (N_2) для предотвращения окисления продукта. Угол падения лазерного луча (Nd:YAG, длина волны 1064 нм, частота повторения 10 Гц) относительно нормальной линии мишени составлял 45°. По результатам исследований, успешно синтезированы образцы, представляющие собой частицы карбида молибдена в углеродной матрице. Причем установлено, что длительность импульса играет важную роль в распределении частиц по размерам: при использовании коротких лазерных импульсов частицы имеют больший размер и аморфная углеродная матрица толще относительно аналогичных значений, полученных при ультракоротких лазерных импульсах.

Согласно литературным данным, при использовании лазерной абляции карбид молибдена имеет структуру «оболочка-ядро» или же погружен в углеродную матрицу, что, как отмечено ранее, является преимуществом в случае применения такого материала в качестве катализатора. Тем не менее, данный метод имеет ряд недостатков, ограничивающих его использование в крупномасштабных промышленных процессах:

- метод является энергоемким, т.к. для работы лазера требуется большое количество энергии; такое количество энергии требует соответствующих мощностей и неэкономично для крупномасштабного производства;

- низкий коэффициент использования материала мишени, поскольку его интенсивное испарение происходит из узкой зоны эрозии, определяемой размером фокального пятна, и вследствие этого небольшая площадь осаждения ($\sim 10 \text{ см}^2$);
- синтезируемый данным методом продукт содержит зачастую примеси, частицы катализатора и различные побочные продукты (например, аморфный углерод); продукт требует дальнейшей очистки;
- малый объем получаемых материалов.

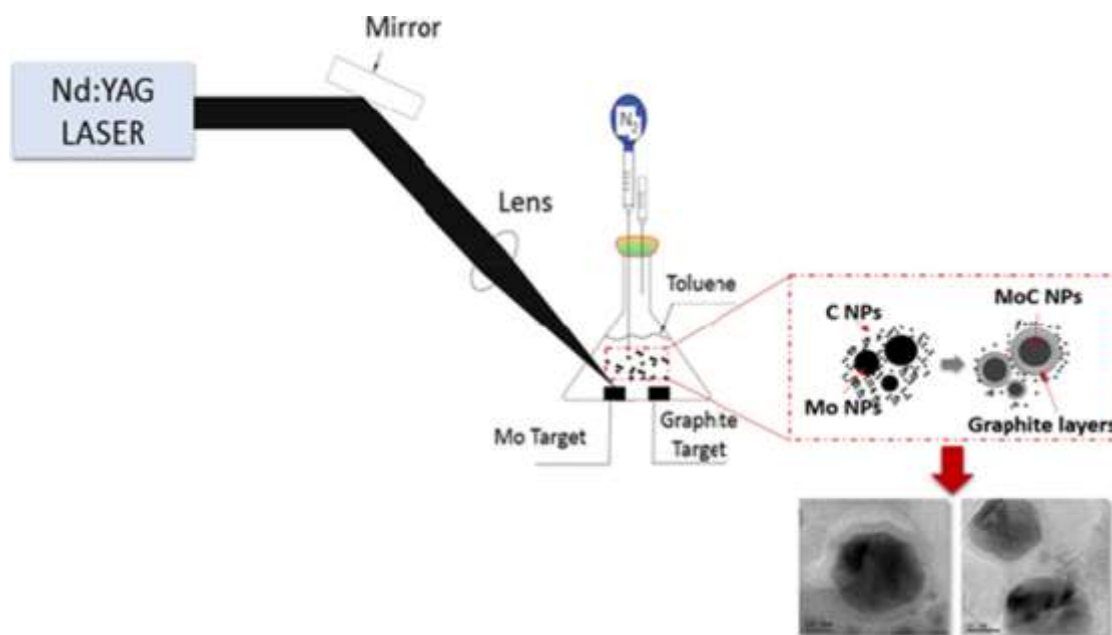


Рисунок 1.5 – Упрощенная схема установки для синтеза карбида молибдена методом лазерной абляции в жидкой среде [65]

Механосинтез (механическая активация)

Данный метод на сегодня является быстроразвивающейся технологией получения нанокристаллических, аморфных и других новых материалов, в частности, карбидов и нитридов. Принцип механосинтеза основан на преобразовании механической энергии в химическую при обработке твердых смесей и реализуется с помощью высокоэнергетических шаровых мельниц [66].

Впервые о механосинтезе карбидов молибдена (γ' -MoC и MoC_x ($x \leq 0,5$)) из порошков молибдена и углерода упоминалось в работе Паоло и Каэр [67]. Позже авторы сообщили об успешном получении алюмооксидно-молибденового композита из оксида молибдена и алюминия [68]. Механосинтез β - Mo_2C и η -

Mo_3C_2 фаз карбидов молибдена в шаровой мельнице с шарами из нержавеющей стали в атмосфере аргона при комнатной температуре был реализован авторами работы [69] с использованием исходной смеси $\text{MoO}_3 + 2\text{Al} + x\text{C}$ с различным молярным содержанием графита ($x = 0,5, 1,0, 1,25, 1,5, 1,75, 2,0$). Продолжительность процесса механосинтеза варьировалась от 2 до 150 ч, при этом начало образования карбидных фаз начиналось после 9 ч смешивания. Было установлено, что фазовый состав полученных продуктов сильно различается в зависимости от содержания графита. Также авторы определили, что окисление высокотемпературной фазы $\eta\text{-Mo}_3\text{C}_2$ на воздухе начинается примерно при 360 °С и конечным продуктом является MoO_3 ; фаза $\eta\text{-Mo}_3\text{C}_2$ стабильна при 400 °С в аргоне и превращается в $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ при нагревании до 700 °С.

В другой работе [70] карбид молибдена (Mo_2C) был синтезирован с использованием исходной смеси $\text{MoO}_3\text{--Mg--C}$ при комнатной температуре. Механосинтез был реализован в планетарной шаровой мельнице при ускорении 600 м/с² в течение различного времени (16–150 ч); после этого механически активированную смесь выдерживали в атмосфере аргона 5 мин при 350, 500 и 830 °С. При этом в продукте, содержащем фазу Mo_2C , были замечены примеси железа, что связано с абразивным истиранием формы и шариков из нержавеющей стали, используемых в процессе механосинтеза.

В работах [71-73] методом механической активации в инертной атмосфере аргона были получены высокодисперсные материалы на основе карбида молибдена. При этом в работе [71] синтез проводили в течение 30 мин в водоохлаждаемой высокоэнергетической планетарной мельнице марки АГО-2 (соотношение масс образца и мелющих тел 1:40, ускорение мелющих тел 1000 м/с²). Затем образцы подвергали термической обработке в атмосфере аргона до температуры 800 °С (скорость нагрева – 5 °С/мин) и выдерживали в течение 30 мин. По данным рентгенофазового анализа в механоактивированном образце содержатся Mo_2C , Fe_7C_3 и MoO_2 , наличие оксида говорит о неполной карбидизации в процессе механосинтеза. В прокаленном образце наблюдается содержание фазы Mo_2C и небольшое количество фаз железосодержащих

соединений, образующиеся ввиду намола материала мелющих тел и стенок барабана. Согласно электронно-микроскопическим снимкам, структура образца представляет собой углеродную матрицу, в которой содержатся частицы типа «оболочка-ядро».

Очевидными преимуществами метода механосинтеза является:

- отсутствие прямого негативного воздействия на окружающую среду;
- возможность получения высокодисперсных порошков с заданными параметрами распределения частиц по размерам;
- относительная простота метода.

К недостаткам метода можно отнести:

- длительное время синтеза (до 150 ч);
- присутствие примесей ввиду абразивного истирания мелющих тел/формы.

Термические методы

Наиболее широко используемым методом синтеза карбидов молибдена является метод термического восстановления, в том числе температурно-программированное восстановление. Такой метод включает реакции газ-твердое тело и в результате синтеза, в основном, образуется фаза β -Mo₂C [74]. При этом в качестве исходных реагентов обычно применяют оксиды молибдена и углеводородные газы ($C_nH_{2n} + 2/H_2$), также в некоторых случаях используют меламина [54,75-76] и органические отходы [77-79]. Основные условия синтеза путем одноступенчатого и двухступенчатого нагрева приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Условия синтеза карбида молибдена термическим методом [52,54,75-84]

Исходное сырье	Условия синтеза					Продукт	Источник
	Температура 1, °C	Время 1	Температура 2, °C	Время 2	Среда		
Mo, дициандиамида	450	2 ч	800	2 ч	–	N-Mo ₂ C*G @NCs	[80]
MoO ₃ , дициандиамида	450	2 ч	700	2 ч	Ar-H ₂	N-Mo ₂ C sheets	[81]
P ₄ Mo ₆ , дициандиамида	500	30 мин	800	6 ч	N ₂	MoP/Mo ₂ C@C	[52]

Таблица 1.1. Продолжение – Условия синтеза карбида молибдена термическим методом [52,54,75-84]

Исходное сырье	Условия синтеза					Продукт	Источник
	Температура 1, °C	Время 1	Температура 2, °C	Время 2	Среда		
MoO ₃ , дициандиамид	450	2 ч	950	2 ч	Ar	N-Mo _x C@C HSs	[82]
(NH ₄) ₄ [NiMo ₆ O ₂₄ H ₆] ·5H ₂ O, дициандиамид	500	30 мин	800	6 ч	–	Ni-Mo ₂ C@C	[83]
Mo, Cd(Ac) ₂ ·2H ₂ O, дициандиамид	450	2 ч	800	2 ч	Ar-H ₂	PHA-Mo ₂ C	[84]
PMo ₁₂ , меламина	900	3 ч	–	–	Ar	Mo ₂ C@N PC	[75]
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ H ₆ ·4H ₂ O, меламина	800	2 ч	–	–	H ₂ / Ar	β-Mo ₂ C nanobelts	[54]
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ H ₆ ·4H ₂ O, меламина	750	–	–	–	N ₂	Mo ₂ (CN)	[76]
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ , семена подсолнечника	800	4 ч	–	–	Ar	Mo ₂ C@S NC(C)	[77]
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ H ₆ ·4H ₂ O, кожура помело	800	3 ч	–	–	Ar	Mo ₂ C/NK AB	[78]
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ H ₆ ·4H ₂ O, гриб агарик	900	2 ч	–	–	N ₂	Mo ₂ C@N- CANs	[79]

Несмотря на преимущества данного метода, к которым относятся простота и относительная доступность исходного сырья, у него имеется несколько ограничений:

- использование взрывоопасных смесей (углеводород и водород), что требует определенных мер безопасности;
- при взаимодействии углеводородов неизбежно образуется углерод, который осаждается в виде пленки на поверхности катализатора, блокируя активные центры [85];
- необходимость поддерживать относительно высокие температуры (до

900 °C) в течение нескольких часов в газовой среде специального состава.

Электродуговой метод

Метод дугового разряда является известным подходом к получению различных материалов, преимущественно углеродных нанотрубок [86], графена [87] и других углеродных структур [88], а также карбидов металлов [89], неметаллов [90] и высокоэнтропийных карбидов [91]. Метод заключается в генерации дугового разряда между графитовыми электродами при приложении электрического тока. Схема типичного электродугового устройства показана на рисунке 1.6 [92].

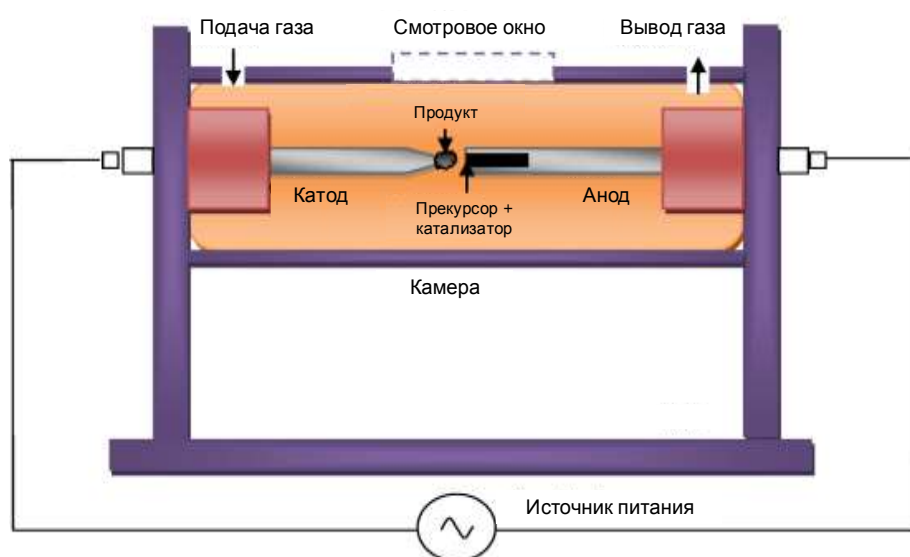


Рисунок 1.6 – Типичная принципиальная схема электродугового устройства [92]

В герметичной камере горизонтально или вертикально установлены электроды; при этом один электрод (анод) заполнен порошкообразной смесью исходных реагентов вместе с катализатором, другой электрод (катод) обычно представляет собой сплошной графитовый стержень. Расстояние между электродами составляет 1-2 мм для поддержания стабильного горения дугового разряда; регулирование электроразрядного промежутка производится с помощью ручного или автоматического привода. Процесс синтеза происходит в газовой или жидкой среде, после чего полученный продукт собирают с поверхности катода и стенок камеры. Источник питания (переменного или постоянного тока) регулирует ток и напряжение дуги, которые определяют плотность потока

энергии дугового разряда, влияющей на температуру плазмы и исходного сырья.

В 1997 г. Саито и соавторы [93] синтезировали карбид молибдена электродуговым методом в атмосфере гелия при разном давлении (100, 600 и 1500 Торр). Исследования проводили на электродуговом реакторе, изображенном на рисунке 1.7. Анод и катод располагались горизонтально, при этом в специально заготовленном отверстии в аноде располагалась смесь исходных компонентов, состоящая из порошков оксида молибдена MoO_3 и графита С в массовом соотношении 1:1 или 5:1. Расстояние между электродами регулировалось ручным приводом и составляло 1-2 мм. В процессе синтеза продукт формировался в виде катодного депозита (рис. 1.7 А), порошка на поверхности катода (рис. 1.7 С) и на стенках камеры (рис. 1.7 В). В результате исследований авторы синтезировали несколько фаз карбида молибдена: орторомбическую Mo_2C , кубическую $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ и гексагональную $\gamma'\text{-MoC}$.

Авторами работы [94] с использованием электродугового метода удалось получить стабильную при комнатной температуре кубическую фазу $\alpha\text{-MoC}_x$ за счет инкапсуляции внутри многослойных углеродных нанотрубок. Эксперименты проводили на типичном дуговом реакторе в атмосфере гелия при давлении 100-200 Торр; источник питания постоянного тока был настроен на 120 А и 30 В. Исходная смесь включала углеродный порошок (1 г) и раствор молибдена (150 см^3 , 1 мг/см^3) и располагалась в отверстии анода. Экспериментально показано, что высокотемпературная кубическая фаза карбида молибдена $\alpha\text{-MoC}_x$ проявляет сверхпроводящие свойства.

Основными преимуществами электродугового метода являются достижение высоких температур (до $10\,000\text{ }^\circ\text{C}$) и высоких скоростей протекания реакций, простота конструкции устройств для синтеза, высокий КПД.

Недостатки:

- загрязнение продукта материалом электродов, в частности, графитом ввиду электрической эрозии анода;
- многостадийность процесса синтеза, включающая стадии герметизации реактора, вакуумирования, закачки инертных газов, разгерметизации

реактора для сбора продуктов синтеза;

- широкое распределение частиц по размерам.

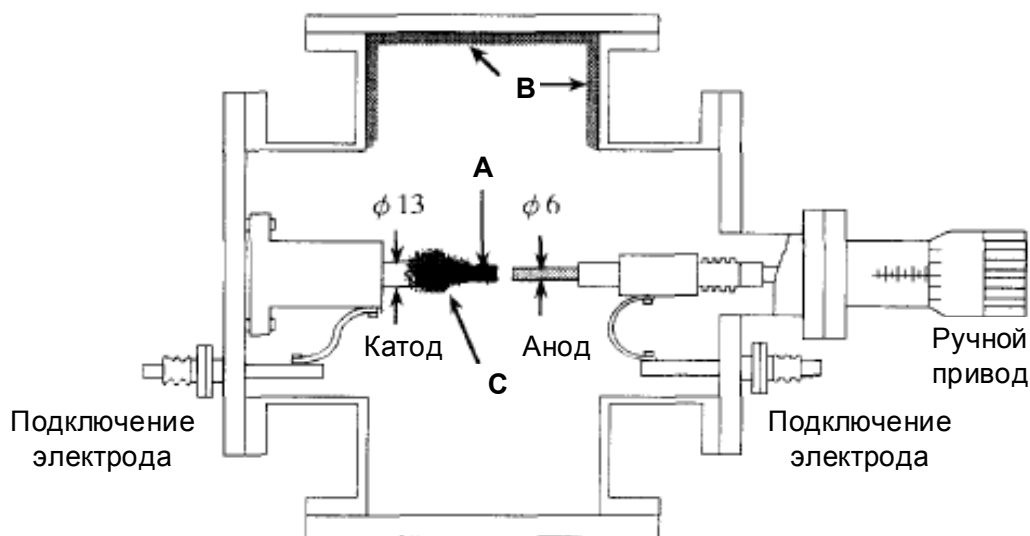


Рисунок 1.7 – Принципиальная схема электродугового реактора [93]

1.5. Электродуговой синтез в воздухе

В последние годы получил распространение метод электродугового синтеза в воздухе низкого и нормального давления. Особенностью такого подхода является реализация синтеза заданного материала в открытой воздушной атмосфере, что позволяет значительно упростить конструкцию оборудования и повысить энергоэффективность процесса синтеза за счет отказа от вакуумного и газораспределительного оборудования.

Изначально с использованием электродугового синтеза в воздухе был получен ряд углеродных материалов, в основном, однослойные и многослойные углеродные нанотрубки [95-99]. Затем этот метод был применен для получения карбидов металлов [89] и неметаллов [90], а также высокоэнтропийных карбидов [91].

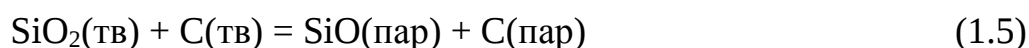
1.5.1. Основные стадии процесса синтеза

Известно, что синтез углеродных наноструктур, в том числе графена, углеродных нанотрубок, «нанорожек» возможен как в атмосфере CO, CO₂, которые могут быть предварительно закачаны в реакционную зону или могут формироваться в процессе синтеза [98]. В работе [99] на примере углеродных

нанотрубок доказано, что в процессе электродугового синтеза в воздухе образуется атмосфера СО и СО₂, которая позволяет получать неоксидные материалы в атмосферном дуговом разряде постоянного тока в промежутке между графитовыми электродами согласно следующим реакциям:



Кроме того, согласно литературным данным [100], при заполнении реакционной зоны инертными газами и при наличии кислорода в прекурсоре в процессе синтеза формируется атмосфера, которая в основном состоит из СО и СО₂. Это показано на примере получения карбида кремния электродуговым методом при заполнении реакционной камеры гелием [100]. Как видно из реакций (1.4–1.10), кислород в составе прекурсора SiO₂ замещается атомами углерода в процессе синтеза, кислород соединяется с углеродом, а образование СО и СО₂ происходит во время синтеза SiC из SiO₂ плазмой дугового разряда постоянного тока:



Исходя из представленных данных, атмосфера в процессе синтеза в основном состоит из СО и СО₂, как в случае возникновения дугового разряда на графитовых электродах в воздухе, так и в инертных газах (в случае наличия кислорода в прекурсоре). Это означает, что присутствие кислорода в газообразной исходной среде процесса синтеза не критично для синтеза порошковых материалов в плазме дугового разряда постоянного тока, инициируемой между графитовыми электродами, поскольку в любом случае кислород в процессе синтеза будет находиться в связанном состоянии в составе СО и СО₂.

1.5.2. Известные конструкции атмосферных электродуговых реакторов

Можно выделить несколько конструкций электродуговых реакторов, реализующих синтез материалов в воздухе.

Первая конструкция представляет собой стандартный электродуговой реактор, в котором отсутствуют баллоны с инертными газами, вакуумный насос, и внутри камеры реактора вместо инертной газовой среды используется воздух. На рисунке 1.8а показана схема такого типа реакторов, с помощью которой были синтезированы однослойные углеродные нанотрубки и нанорожки [95]. В качестве электродов выступали графитовые стержни диаметром 11 мм, длиной 150 мм с чистотой 99 % и плотностью 1720 кг/м³. В аноде был высверлен канал диаметром 3 мм, длиной 50 мм, в котором располагалась смесь исходных реагентов (порошки графита, никеля и иттрия в массовом соотношении 1:1:1). Электрическая дуга зажигалась при приложении напряжения 36 В и постоянного тока 100 А. Расстояние между горизонтально расположенными электродами, равное ~ 1 мм, создавалось за счет перемещения анода относительно стационарного катода с помощью ручного привода. Максимальное время синтеза составило 6 мин.

Ко второй конструкции относится электродуговой реактор с вращающимся электродом. Такая модификация стандартного электродугового реактора позволяет увеличить выход синтезируемого продукта. Например, авторам работы [96] удалось увеличить выход углеродных нанотрубок до 60 %. Экспериментальные исследования выполнялись на реакторе, схема которого показана на рисунке 1.8б.

Источник постоянного тока обеспечивал плотность тока 150 А/см² и напряжение 36 В. Анодом служил графитовый стержень диаметром 11 мм, катодом – графитовый диск, зафиксированный с помощью медной пластины, которая также осуществляла функцию охлаждения диска в процессе электродугового воздействия. Вращение катодного диска выполнялось сервоприводом, скорость вращения варьировалась от 5 до 20 об/мин. По мере расходования анода в процессе горения дугового разряда величина разрядного

промежутка регулировалась путем перемещения анода с помощью привода. Сбор продукта, осевшего на поверхности катода, осуществлялся непрерывно в процессе синтеза путем удаления с помощью тонкого лезвия.

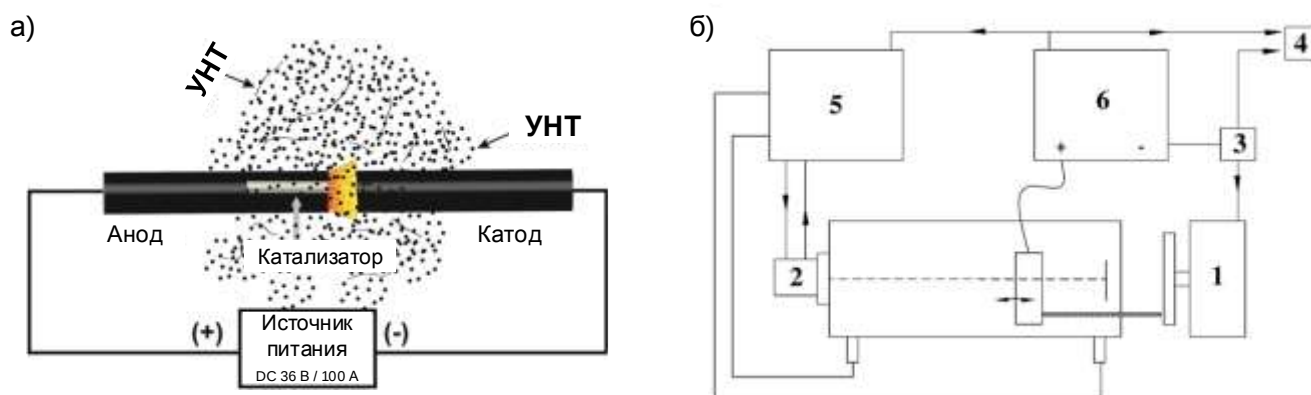


Рисунок 1.8 – Схема разрядного контура электродугового реактора [95] (а); конструкция электродугового реактора с вращающимся электродом (б): 1 – вращающийся катод, 2 – привод, 3 – сопротивление, 4 – компьютер, 5 – панель управления, 6 – источник питания [96]

Третий вариант представляет собой конструкцию, состоящую из вертикально расположенных электродов и рамки из стали для сбора продукта (рис. 1.9).

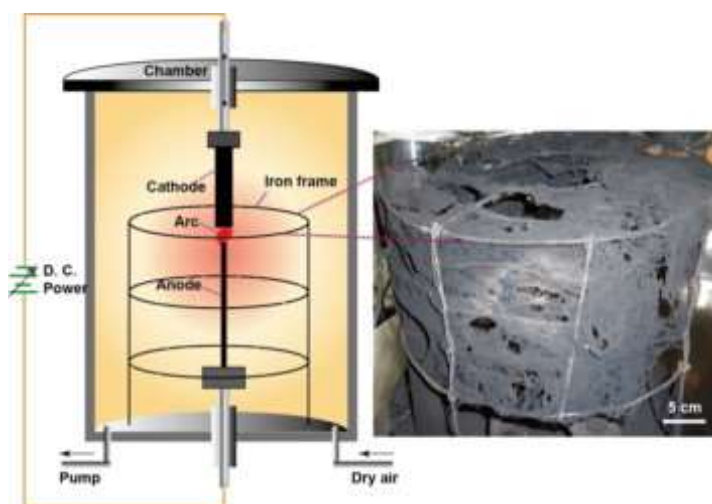


Рисунок 1.9 – Конструкция и фотография электродугового реактора с рамкой [97]

С помощью такого электродугового реактора были получены углеродные нанотрубки [94]. Анод диаметром 6 мм был изготовлен из порошков графита, катализатора Fe и FeS в мольном соотношении 94:4:2; катод диаметром 8 мм был

выполнен в виде графитового стержня. Электрическая дуга горела при токе 80 А; зазор между электродами составлял 1–2 мм. В процессе синтеза в реакционную камеру непрерывно подавался сухой воздух со скоростью около 300–400 мл/мин; давление воздуха в камере равнялось 50 Торр. Время синтеза составило 20 мин. В результате, авторам удалось получить ~ 400 мг углеродных нанотрубок.

1.6. Выводы по главе 1

1. Развитие водородных технологий в мире ограничено доступностью материалов, используемых для их реализации. Карбиды молибдена могут стать перспективной основой для получения катализаторов реакций электрохимического разложения воды.

2. Несмотря на ряд известных подходов к синтезу каталитических материалов на основе карбидов молибдена, повсеместного распространения ни эти материалы, ни методы их синтеза не получили. При этом одним из перспективных подходов следует считать электродуговой метод, в частности, реализуемый в последние несколько лет с использованием атмосферного воздуха в качестве рабочей среды, что позволяет существенно повысить энергоэффективность процесса получения.

3. Морфология частиц, структура, фазовый и химический составы влияют на характеристики катализатора. Материалы, состоящие из частиц карбида молибдена в углеродной матрице, допированной азотом, могут проявлять электрокаталитические свойства.

4. Согласно проведенному анализу литературы, исследования, посвященные электродуговому синтезу каталитических материалов системы Mo-C-N, реализованному при использовании атмосферного воздуха в качестве рабочей среды ранее не проводились.

Глава 2. Модернизация атмосферного электродугового реактора и методики плазменной обработки сырья, содержащего углерод, азот и молибден

Известен способ и группа электродуговых устройств для плазменной обработки различных материалов на основе карбидов металлов и неметаллов [101-104].

В рамках настоящей работы известные конструкция атмосферного дугового реактора и безвакуумная методика были модернизированы в соответствии с поставленными целью и задачами исследования. В состав исходной смеси помимо углерода и молибдена вводился меламин ($C_3H_6N_6$) в качестве источника азота с различной массовой долей. Этот факт определил два новых аспекта модернизируемого метода и устройства дугового реактора: 1) переменный состав исходных смесей, содержащих диэлектрическую компоненту в виде порошка $C_3H_6N_6$, процессы термического разложения которого влияют на состав формирующейся газовой среды и стабильность горения дугового разряда, потребовал установки системы стабилизации и поддержания величины разрядного промежутка, реализованной в виде программно-аппаратного комплекса для позиционирования анода [105,106]; 2) для расширения возможностей управления фазовым составом продуктов синтеза потребовалась способность регулирования температуры обработки исходной смеси, реализованная в использовании схемы расположения электродов разрядного контура, которая обеспечивает регулировку расстояния от зоны инициирования дугового разряда до места расположения исходных компонентов [145]. Эти особенности нашли отражение в использовании двух схем разрядного контура (рис. 2.1): «вертикальной» и «горизонтальной».

Используемая методика работы основана на достижении высоких (достаточных для реализации синтеза искомого материала) температур при горении дугового разряда постоянного тока в открытой воздушной среде с достижением эффекта самоэкранирования реакционного объема потоком генерируемых газов. Стратегия синтеза заключается в одновременной реализации

ряда физико-химических процессов и фазовых трансформаций в едином кратковременном рабочем цикле дугового реактора для формирования кристаллических фаз карбида молибдена с расходом порошков молибдена и углерода в исходной смеси, а также термического разложения меламина $C_3H_6N_6$ с выделением из его состава водорода в газовой фазе и формированием углерод-азотной квазидвумерной матрицы. Известно, что энтальпия образования карбидов, в общем случае, существенно ниже, чем нитридов, что определяет, при наличии альтернативы, доминирование процессов карбидообразования. В этой связи для получения катализатора на основе карбида молибдена в углерод-азотной матрице, характеризующегося потенциально высокими характеристиками, предложено совместить процессы плазменного синтеза карбида молибдена и термического разложения меламина.

2.1. Устройство и принцип действия экспериментального плазмохимического реактора

Лабораторный стенд представляет собой электродуговой реактор постоянного тока совмещенного типа, т.е. зона выделения энергии дуговым разрядом и зона синтеза расположены в одной области пространства.

На рисунке 2.1 представлена упрощенная принципиальная схема электродугового реактора. Его основными элементами являются управляемый источник питания (1), состоящий из частотного преобразователя, понижающего трансформатора и выпрямителя, питающийся от сети 220 В (2); графитовые электроды – анод (3) и катод (4), выполненные в виде сплошного цилиндрического стержня и цилиндрического вертикально расположенного стакана; автоматизированная система перемещения анода (5) в полости над геометрическим центром дна катода, базирующаяся на электроприводе с шаговым двигателем (6). Шаговый двигатель управляется драйвером (7), который, в свою очередь, находится под управлением программируемого логического контроллера (8). Драйвер и логический контроллер запитаны от источника постоянного напряжения 12 В (9). Регистрация электрических параметров дугового разряда

осуществляется цифровым осциллографом Rigol DS1052E посредством делителя напряжения и датчика тока (10). Для уменьшения количества помех из сети осциллограф питается от автономного источника со звеном постоянного напряжения (11). Для регистрации температуры электродов во время работы устройства применяется высокотемпературный пирометр Benetech GM1850 (12). При этом фотокамера с нейтральным светофильтром (13) осуществляет кадррованную съемку процесса синтеза.

Внешний вид собранного плазмохимического реактора постоянного тока совмещенного типа и система электродов показаны на рис. 2.2.

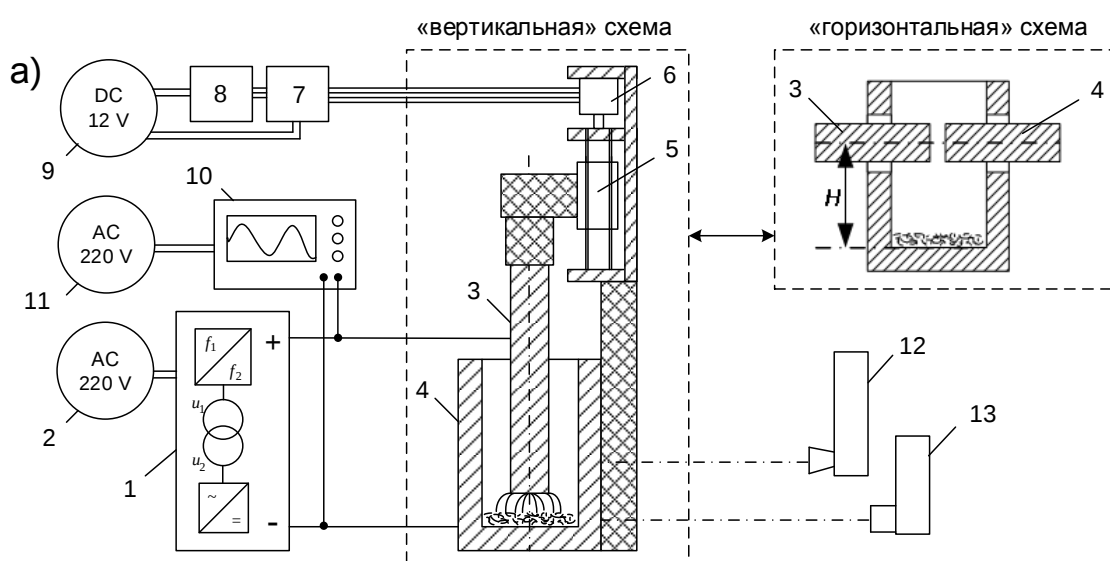


Рисунок 2.1 – Упрощенная принципиальная схема плазмохимического реактора постоянного тока совмещенного типа



Рисунок 2.2 – Фото собранного плазмохимического реактора постоянного тока совмещенного типа (а) и система электродов «вертикальной» схемы разрядного контура (б)

Схема управления электропитанием работает следующим образом. В нормальном режиме твердотельное реле находится в положении – отключено. При одновременном замыкании кнопки «Старт» и кнопки «Снятие блокировки» подается напряжение на обмотку реле К1 и замыкаются контакты К1, шунтируя твердотельное реле К2, замыкается цепь управления и запускается реактор. В это время контроллер получает питание, запускает программу проверки исправности работ всех систем и подает логический сигнал «1» на твердотельное реле К2, после чего реле К2 переходит в положение – включено. При выявлении неисправности с контроллера на твердотельное реле К2 подается логический сигнал «0», затем реле К2 переходит в режим – отключено и, соответственно, цепь управления размыкается. При нажатии кнопки «Стоп» цепь управления размыкается.

2.1.2. Система позиционирования анода

На рисунке 2.4 показана схема управления автоматизированной системой перемещения анода, гарантирующая повторяемость условий получения заданных материалов за счет установления зазора между электродами путем применения высокоточной регулировки скорости вращения шагового электродвигателя программируемым логическим контроллером через драйвер управления.

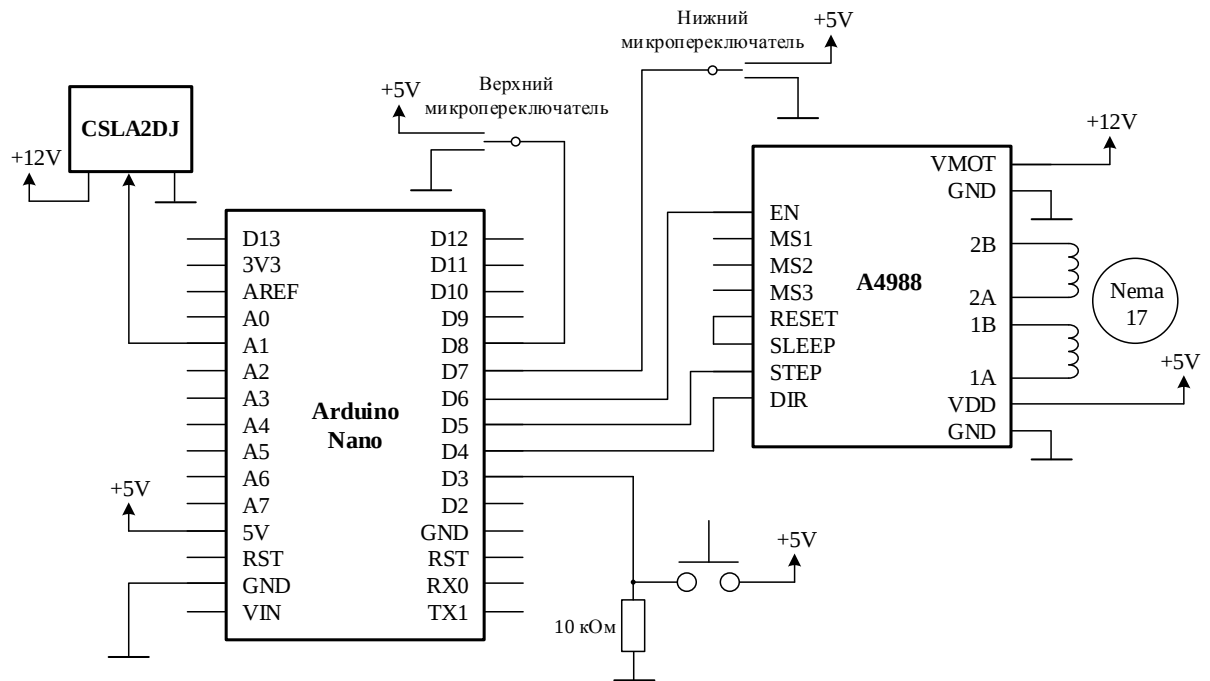


Рисунок 2.4 – Упрощенная схема управления автоматизированной системой перемещения анода

2.1.3. Система регистрации электрических параметров

Изменения тока в разрядном контуре и напряжения на электродах фиксировались с помощью цифрового двухканального осциллографа непосредственно в процессе синтеза и затем анализировались стандартным программным обеспечением Microsoft.

На основании полученных данных был проведен анализ количества подведенной к системе энергии, фактического времени синтеза, изменения мощности. На рисунке 2.5 показаны типичные зависимости тока и напряжения (а), мощности и энергии (б) от времени.

Расчет мощности и энергии производился по известным формулам:

$$p(t) = i(t) \cdot u(t), \quad (2.1)$$

$$w = \int p(t) \cdot dt, \quad (2.2)$$

где, $i(t)$ – значения тока в момент времени t ; $u(t)$ – значения напряжения в момент времени t .

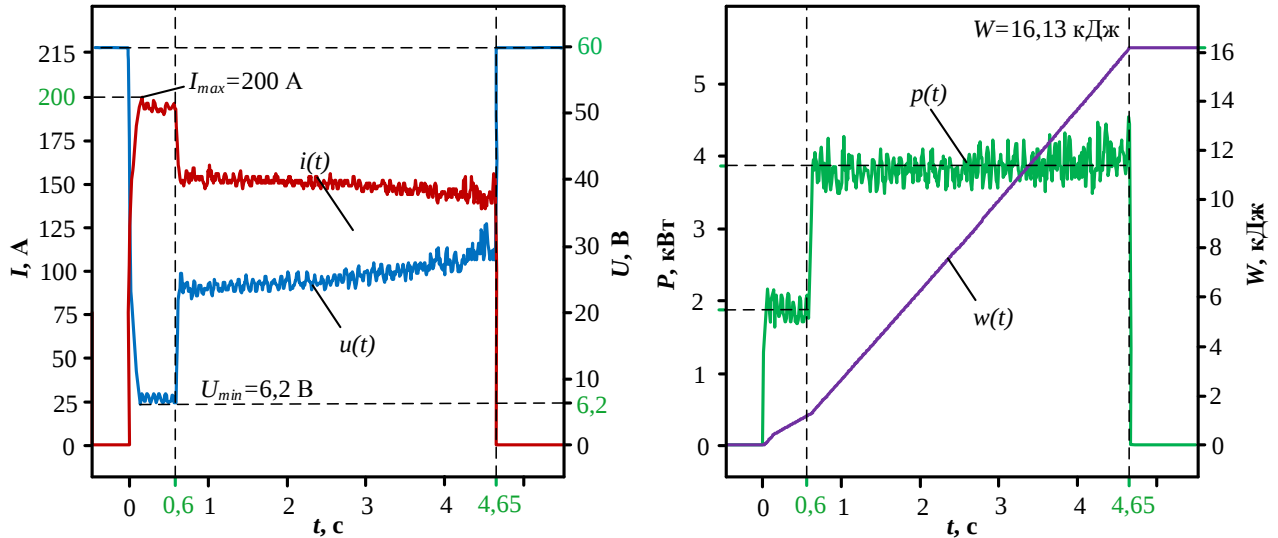


Рисунок 2.5 – Типичные осциллограммы тока и напряжения (а), зависимости мощности и энергии (б) от времени

Согласно зарегистрированным осциллограммам напряжения и тока, в начальный момент времени напряжение на электродах равно напряжению холостого хода источника питания и составляет $U_{xx} = 60$ В, ток в разрядном контуре равен нулю. Затем в момент инициирования разряда путем кратковременного соприкосновения электродов, значение тока практически мгновенно увеличивается до своего максимального значения $I_{max} = 200$ А, т.е. в разрядном контуре начинает протекать ток. В это же время наблюдается резкое падение напряжения до своего минимального значения $U_{min} = 6,2$ В. Далее в момент времени $t = 0,6$ с анод перемещается на величину 1 мм от дна катода для формирования разрядного промежутка и поддержания стабильного горения разряда. После чего значения тока и напряжения стабилизируются до величин $I_{дуги} \approx 156$ А и $U_{дуги} \approx 33$ В. Окончание горения разряда происходит в момент времени $t \approx 4,65$ с (в данном примере) после отвода анода на достаточное от катода расстояние (~ 1 см). В этот момент напряжение восстанавливается до начального значения $U_{xx} = 60$ В, тогда как значение тока опускается до нуля.

Расчет мощности производился перемножением массива данных тока на массив данных напряжения по формуле (2.1), затем интегрированием по времени определялось значение энергии в каждый момент времени по формуле (2.2). Расчетные данные показывают, что во время инициирования разряда мощность составляет $P \approx 1,85$ кВт, затем после установления разрядного промежутка среднее значение мощности на интервале дуговой стадии составляет $P_{\text{ср}} = 3,85$ кВт. Мощность в свою очередь обеспечивает выделение энергии в системе, равное $W = 16,13$ кДж за 4,65 с. При этом удельный расход энергии составил ~ 30 кДж/г (исходного сырья).

Стоит отметить, что в эксперименте имеет место процесс расхода электродов, наиболее явно в сериях экспериментов можно идентифицировать процесс эрозии подвижного электрода – анода. Ввиду обозначенного процесса во время синтеза длина анода уменьшается, следовательно, величина воздушного зазора между электродами наоборот увеличивается. На осциллограмме напряжения процесс эрозии выражен незначительным увеличением напряжения на величину $\Delta U \approx 5$ В в рабочем интервале времени $t = 0,6\text{--}4,65$ с. Масса эродированного углерода при этом составила ~ 2 % исходной массы анода.

2.1.4. Система визуализации процесса

В составе системы визуализации имеется камера марки Canon 600D с набором нейтральных серых светофильтров для снижения интенсивности излучения дугового разряда. Съемка осуществлялась в циклическом режиме, время между кадрами составило ~ 1 с. Синхронно с камерой работал высокотемпературный пирометр. В ряде случаев снимки видимого диапазона программно трансформировались в изображения инфракрасного диапазона. Для оценки параметров распределения температурного поля внешней стенки катода использовалась предварительно снятая зависимость интенсивности пикселя на изображении от измеренной пирометром температуры. На рисунке 2.6 изображены фотограммы процесса синтеза в видимом и инфракрасном диапазонах, на рисунке 2.7 показана зависимость температуры внешней стенки

катода от времени.

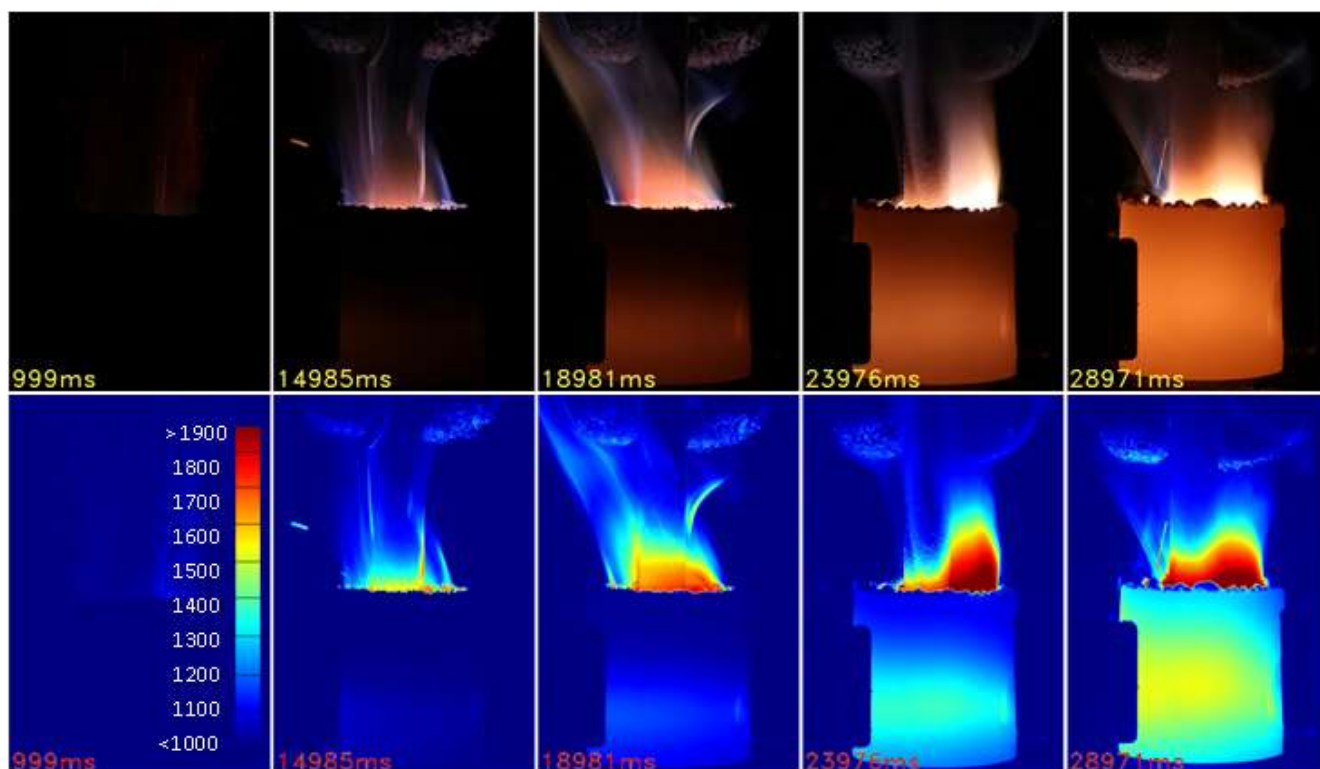


Рисунок 2.6 – Фотограмма процесса синтеза в видимом и инфракрасном диапазонах ($I=220$ А, $t=30$ с)

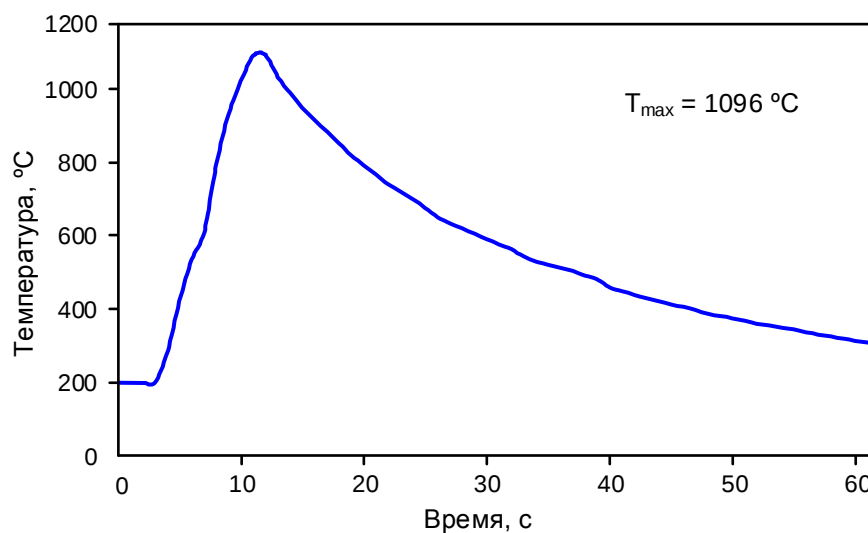


Рисунок 2.7 – Зависимость температуры внешней стенки катода от времени, измеренная высокотемпературным пирометром

2.2. Методика проведения эксперимента

Перед проведением экспериментов готовится смесь порошков исходных материалов (как это указано в разделе 2.5). Исходная смесь взвешивается и в

необходимом количестве засыпается в полость катода. Электроды взвешиваются и устанавливаются в токоведущие зажимы разрядного контура реактора. Предварительно выбранные регулируемые параметры процесса синтеза (сила тока, время воздействия, величина разрядного промежутка) устанавливаются на источнике питания, а также в программе, управляющей системой позиционирования. Подготовительный этап заканчивается подачей электропитания на силовые и контрольно-измерительные схемы реактора, перевода осциллографа и пирометра в режим ожидания сигнала или записи.

При включении источника питания постоянного тока между исходной порошковой смесью, расположенной на дне катода, и нижним концом анода возникает разность потенциалов. Затем с помощью электропривода перемещают анод внутри полости катода до соприкосновения с порошковой смесью. Дуговой разряд поджигают кратковременным соприкосновением анода с порошковой смесью, причем после начала протекания тока, анод отводят вертикально вверх за счет подачи устройством контроля соответствующего сигнала с программируемого логического контроллера на драйвер шагового электродвигателя для формирования разрядного промежутка заданной величины (1-2 мм). После горения дугового разряда в течение требуемого времени, программируемый логический контроллер дает сигнал драйверу для вертикального перемещения анода вверх, в результате чего величина разрядного промежутка увеличивается до нескольких сантиметров, в результате чего дуговой разряд самопроизвольно угасает. Дуговой реактор отключается от питающей сети. Анод и катод извлекаются из токоведущих зажимов разрядного контура после их естественного остывания и взвешиваются. Продукт синтеза в виде порошка собирают с внутренней поверхности полости катода, измельчают в агатовой ступке, взвешивают, помещают в пластиковый контейнер и маркируют.

2.3. Исследование процессов формирования рабочей газовой среды

Синтез порошкового продукта начинается с инициирования дугового разряда постоянного тока в открытой воздушной атмосфере при нормальном

давлении ($p = 0,1013 \text{ Мпа} = 760 \text{ мм рт. ст.}$). В сравнении с другими плазмохимическими реакторами для работы используемого устройства не требуются операции по формированию защитной газовой среды внутри вакуумной камеры, поскольку процесс реализуется в автономной газовой среде, формирующейся непосредственно при горении дугового разряда постоянного тока на воздухе.

Согласно литературным данным [99], при горении дугового разряда в воздухе происходит преобразование кислорода воздуха O_2 в угарный газ CO . Процесс образования автономной среды происходит следующим образом: в начале горения дугового разряда ввиду высоких температур в зоне реакции атомы углерода вступают в реакцию с атомами кислорода воздуха с образованием диоксида углерода CO_2 согласно реакции (2.3). Затем уже образованный диоксид углерода под воздействием высоких температур дугового разряда реагирует с атомами углерода с образованием CO (2.4).



Однако, согласно другим исследованиям [98] в результате воздействия высоких температур в зоне горения разряда кислород воздуха вступает в реакцию с углеродом, образуя сначала угарный газ, который затем доокисляется до углекислого газа, согласно уравнениям (2.5), (2.6).



Вне зависимости от обозначенных выше противоречий в литературных данных и отсутствия экспериментального определения состава газовой среды при горении дугового разряда в воздушной среде был успешно реализован синтез углеродных ультрадисперсных материалов [98,99]. В этой связи для решения поставленных в настоящей работе задач были проведены экспериментальные исследования зависимости состава генерирующейся в процессе синтеза газовой среды от времени. Для этого в боковой стенке катода сверлилось сквозное отверстие, через которое в реакционную зону вводился газозаборник, через

который формирующийся в процессе работы установки газ поступал в газоанализатор (ТЕСТ-1, Бонэр, г. Новосибирск). Эксперименты выполнены при отсутствии исходной порошковой смеси в зоне реакции и при ее наличии.

На рисунке 2.8 представлены данные газового анализа формирующейся в процессе синтеза автономной самоэкранирующейся среды при отсутствии исходной порошковой смеси в зоне реакции.

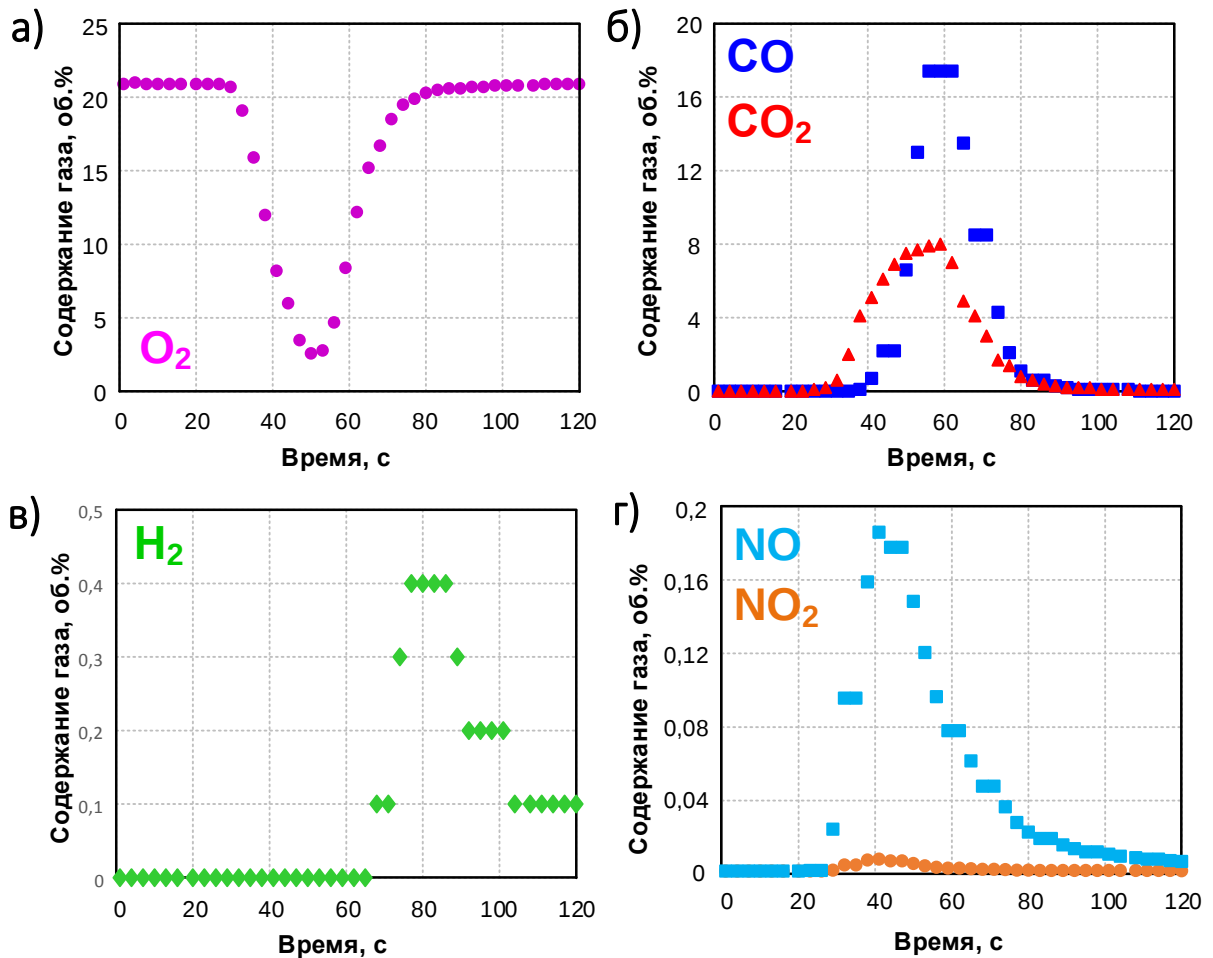


Рисунок 2.8 – Данные газового анализа образующейся атмосферы процесса синтеза при отсутствии исходной порошковой смеси в зоне реакции

Как видно (рис. 2.8а), в начальный момент времени содержание кислорода составляет ~ 21 об. %, что близко к нормальной концентрации кислорода в атмосферном воздухе; затем после зажигания дугового разряда концентрация кислорода снижается до $\sim 2,6$ об. %. Параллельно происходит образование углекислого и угарного газов (рис. 2.8б). Максимальные измеренные концентрации газов составляют: $CO \sim 17,4$ об. %; $CO_2 \sim 8$ об. %; $H_2 \sim 0,4$ об. %;

$\text{NO} \sim 0,19$ об. %; $\text{NO}_2 \sim 0,06$ об. %. Наличие водорода может объясняться присутствием атмосферной влаги. Отсутствие в значительных количествах оксидов азота в сравнении с оксидами углерода можно связать с тем, что газовая среда, состоящая из CO и CO_2 является восстановительной по отношению к азоту [107].

На рисунке 2.9 показаны данные газового анализа формирующейся в процессе синтеза автономной самоэкранирующейся среды при наличии исходной порошковой смеси в зоне реакции. Данная серия экспериментов проводилась с целью синтеза материала на основе карбида молибдена в углерод-азотной матрице. В этой связи в реакционной зоне в качестве источника азота находился меламин ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$).

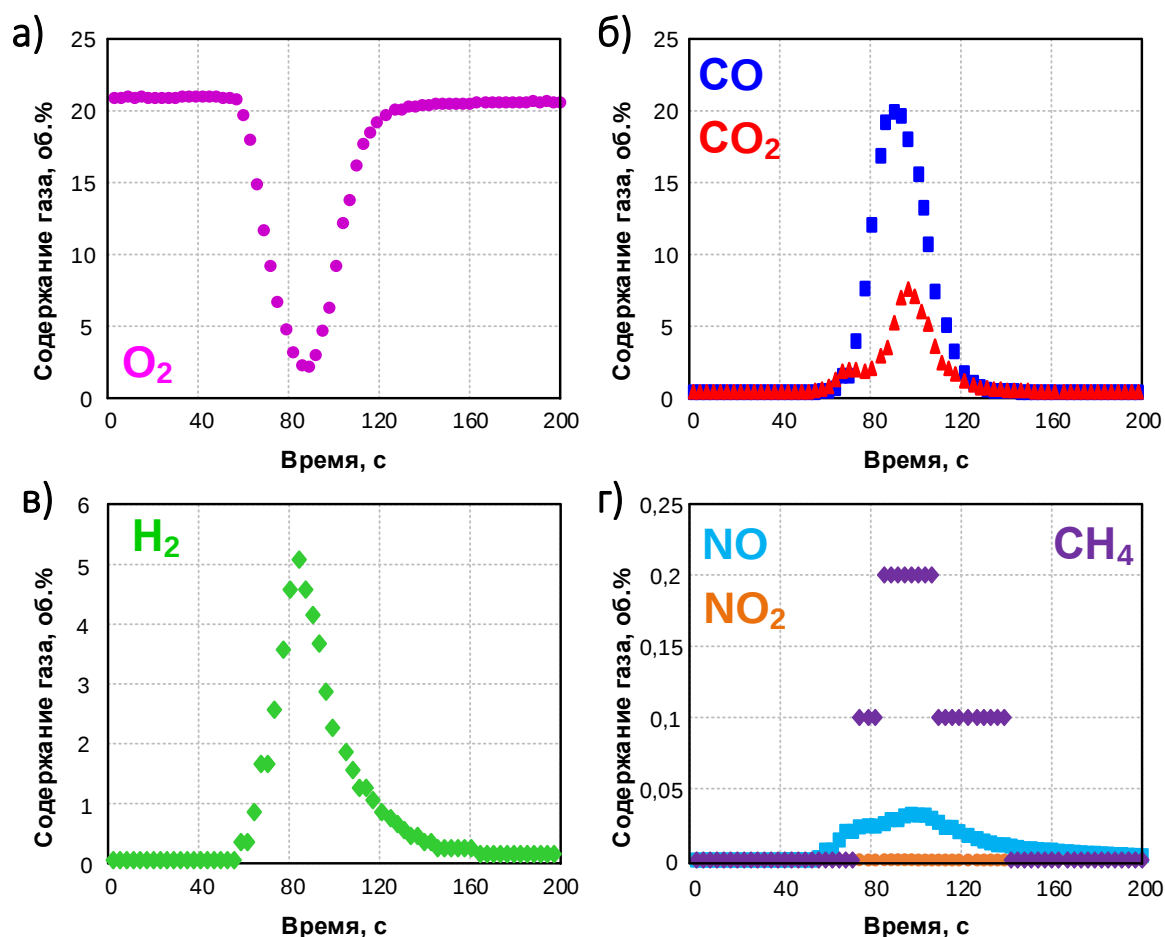


Рисунок 2.9 – Данные газового анализа образующейся атмосферы процесса синтеза при наличии исходной порошковой смеси в зоне реакции

Как видно (рис. 2.9а), концентрация кислорода изменяется аналогично зависимости, представленной на рис. 2.8а. Максимальная концентрация СО достигает $\sim 20,1$ об. %, $\text{CO}_2 \sim 7$ об. %. В результате термического разложения меламина, содержащегося в исходной смеси, происходит образование водорода (до $\sim 5,2$ об. %); также следует отметить, что в образующемся газе присутствует небольшое содержание метана ($\text{CH}_4 < 0,2$ об. %) и оксидов азота ($\text{NO} < 0,0001$ об. %, $\text{NO}_2 < 0,035$ об. %).

Согласно известным литературным данным [98-100], газовая среда, в которой содержатся газы СО и CO_2 , обеспечивает направление движения реакций, в которых формируются углеродные ультрадисперсные материалы и карбиды металлов и неметаллов. Таким образом, в процессе горения дугового разряда в открытой воздушной среде в обоих описанных случаях образуется газовая среда, в которой вероятно могут формироваться неоксидные материалы, в частности карбиды молибдена.

2.4. Оценка повторяемости экспериментов

Для оценки повторяемости экспериментов было проведено 15 экспериментов при одинаковых режимных параметрах электродугового реактора. Анализ повторяемости производился с помощью сравнения масс анодов и катодов до и после электродуговой обработки, масс синтезированного продукта и катодного депозита. Также на основе пирометрических данных была проведена оценка температуры анода и внешней стенки катода после окончания горения дугового разряда.

Согласно проведенному анализу, в результате электрической эрозии масса анода изменяется в пределах $0,38 \pm 0,04$ г, при этом масса катода практически не меняется ($0,019 \pm 0,001$ г). Установлено, что часть массы анода переходит в продукт синтеза, часть расходуется на создание экранирующей среды. Масса синтезированного продукта в среднем составляет $0,41 \pm 0,05$ г. Масса катодного депозита, образованного в результате переноса массы с анода на катод ввиду электрической эрозии, изменяется незначительно ($0,23 \pm 0,02$ г). Во всех

экспериментах время воздействия электродуговой плазмы было одинаковым ($10,94 \pm 0,22$ с), следовательно, количество подведенной энергии к системе также было одинаковым. В этой связи температура электродов практически не изменялась: средняя температура анода составила 785 ± 20 °С, средняя температура внешней стенки катода – 545 ± 18 °С. Таким образом, полученные данные позволяют утверждать о высокой степени повторяемости экспериментов.

2.5. Оценка параметров распределения температурного поля дугового разряда

Преимуществом плазменных методов является высокая скорость процесса синтеза и возможность достижения высоких температур в зоне реакции. По литературным данным, температура плазмы в зоне привязки дуги может достигать до 10 000 °С в зависимости от силы тока источника питания [108-110]. При этом по мере удаления от зоны привязки дуги температура поверхности электрода и температура плазменного факела существенно снижаются ввиду известного градиента температурного поля (табл. 2.1, рис.2.10).

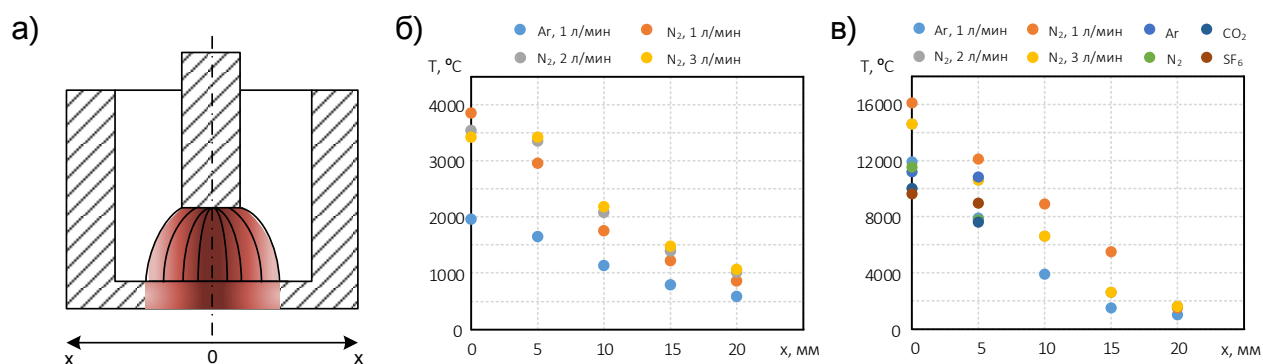


Рисунок 2.10 – Распределение температурного поля в полости катода (а): температура поверхности (б), температура плазмы (в) [108-110]

На температуру в зоне реакции могут влиять газовая среда, скорость подачи газа, объем реакционной камеры, материал электродов и другие параметры. Тем не менее, с учетом проведенного анализа можно утверждать, что в катоде (графитовый тигель) размером $x = 10$ мм при использовании воздуха в качестве рабочей среды температура поверхности достигает не менее 1500 °С, что согласно известной диаграмме состояний Mo-C [111] соответствует условиям синтеза

карбидов молибдена [112].

Таблица 2.1 – Распределение температуры поверхности электрода и температуры плазменного факела

Расстояние x от дуги, мм	Сила тока, А	Расстояние между электродами, мм	Атмосфера, скорость потока газа	Температура поверхности, К	Материал катода/анода	Источник
0	100	10	Ar: 1 L/min N ₂ : 1 L/min N ₂ : 2 L/min N ₂ : 3 L/min	1915 3860 3530 3415	графит/зола	[108]
	80	10	Ar-5%O ₂ Ar-20%O ₂	9000 8500	-/вольфрам	[109]
	150		Ar-5%O ₂ Ar-20%O ₂	10000 9500		
	200		Ar-5%O ₂ Ar-20%O ₂	12000 10000		
	200	10	Ar N ₂ CO ₂ SF ₆	11185 11525 10000 9625	графит/графит	[110]
5	100	10	Ar: 1 L/min N ₂ : 1 L/min N ₂ : 2 L/min N ₂ : 3 L/min	1650 2950 3340 3415	графит/зола	[108]
	80	10	Ar-5%O ₂ Ar-20%O ₂	3000 2500	-/вольфрам	[109]
	150		Ar-5%O ₂ Ar-20%O ₂	4000 3500		
	200		Ar-5%O ₂ Ar-20%O ₂	5500 4000		
	200	10	Ar N ₂ CO ₂ SF ₆	10830 7760 7610 8955	графит/графит	[110]
10	100	10	Ar: 1 L/min N ₂ : 1 L/min N ₂ : 2 L/min N ₂ : 3 L/min	1135 1750 2075 2180	графит/зола	[108]
	—	—	Ar N ₂ CO ₂	2000 2000 2000	графит/графит	[110]

			SF ₆	2000	-/вольфрам	[109]
	80	10	Ar-5%O ₂	1000		
			Ar-20%O ₂	2000		
	150		Ar-5%O ₂	2000		
			Ar-20%O ₂	2500		
	200		Ar-5%O ₂	3000		
			Ar-20%O ₂	2500		
15	100	10	Ar: 1 L/min	780	графит/зола	[108]
			N ₂ : 1 L/min	1215		
			N ₂ : 2 L/min	1385		
			N ₂ : 3 L/min	1465		
20	100	10	Ar: 1 L/min	575	графит/зола	[108]
			N ₂ : 1 L/min	860		
			N ₂ : 2 L/min	1000		
			N ₂ : 3 L/min	1050		

С целью подтверждения литературных данных был произведен замер температуры в полости катода при помощи вольфрам-рениевой высокотемпературной термопары. Для реализации эксперимента термопара помещалась в защитный чехол из оксида алюминия и подключалась к специализированному измерительному контроллеру. Термопара располагалась на расстоянии $x = 8-10$ мм от геометрического центра дуги. На рисунке 2.11 представлена зависимость температуры от времени воздействия дугового разряда. Видно, что максимальная температура достигает величины свыше 1500 °С, что в пределах возможных погрешностей соответствует литературным данным и известным сведениям о необходимых условиях для синтеза карбидов молибдена.

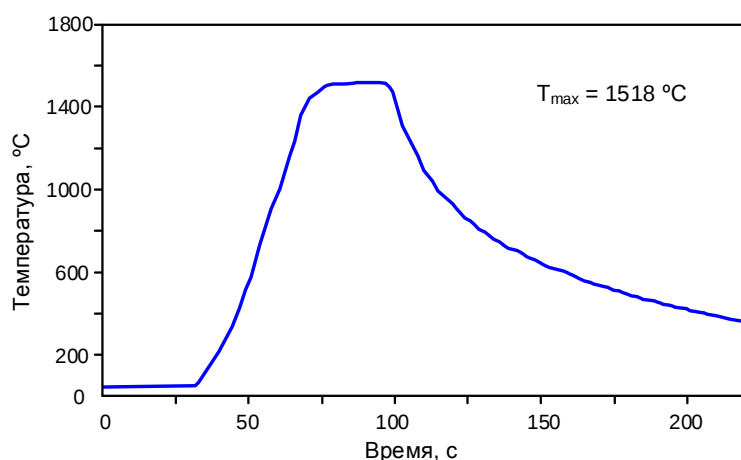


Рисунок 2.11 – Зависимость температуры от времени воздействия дугового разряда

Таким образом, с учетом представленных выше сведений можно утверждать, что с высокой вероятностью синтез различных материалов, в том числе на основе карбида молибдена, возможен в рассматриваемой газоплазменной системе, о чем можно судить по составу формирующейся газовой среды на основе CO, CO₂ и H₂, параметрам температурного поля.

2.6. Планирование экспериментов

Исследования проводились с использованием элементов теории и методов планирования экспериментов [113]. В рамках исследуемых процессов объект исследования описывался рядом факторов, т.е. путей вариантов воздействия, и набором измеряемых характеристик, которые могут быть приняты в качестве критерия оптимизации. В данном исследовании в качестве значимых контролируемых факторов использовались настраиваемые параметры дугового реактора и процесса синтеза, а именно сила тока разрядного контура, длительность дугового воздействия, состав и количество исходного сырья, геометрические параметры системы электродов. В качестве критерия оптимизации приняты две группы характеристик процесса, а точнее продуктов: 1) выход искоемых фаз, их гранулометрический состав и морфологические особенности; 2) электрохимические характеристики материалов.

2.7. Используемые расходные материалы: исходное сырье и электроды

В качестве исходного сырья применяли коммерческие порошки графита, молибдена, меламин (C₃H₆N₆).

В качестве источника углерода использовали порошок графита чистотой 99,9 % от производителя «Heerani Tools Store» (Китай). Также источником углерода в отдельных сериях экспериментов служил порошок «Сибунит», обладающий мезопористой структурой и удельной площадью поверхности равной 355 м²/г, производитель: ФГБУН Институт проблем переработки углеводородов СО РАН [16].

Применяли коммерческий порошок молибдена от производителя «Heerani Tools Store» со средним размером частиц 1-3 мкм чистотой 99,95 %, а также

порошок металлического молибдена кубической модификации, полученный электровзрывным методом во ФГАОУ ВО НИ ТПУ с размерами менее 100 нм чистотой 99,95 %. Источником азота являлся порошок технического меламина ($C_3H_6N_6$) с частицами размером 40-60 мкм чистотой 99,8 % (производитель: ЗАО «НПФ Технохим»).

Для смешивания исходных порошков использовали высокоэнергетическую шаровую мельницу SPEX SamplePrep 8000M-230 Mixer/Mill (США). Для этого порошки в требуемой пропорции засыпали в посуду из диоксида циркония объемом $\sim 45 \text{ см}^3$ вместе с двумя шарами из диоксида циркония массой 6,5 г каждый. Соотношение масс шаров и порошка было равно 13:5. Время помола составляло 30 мин.

Электродами служили графитовые стержни размером 8x100 мм чистотой 99,95 %, плотностью около $1,80\text{-}1,85 \text{ г/см}^3$ от производителя «QiJing Trading Co., Ltd Store» (Китай) и графитовые тигли с размерами 30x30 мм/30x40 мм/40x40 мм (рис. 2.12), плотностью не менее $1,78 \text{ г/см}^3$ от компании «Anna stylish Store» (Китай).



Рисунок 2.12 – Тигель 30x30 мм (а); тигли 30x40 мм и 40x40 мм (б)

2.8. Основные методы исследования исходного сырья и полученных продуктов

2.8.1. Рентгеновская дифрактометрия

Рентгенофазовый анализ был выполнен с помощью рентгеновских

дифрактометров марки Shimadzu XRD 7000s (Япония) и DX-2700B (Китай) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$). На основе полученных данных для синтезированного продукта был выполнен качественный анализ, позволяющий идентифицировать кристаллические фазы в составе продукта, типы их решетки и пространственной группы, с использованием базы данных PDF4+.

Количественный анализ, позволяющий определить содержание кристаллических фаз в продукте, параметры элементарной ячейки и размер областей когерентного рассеяния, выполнен в программном пакете Powder Cell 2.4.

2.8.2. Просвечивающая электронная микроскопия

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) предполагает изучение тонких образцов с помощью пучка электронов, проходящих сквозь них и взаимодействующих с ними. Электроны, прошедшие сквозь образец, фокусируются на устройстве формирования изображения: флюоресцентном экране, фотопластинке или сенсоре ПЗС-камеры.

Для исследования электронной структуры образцов была выполнена просвечивающая электронная микроскопия при помощи микроскопа марки JEOL JEM-2100F. Полученные снимки были проанализированы в программном пакете Digital. Micrograph «Gatan».

Подготовка образцов для проведения ПЭМ осуществлялась следующим образом. Для каждого образца готовилась спиртовая суспензия из $\sim 0,01$ мг порошка, которая затем подвергалась ультразвуковому воздействию в течение ~ 10 мин в ультразвуковой ванне для деагломерации частиц продукта. После чего полученная взвесь наносилась на стандартную медную сетку диаметром 3 мм и толщиной 0,01 мм с помощью дозиметрического шприца в количестве ~ 20 мл. Затем медную сетку помещали в держатель электронного микроскопа и перед установкой держателя в микроскоп образец предварительно сушили в течение ~ 15 мин.

2.8.3. Растровая электронная микроскопия и энергодисперсионная спектроскопия

Растровая электронная микроскопия (РЭМ) и энергодисперсионная спектроскопия (ЭДС) были выполнены с использованием микроскопов марки Magellan 400 и TescanVega 3 SBU с энергодисперсионной приставкой Oxford X-Max-50. Это позволило провести качественный и полуколичественный анализ химического состава, рассмотреть топографию поверхности образца и определить концентрацию элементов в составе продукта.

Перед проведением исследования образцы наносили на проводящий двусторонний углеродный скотч и фиксировали на специальной подставке. Исследование проводили в вакууме при ускоряющем напряжении анализа 20 кВ. Снимки образцов были выполнены в режимах детектирования вторичных электронов (SE) и детектирования отражённых электронов (BSE).

2.8.4. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Измерение спектров было выполнено на фотоэлектронном спектрометре марки VG ESCALAB MK II с использованием монохроматизированного излучения AlK_{α} ($h\nu=1486.74$ эВ). Шкала энергий связи ($E_{св}$) была предварительно откалибрована по положению фотоэлектронных линий основных уровней золота, серебра и меди: $Au4f_{7/2}$ – 84.0 эВ, $Ag3d_{5/2}$ – 368.3 эВ и $Cu2p_{3/2}$ – 932.7 эВ. Для калибровки зарегистрированных спектров в качестве внутреннего стандарта использовалась линия $C1s$ ($E_{св} = 284.5$ эВ) от графитоподобного углерода. Образец наносился тонким слоем в виде порошка на проводящий двусторонний медный скотч.

Кроме обзорного фотоэлектронного спектра, дополнительно были записаны узкие спектральные регионы элементов, входящих в состав материала. Все представленные спектры записывались при энергии пропускания анализатора – 10 эВ.

Определение относительного содержания элементов на поверхности материала и соотношение их атомных концентраций осуществлялось по

интегральным интенсивностям фотоэлектронных линий, откорректированных на соответствующие коэффициенты атомной чувствительности.

2.8.5. Анализ удельной поверхности

Анализ удельной поверхности и изучение пористой структуры образцов производили методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ). В основе определения удельной поверхности лежат процессы сорбции азота: адсорбция (поглощение азота) и десорбция (выделение азота). В результате имеются графики – изотермы адсорбции, по характеру кривых можно определить тип изотерм. Исследования проводились с помощью анализатора марки JW-BK132F (Beijing JWGB Sci. & Tech. Co., Китай).

2.8.6. Электрохимические исследования

Электрохимические исследования проводили с использованием типичной электролитической трехэлектродной ячейки и рабочей станции марки CHI 604E. В качестве электрода сравнения выступал насыщенный каломельный электрод (SCE), противоелектродом являлась платиновая нить, рабочим электродом – цилиндрический стеклоуглеродный электрод (СУ) L-типа. Исследования каталитической активности материалов в реакции выделения водорода проводили в растворе 0,5 М H_2SO_4 (pH = 0,3) после его предварительной очистки в потоке газа N_2 99,999 % в течение 30 мин, а также в растворе 1,0 КОН (pH = 14). Для этого регистрировались вольтамперные характеристики при скорости развертки потенциала 5 (или 1) мВ/с. Плотность тока нормировалась к геометрической площади рабочего электрода (диаметр – 3 мм²). Для подготовки рабочего электрода предварительно 10 мг образца и 20 мкл раствора нафiona (5 масс. %) диспергировали в 980 мкл этанола с помощью обработки ультразвуком не менее 30 мин для образования гомогенного раствора. Затем 3 мкл раствора наносили на рабочую поверхность СУ электрода, после чего подвергали сушке при нормальных условиях окружающей среды. Оценка потенциалов в данной работе проводилась относительно обратимого водородного электрода (RHE) на основе уравнения Нернста: $E_{\text{vsRHE}} = E_{\text{vsSCE}} + E^{\circ}_{\text{SCE}} + 0,059 \text{ pH}$. $E^{\circ}_{\text{SCE}} = 0,241 \text{ В}$.

2.9. Выводы по главе 2

1. Экспериментально установлено, что при горении дугового разряда постоянного тока в полости графитового стакана (в присутствии углерода и меламина) формируется газовая среда, содержащая CO (до ~ 20,1 об. %), CO₂ (до ~ 7 об. %), H₂ (до ~ 5,2 об. %), позволяющая экранировать реакционный объем от кислорода воздуха, предотвратить окислительные процессы, обеспечить направление движения реакций и создать условия, в которых формируются углеродные, углерод-азотные ультрадисперсные материалы и карбиды молибдена.

2. Экспериментально установлено, что в результате горения атмосферного дугового разряда постоянного тока температура в зоне реакции достигает величины не менее ~ 1500 °С, что в совокупности с известными литературными данными соответствует условиям для синтеза углеродных наноструктур, углерод-азотных графитоподобных кристаллических фаз и карбидов молибдена в углерод-азотной матрице.

3. Модернизированная конструкция системы позиционирования (реализованная на базе биполярного шагового двигателя, управляемого программно) и схемы расположения электродов разрядного контура для плазменной обработки исходного сырья переменного состава (содержащего диэлектрический компонент) в совокупности с экспериментально определенными диапазонами рабочих характеристик лабораторного дугового реактора позволяют реализовать стабильное горение дугового разряда в рассматриваемых условиях и повторяемость параметров проводимых серий экспериментов.

Глава 3. Исследование физико-химических процессов получения ультрадисперсных материалов системы углерод-азот с использованием плазмы атмосферного дугового разряда постоянного тока

3.1. Электродуговой синтез углеродных нанотрубок в атмосферной плазме дугового разряда постоянного тока

В последние годы возрос интерес к электродуговым методам синтеза с использованием атмосферного воздуха в качестве рабочей среды. Как отмечено ранее, это объясняется возможностью упрощения конструкции электродугового устройства за счет отсутствия вакуумной системы: насосов и баллонов с инертными газами, что приводит к снижению стоимости получения заданных материалов. С использованием такого подхода возможен синтез углеродных наноструктур: нанотрубки, нанорожки, луковичные структуры и т.п. [95-99].

Для проверки работоспособности созданного электродугового устройства и модернизированного метода была проведена серия экспериментов по получению углеродных нанотрубок (УНТ) [105,115]. Основной задачей проводимой серии экспериментов являлась проверка возможности получения углеродных материалов в атмосферной электродуговой плазме. Для этого источник постоянного тока имеющегося реактора настраивали на силу тока 165 А, дуговой разряд инициировали кратковременным соприкосновением графитовых электродов. После чего с помощью автоматизированного привода путем отведения анода формировали разрядный промежуток ~ 1 мм. Известно, что в качестве катализаторов для получения УНТ используются металлы, например, вольфрам, железо, иттрий и др. [116,117]. Соответственно, для проводимой серии экспериментов было принято решение использовать в качестве катализатора вольфрам, который добавлялся в исходную смесь в виде порошка. Исходной смесью служили коммерческие микроразмерные порошки вольфрама и углерода, перемешанные в массовом соотношении $W:C = 4:1$. Масса исходной смеси, закладываемой в электрод, составила ~ 2 г. Электродуговой разряд поддерживали в течение ~ 10 с. Количество подведенной энергии к системе составило ~ 80 кДж.

Применение устройства автоматизированного перемещения анода [105] позволило обеспечить стабильность процесса инициирования и горения дугового разряда. Это видно из сравнения осциллограмм напряжения (рис. 3.1), на которых наблюдаются полностью воспроизводимые зона инициирования разряда, составляющая примерно 0,6 с, зона стабильного горения разряда и зона окончания горения дугового разряда.



Рисунок 3.1 – Типичная осциллограмма напряжения

По результатам рентгеновской дифрактометрии (рис. 3.2) определено, что в составе синтезированного порошка содержатся следующие кристаллические фазы: углеродные графитоподобные структуры (позже по данным просвечивающей электронной микроскопии установлено, что многослойные УНТ), исходный кубический вольфрам (W) и карбиды вольфрама (WC , W_2C).

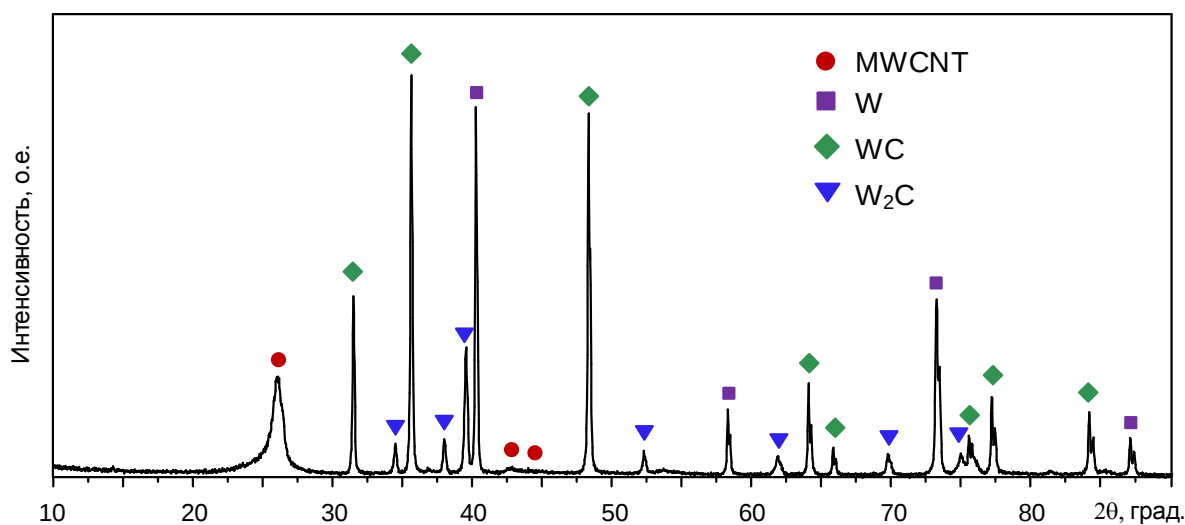


Рисунок 3.2 – Рентгеновская дифрактограмма продукта синтеза

Оценить количественный состав с высокой точностью не представляется возможным ввиду наличия в составе элементов с существенно разной атомной массой: W (183,5 а.е.м.) и C (12 а.е.м.). Однако качественный анализ подтверждает возможность синтеза обозначенных выше кристаллических фаз в атмосферной плазме дугового разряда постоянного тока.

По снимкам просвечивающей электронной микроскопии, представленным на рисунке 3.3, можно однозначно идентифицировать присутствие углеродных нанотрубок в составе продукта синтеза. При этом внутри УНТ запечатаны кристаллические объекты с большей плотностью, вероятно представляющие собой вольфрам или карбид вольфрама. На типичном снимке электронной дифракции на выделенной области (рис. 3.3в) можно заметить четыре размытых кольца, соответствующих межплоскостным расстояниям $\sim 3,68$; $\sim 2,12$; $\sim 1,73$; $\sim 1,24$ Å, которые близки к соответствующим для фазы многостенных углеродных нанотрубок: $d_{002} = 3,4348$, $d_{100} = 2,1037$, $d_{004} = 1,7177$, $d_{110} = 1,2146$ Å (ICDD № 00-058-1638 MWCNT). В то время как, отдельные рефлексы с $d \sim 1,45$; $1,15$ Å соответствуют эталонным для фазы гексагонального карбида вольфрама WC: $d_{110} = 1,453$; $d_{201} = 1,150$ Å (ICDD № 00-025-1047 WC). Полученные результаты согласуются с данными рентгеновской дифрактометрии.

Длина УНТ составляет в среднем $\sim 1,5$ мкм, диаметр – 70-100 нм, при этом толщина стенки достигает ~ 30 нм. Согласно ПЭМ-снимку в режиме прямого разрешения (рис. 3.3г), количество стенок УНТ составляет порядка нескольких десятков, до ~ 50 шт, соответственно, синтезированные УНТ относятся к типу многослойных углеродных нанотрубок. Наблюдается наличие множественных дефектов структуры. Измеренное межплоскостное расстояние участка, содержащего слои нанотрубок, составляет $\sim 3,41$ Å, что соответствует фазе многостенных углеродных нанотрубок с $d_{002} = 3,42$ Å. По ПЭМ-снимку прямого разрешения (рис. 3.3е) определено межплоскостное расстояние частицы, запечатанной в УНТ, которое составило $\sim 2,26$ Å, что соответствует карбиду вольфрама W_2C с $d_{101} = 2,27$ Å в пределах погрешности.

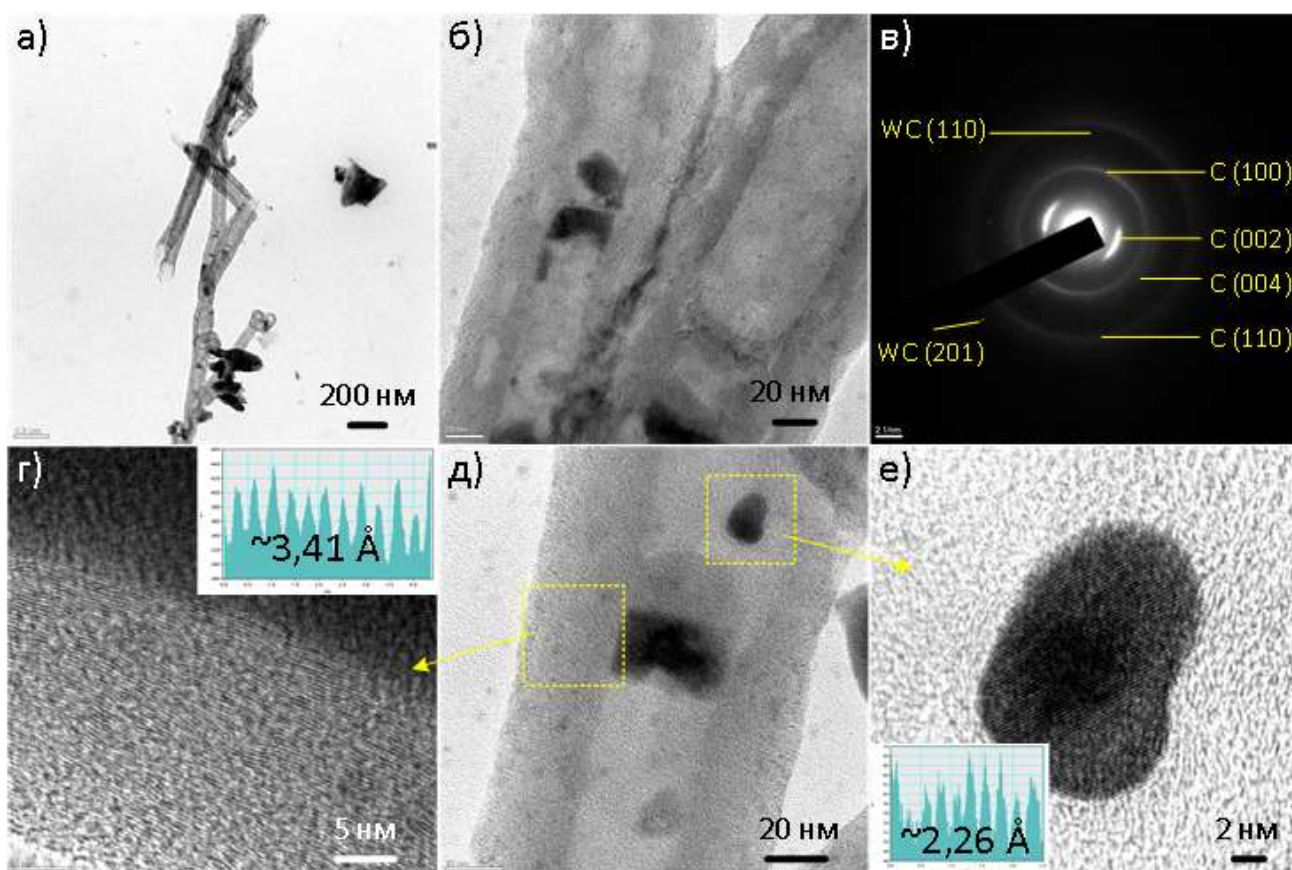


Рисунок 3.3 – Результаты просвечивающей электронной микроскопии

Элементный анализ, выполненный методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, показал присутствие порядка ~ 90 масс. % углерода, ~ 8 масс. % вольфрама и ~ 1 масс. % кислорода, а также менее ~ 1 масс. % различных примесей (железо, медь и др.).

Таким образом, можно идентифицировать полученные структуры как многослойные углеродные нанотрубки с локальными включениями карбида вольфрама. Представленные результаты экспериментальных исследований подтверждают литературные сведения о возможности реализации синтеза углеродных нанотрубок в процессе горения дугового разряда постоянного тока в открытой воздушной среде, а также на практике демонстрируют работоспособность используемой методики и разработанного устройства. Эти факты позволяют в рамках дальнейших исследований полагать возможным реализацию синтеза и других материалов.

3.2. Электродуговой синтез материалов системы углерод-азот в атмосферной плазме

После экспериментальной апробации модернизированного метода и созданного дугового реактора следует оценить возможности получения углерод-азотных материалов как компонентов будущих электрокаталитических материалов на основе карбида молибдена. Синтез углерод-азотных материалов, в частности, нитридов углерода и углеродных графитоподобных материалов, допированных азотом является нетривиальной задачей, решаемой активно исследователями ряда коллективов последние 30 лет. Интерес к кристаллическим фазам нитридов углерода обусловлен их гипотетическими физико-механическими характеристиками, сравнимыми с алмазом, а также уже подтвержденными каталитическими свойствами, и способностью к достижению синергетических эффектов с катализаторами на основе оксидов и карбидов металлов.

С 80-х годов прошлого века мировая научная общественность обсуждает возможность получения кристаллических фаз нитрида углерода с атомным соотношением $C:N = 3:4$ [118]. Считалось, что некоторые кристаллические фазы нитрида углерода могут сравниться по твердости с алмазом [119,120]. Многочисленные попытки синтеза не увенчались успехом [121,122]. При этом было получено множество графитоподобных углеродных материалов, допированных азотом. Как оказалось, такие графитоподобные материалы проявляют фотокаталитическую и электрокаталитическую активность, а также могут обеспечивать синергетический эффект при их присутствии в составе гетерогенных катализаторов [123]. В частности, известны составы катализаторов для получения водорода из воды методом электролиза, основанные на углерод-азотной матрице, в которой находятся микро- или наночастицы карбидов металлов, в том числе карбидов молибдена [44]. По этой причине, в рамках настоящей работы одной из задач видится оценка возможности реализации синтеза углерод-азотных материалов для их использования в составе будущих электрокатализаторов на основе карбидов молибдена.

Нитриды углерода с различной стехиометрией, как правило, с графитоподобной структурой, синтезируют различными подходами. Среди которых выделяют термобарический синтез на установках высокого давления [124,125], ударно-волновой синтез [126,127], пиролиз [128,129], сольвотермальные методы [130], механосинтез [131], парогазовое осаждение [132] и др. В частности, известен способ получения нитридов углерода при воздействии электродугового разряда на прекурсоры, содержащие углерод и азот, в смеси аргона и азота при нормальном давлении [133]. В этой связи проведена серия экспериментов для оценки возможности синтеза углерод-азотных материалов в атмосферной плазме дугового разряда постоянного тока. Для этого использовался электродуговой реактор совмещенного типа и методика, описанные в главе 2. Исходным сырьем являлась смесь порошков графита и меламина в массовом соотношении $C:C_3H_6N_6 = 1:2$ с суммарной массой 0,5 г, которая помещалась на дно катода, выполненного в виде тигля. Выбор меламина в качестве источника азота обусловлен рядом причин: во-первых, используемый безвакуумный электродуговой метод не позволяет подавать газообразные исходные реагенты в зону реакции; во-вторых, меламин является слаботоксичным и не является взрывоопасным (относительно безопасным), что делает его одним из популярных исходных реагентов для синтеза нитридов углерода [134,135].

Экспериментально установлено, что при распределении исходной смеси равномерно по всей поверхности дна катода инициирование разряда происходит нестабильно, что, скорее всего, обусловлено низкой электропроводностью приготовленной смеси меламина и графита. В связи с этим, опытным путем установлено, что для обеспечения зажигания разряда необходимым условием является равномерное распределение исходной порошковой смеси по дну полости катода с формированием свободной контактной площадки в зоне инициирования разряда. Для определения условий синтеза, необходимых для получения углерод-азотного материала, была проведена серия экспериментов при изменении времени воздействия электродуговой плазмы от 2,0 до 9,5 с.

Типичный вид осциллограмм тока и напряжения описан ранее в разделе 2.1.3. В таблице 3.1 представлены результаты анализа энергетических параметров проведенной серии экспериментов. Видно, что в проведенной серии экспериментов с увеличением времени синтеза от $\sim 2,0$ до $\sim 9,5$ с возрастает количество подведенной энергии от ~ 9 до ~ 35 кДж.

Таблица 3.1 – Основные параметры электродугового процесса синтеза в серии экспериментов

Параметр	Эксперимент 1	Эксперимент 2	Эксперимент 3	Эксперимент 4
$t_{\text{зад}}, \text{с}$	2,0	4,5	7,0	9,5
$t_{\text{факт}}, \text{с}$	2,1	4,6	7,5	9,0
$I_{\text{мах}}, \text{А}$	181	156	163	157
$U_{\text{мин}}, \text{В}$	19,2	6,2	20	7,2
$I_{\text{дуги}}, \text{А}$	150	135	150	133
$U_{\text{дуги}}, \text{В}$	24	33	31	26
$P_{\text{ср}}, \text{кВт}$	4,25	3,46	4,50	3,31
$W, \text{кДж}$	9,0	16,1	29,7	34,3

Из таблицы 3.1 видно, что значение силы тока на рабочем интервале составляет $140 \text{ А} \pm 5 \%$, напряжения на дуге – $30 \text{ В} \pm 5 \%$. Также можно заметить незначительное отклонение фактического времени от заданного в большую сторону. Это объясняется наличием выдержки во времени перед формированием разрядного промежутка, необходимого для разогрева электродов и надежного инициирования дугового разряда.

На рисунке 3.4 приведены данные рентгеновской дифрактометрии серии образцов, отличающихся длительностью воздействия электрической дуги (от $\sim 2,0$ до $\sim 9,5$ с), и, соответственно, разным количеством подводимой энергии (от ~ 9 кДж до ~ 35 кДж). Согласно данным рентгенофазового анализа, на дифрактограмме образца (1) с наименьшей энергией (~ 9 кДж) присутствуют дифракционные максимумы $2\theta \sim 13,08$ град., $\sim 17,64$ град., $\sim 21,58$ град., $\sim 21,99$ град., $\sim 25,62$ град., $\sim 26,99$ град., $\sim 28,76$ град., $\sim 29,73$ град., $\sim 38,28$ град., $\sim 44,57$ град. и $\sim 54,44$ град., относящиеся к рефлексам меламина (ICDD#24-1654) с индексами Миллера (-101), (-111), (210), (-211), (002), (021), (-311), (310), (031),

(-223), (-611), соответственно. Также можно идентифицировать дифракционный максимум $2\theta \sim 26,30$ град., который принадлежит структуре графита (ICDD#41-1487) с плоскостью (002). Отсюда можно сделать вывод, что подводимой энергии ~ 9 кДж недостаточно для переработки исходных компонентов. Следовательно, необходимо увеличить время синтеза.

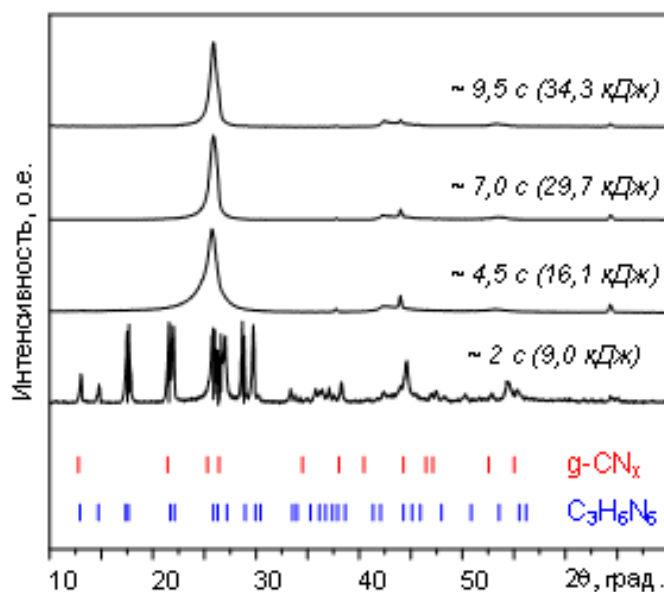


Рисунок 3.4 – Рентгеновские дифрактограммы продуктов синтеза при разном времени воздействия плазмой: (1) $\sim 2,0$ с; (2) $\sim 4,5$ с; (3) $\sim 7,0$ с; (4) $\sim 9,5$ с

Следующая группа образцов (2) была получена при воздействии электродуговой плазмы в течение $\sim 4,5$ с, количество подводимой энергии составило ~ 16 кДж. Как видно из картины рентгеновской дифракции (рис. 3.4), в синтезированном продукте присутствуют дифракционные максимумы $2\theta \sim 25,7$ град., $42,4$ град., $43,9$ град., которые можно отнести к рефлексам графитоподобной структуры, а именно, к рефлексам гексагонального (графитоподобного) нитрида углерода $g-CN_x$. Кроме того, основной максимум характеризуется наибольшей из рассматриваемых шириной рефлекса на полувысоте (FWHM). Стоит также отметить, что положение главного максимума имеет наибольшее смещение в сторону меньших углов до значения $2\theta \sim 25,7$ град. в сравнении с рентгенограммами других образцов.

При увеличении времени воздействия дугового разряда, а, следовательно, и увеличении количества подводимой энергии, структура синтезированного

продукта все более приближается к структуре графита. Экспериментально установлено, что количество энергии, необходимое для синтеза графитоподобного материала, наиболее близкого из рассматриваемых к эталону нитрида углерода, составляет ~ 16 кДж. При уменьшении времени воздействия количества подводимой энергии недостаточно для переработки исходных компонентов. Тогда как, при увеличении энергии до ~ 35 кДж меламина полностью разлагается, при этом продукт синтеза согласно данным рентгеновской дифрактометрии характеризуется структурой наиболее близкой к графиту.

Известно, что материалы, полученные в плазме дугового разряда обычно характеризуются широким распределением частиц по размерам, а также высокой дефектностью кристаллической решетки в сравнении с другими методами синтеза с меньшим градиентом температур и скоростями реакций [136]. По данным рентгеноструктурного анализа, все образцы обладают относительно высокой степенью кристалличности, которая составляет не менее $75 \pm 3\%$.

С помощью формулы Шеррера (3.1), связывающей размеры малых частиц (кристаллитов) с шириной дифракционных максимумов, можно определить средний размер областей когерентного рассеяния, который в первом приближении может соответствовать среднему размеру частиц в случае, если речь идет о наночастицах.

$$D = (K \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos \theta), \quad (3.1)$$

где, D – средний размер кристаллов; K – постоянная Шеррера; λ – длина волны рентгеновского излучения; β – ширина рефлекса на полувывоте (в радианах); θ – угол дифракции.

Для всех образцов длина волны рентгеновского излучения была одинакова и составляла $\lambda = 1,54060$ нм, так как в используемом рентгеновском дифрактометре была установлена рентгеновская трубка с медным катодом. Коэффициент K зависит от формы частиц. Согласно результатам растровой электронной микроскопии, приведенным далее, значительный объем идентифицированных частиц относится к сферуллам, следовательно, $K = 0,9$ [137].

Разнообразные дефекты кристаллической решетки, в том числе примесные атомы, приводят к непостоянству расстояний между атомными плоскостями, что вызывает микродеформации [138]. Расчет микродеформаций производился по формуле (3.2). Плотность дислокаций была найдена по формуле (3.3). Полученные результаты анализа картин рентгеновской дифракции сведены в таблицу 3.2.

$$\delta = 1/D^2, \quad (3.2)$$

где, D – средний размер кристаллов.

$$\varepsilon = \beta / (4 \cdot \tan \theta), \quad (3.3)$$

где, β – ширина рефлекса на полувысоте (в радианах); θ – угол дифракции.

Таблица 3.2 – Полученные результаты анализа картин рентгеновской дифракции (главный максимум выделен жирным)

№	2 θ (град)	FWHM (град)	D (нм)	$\delta \cdot 10^{-3}$ (1/нм ²)	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$
Образец 1 (~ 2,0 с)					
1	13,07	0,33	24,23	1,70	12,81
2	17,64	0,39	20,97	2,27	11,17
3	21,57	0,33	25,88	1,49	7,55
4	21,99	0,33	25,53	1,53	7,53
5	25,61	0,29	30,07	1,10	5,62
6	26,29	0,53	16,67	3,59	9,92
7	26,99	0,43	20,67	2,33	7,83
8	28,75	0,33	27,30	1,34	5,64
9	29,73	0,33	27,03	1,36	5,56
10	38,27	0,35	28,69	1,21	4,43
11	44,56	0,46	24,01	1,73	4,94
12	54,44	0,60	22,72	1,93	5,09
Образец 2 (~ 4,5 с)					
1	21,63	2,00	4,27	54,76	45,66
2	22,77	2,07	4,16	57,71	44,84
3	25,70	1,26	6,99	20,46	24,11
4	27,41	1,24	7,17	19,44	22,32
5	42,49	1,35	7,96	15,78	15,18
6	43,96	0,83	13,26	5,68	8,99
7	53,26	2,10	6,31	25,11	18,31
8	64,34	0,64	28,65	1,21	4,44
Образец 3 (~ 7,0 с)					
1	23,58	1,34	6,44	24,03	28,09
2	25,89	0,90	9,79	10,41	17,10
3	27,23	0,82	10,85	8,48	14,81
4	42,37	0,78	13,78	5,26	8,78
5	44,01	0,66	16,73	3,57	7,12
6	64,36	0,51	35,73	0,78	3,56

Образец 4 (~ 9,5 с)					
1	25,91	0,86	10,17	9,66	16,46
2	42,52	0,88	12,19	6,72	9,91
3	43,96	0,83	13,22	5,71	9,02

Из таблицы 3.2 видно, что наибольший размер имеют частицы, полученные при наименьшем времени синтеза, их средний размер составляет $\sim 24,5 \pm 2,9$ нм. Тогда как наименьшим размером ($\sim 9,8 \pm 5,6$ нм) и большей степенью равномерности распределения средних размеров частиц обладает образец, полученный при обработке плазмой в течение $\sim 4,5$ с (~ 16 кДж). Это подтверждает, выбор оптимального времени для получения графитоподобного материала.

По данным растровой электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии выявлен ряд морфологических типов частиц, сформировавшихся в процессе воздействия плазмы дугового разряда постоянного тока на исходное сырье, содержащее графит и меламин. Частицы первого типа (рис. 3.5а) представляют собой сферулы размером $\sim 0,7$ мкм. Имеет место процесс агломерации частиц. Чем выше энергия, тем более выражен данный процесс. Размер отдельных агломератов составляет в среднем $\sim 7-10$ мкм. Частицы второго морфологического типа (рис. 3.5а) более плотные, размером $\sim 7-10$ мкм. Состоят преимущественно из углерода. Третий тип (рис. 3.5б) характеризуется слоистой структурой с числом слоев от 4 до 8 шт. При этом слои расположены друг над другом и имеют небольшое смещение относительно друг друга. Данный тип наблюдается только в образце (2) и содержит в составе азот. Четвертый тип (рис. 3.5б) – мелкие объекты с неразличимой на данном микроскопе морфологией, агломерированные в более крупные объекты размером $\sim 0,2-1,0$ мкм. Статистически частота появления в кадрах полученных микроэлектронных снимков этого морфологического типа примерно одинакова во всех образцах, в среднем колеблется в пределах ~ 30 %. Причиной разнообразия морфологических типов объектов продуктов синтеза может быть высокий градиент температурного поля дугового разряда и, как следствие, широкий диапазон реализуемых условий синтеза.

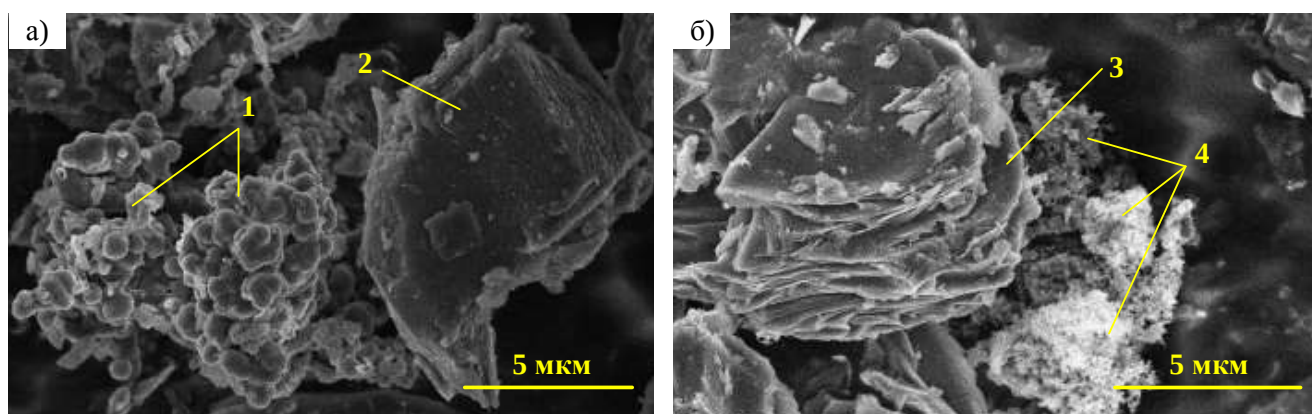


Рисунок 3.5 – РЭМ-снимки частиц разных морфологических типов

На рисунке 3.6 представлены результаты энергодисперсионного анализа объектов первого типа. Согласно данным ЭДС, частицы содержат атомы азота и углерода, характеризуются на данном снимке и серии других снимков сферической формой с размерами от 100 нм (единичные сферулы) до 2 мкм (агрегаты сферул). Широкий диапазон размеров частиц является нормальным для электродугового синтеза порошковых материалов [136].

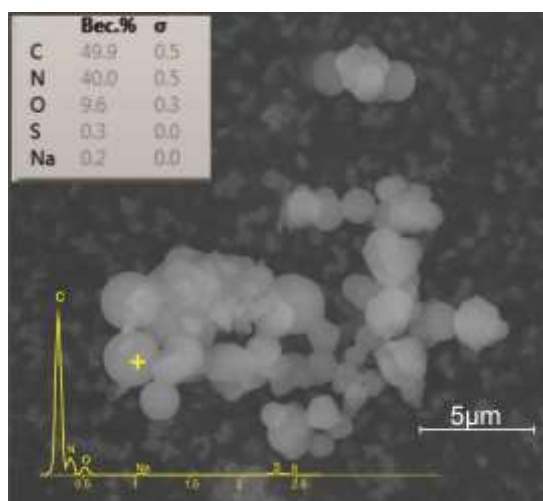


Рисунок 3.6 – Типичный снимок объектов первого морфологического типа с результатами энергодисперсионного анализа

По полученным данным энергодисперсионного анализа, образцы существенно различаются элементным составом. Во всех образцах идентифицируется углерод, азот и кислород. Несмотря на то, что результаты количественного анализа нельзя считать точными, тем не менее можно утверждать, что доля азота идентифицируется в двух образцах. Наличие атомов

азота со значительным содержанием (до ~ 65 -70 масс. %) в образце с наименьшим временем синтеза (~ 2 с) может быть связано с недостаточным количеством подводимой энергии для переработки исходного сырья, а именно меламина. В образце 2 ($t \sim 4,5$ с) содержание азота локально может варьироваться от 10 до 60 масс. %. В образцах, синтезированных при большем количестве подведенной энергии, азот идентифицируется на уровне шума и, с высокой долей вероятности, возможно, отсутствует. Вероятно, при большей энергии связи между углеродом и азотом разрушаются, и азот удаляется из продукта синтеза в газовой фазе. В этой связи в целях синтеза углерод-азотных материалов следует вести синтез при меньшем количестве подведенной энергии из рассматриваемых. Кроме того, каждый из полученных образцов характеризуется значительной неоднородностью химического состава. Различие в химическом составе в пределах одного образца может объясняться наличием высокого градиента температурного поля и, соответственно, различными условиями синтеза, как это отмечалось ранее в отношении морфологического состава.

По данным просвечивающей электронной микроскопии (рис. 3.7) продукт имеет квазидвумерную слоистую структуру, схожую с описанной в ряде работ морфологией графитоподобного нитрида углерода $g\text{-CN}_x$ [139,140]. На снимке можно увидеть наличие нескольких слоев материала одного над другим. Количество слоев в разных областях варьируется от 2 до 5 шт. На некоторых снимках можно увидеть загнутые перпендикулярно края CN-листов, толщина которых составляет приблизительно $\sim 0,45$ нм. Эти результаты соответствуют известным сведениям о строении двумерных графитоподобных материалов на основе нитридов углерода [141,142].

На картине электронной дифракции (рис. 3.7б) идентифицируются три явно выраженных размытых кольца с диаметрами $\sim 3,35 \text{ \AA}$, $\sim 2,60 \text{ \AA}$, $\sim 1,68 \text{ \AA}$, близких к эталонным для гексагональной (графитоподобной) фазы $g\text{-CN}_x$, а именно семействам плоскостей (002), (102) и (004) в пределах возможной погрешности.

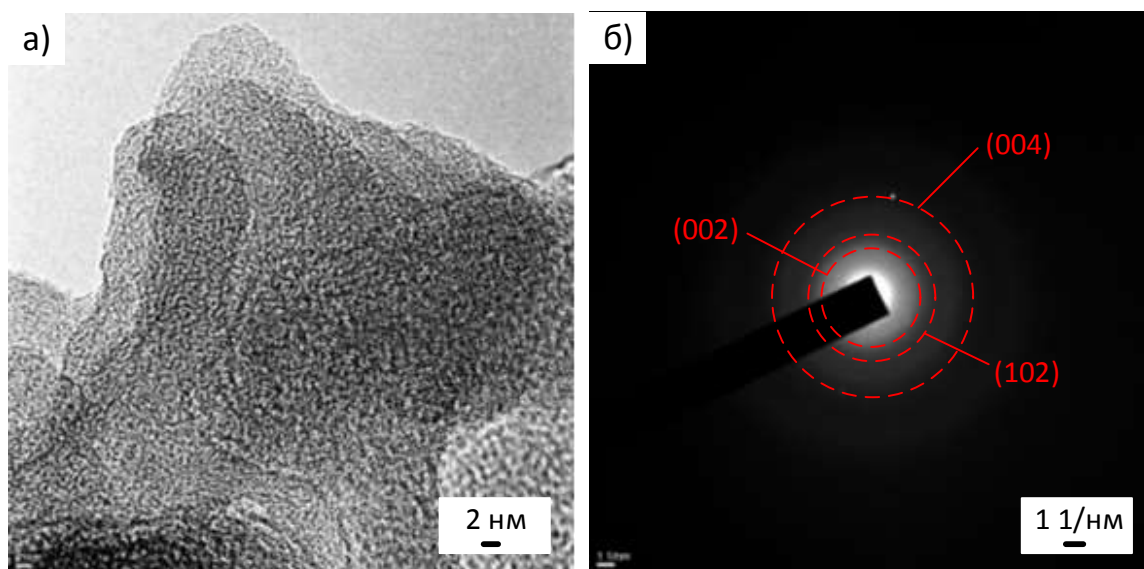


Рисунок 3.7 – ПЭМ-снимок (а) и картина электронной дифракции на выделенной области (б) для образца 2

Как видно на рисунке 3.8а, в некоторых областях наблюдается структура материала внешне схожая с известным типом объектов нанорожки (nanohorns), которые образуются при скручивании листов двумерного материала с образованием тубулярной структуры с различными диаметрами вдоль оси скручивания [98,143]. Снимок в режиме прямого разрешения (рис. 3.8б) подтверждает принадлежность данной структуры к структуре графитоподобного $g\text{-CN}_x$, так как определенная величина межплоскостного расстояния близка к типичной для данной фазы (3,504 Å).

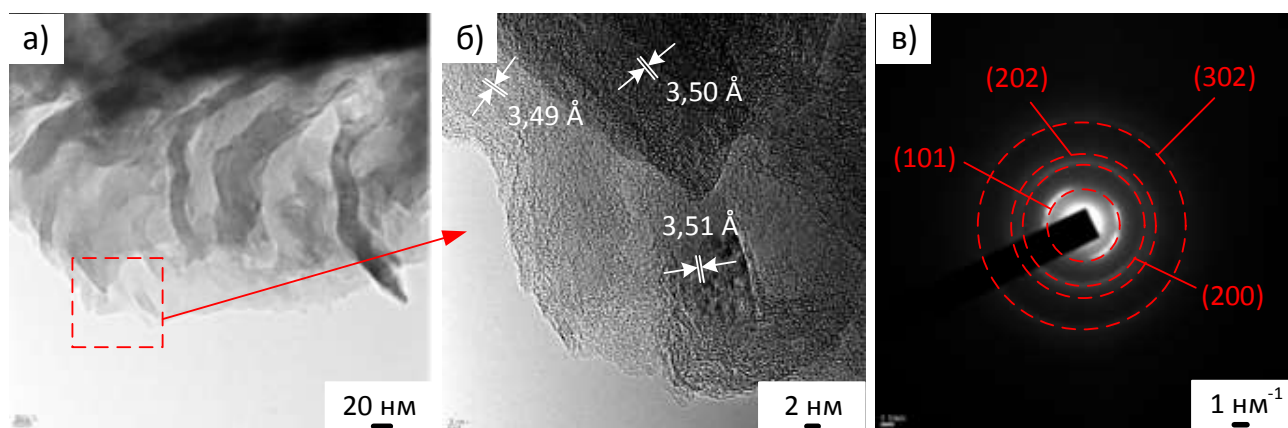


Рисунок 3.8 – ПЭМ-снимки (а,б) и картина электронной дифракции на выделенной области (в) образца 2

На картине электронной дифракции (рис. 3.8б) видны 4 размытых кольца, соответствующих семействам плоскостей (101), (200), (202) и (302) эталонной фазы $g\text{-CN}_x$ с межплоскостными расстояниями 3,52 Å, 2,08 Å, 1,71 Å, 1,21 Å.

Похожие результаты наблюдаются в работе [139], в которой материал на основе $g\text{-CN}_x$ получали методом термической полимеризации из мочевины и использовали в качестве подложки для внедрения частиц нитрида молибдена. Синтезированный таким способом материал также, как и в нашем случае, обладает квазидвумерной листовой структурой с ультратонкой морфологией. Причем, листы также имеют наложение (до 5 листов с общей толщиной ~ 2 нм). Согласно исследованиям [139], такой материал может быть использован в качестве катализатора в реакции выделения водорода из воды. В работе [140], в которой листы $g\text{-CN}_x$ были получены путем расслоения объемных исходных материалов, также наблюдается схожая с обсуждаемой в настоящей работе структура материала.

Результаты рентгеновской-фотоэлектронной спектроскопии образца 2 представлены на рисунке 3.9. Согласно обзорному РФЭ-спектру, в образце присутствуют линии характерные для углерода, азота и кислорода. Примесей других элементов в рамках чувствительности метода РФЭС на поверхности образца обнаружено не было. Элементный состав поверхности образца включает: углерод ($\sim 72,78$ ат. %), азот ($\sim 25,27$ ат. %) и кислород ($\sim 1,95$ ат. %).

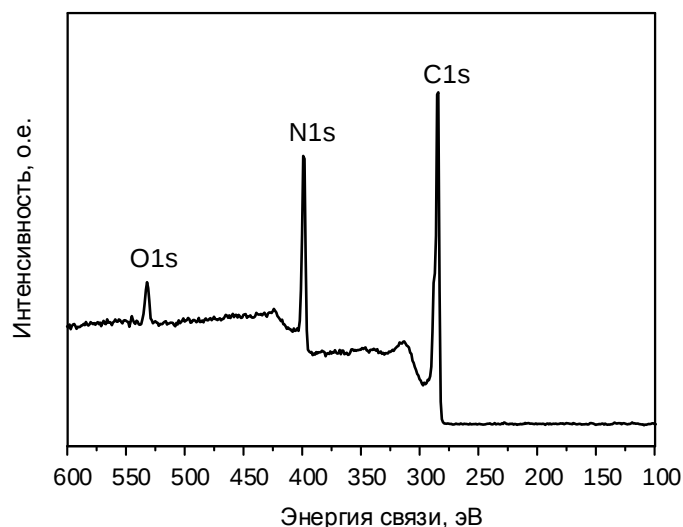


Рисунок 3.9 – Обзорный РФЭ-спектр образца 2

Таким образом, результаты РФЭС подтверждают наличие углерода и азота в синтезированном продукте, что свидетельствует об успешном синтезе углерод-азотного графитоподобного материала в плазме атмосферного дугового разряда постоянного тока.

3.3. Выводы по главе 3

1. Экспериментально показана возможность реализации синтеза углеродных нанотрубок с использованием модернизированного электродугового реактора в процессе горения дугового разряда постоянного тока в открытой воздушной среде, что согласуется с литературными сведениями. Эти данные позволяют в рамках дальнейших исследований полагать возможным реализацию синтеза и других материалов.

2. При этом определено, что синтезированные углеродные нанотрубки характеризуются наличием запечатанных внутри кристаллических объектов с большей плотностью, представляющих собой вольфрам или карбид вольфрама, что видно по снимкам просвечивающей электронной микроскопии и подтверждается электронограммами.

3. Установлено, что УНТ относятся к типу многостенных углеродных нанотрубок, поскольку имеют порядка нескольких десятков (до ~ 50 шт.) стенок, при этом толщина стенки достигает ~ 30 нм, длина УНТ составляет в среднем $\sim 1,5$ мкм, диаметр – 70-100 нм.

4. Экспериментально установлено что, при воздействии атмосферной электродуговой плазмы на исходную смесь, содержащую углерод и меламин (массовое соотношение 2:1), при силе тока на рабочем интервале $140 \text{ А} \pm 5 \%$, и напряжении – $30 \text{ В} \pm 5 \%$, количество подведенной энергии при увеличении времени синтеза от $\sim 2,0$ до $\sim 9,5$ с возрастает с ~ 9 до ~ 35 кДж, что влияет на фазовый и химический состав продукта синтеза.

5. Определено, что количество энергии, необходимое для синтеза графитоподобного материала безвакуумным электродуговым методом, наиболее

близкого к структуре нитрида углерода (из рассматриваемых эталонов), составляет ~ 16 кДж.

6. Установлено, что морфология синтезированного в плазме дугового разряда постоянного тока материала близкого к структуре графитоподобного $g-CN_x$, может быть охарактеризована как квазидвумерная, которая вероятно может обеспечивать улучшенные свойства будущего материала при использовании в качестве матрицы/носителя частиц катализатора на основе карбида молибдена для получения водорода из воды методом электролиза.

Глава 4. Исследование физико-химических процессов плазменного синтеза в системе с молибденом, углеродом и азотом в условиях косвенного подвода энергии дуги к исходному сырью

Как было отмечено ранее, физико-химические свойства углерод-азотных структур позволяют использовать их как непосредственно в качестве катализаторов для получения водорода из воды методом электролиза, так и в качестве компонента (носителя) катализатора, в частности, на основе карбидов молибдена [44,57].

В данной главе представлены результаты экспериментальных исследований по определению характеристик процесса и их пороговых значений, влияющих на фазовый, химический состав продуктов синтеза и морфологические особенности частиц, получаемых в системе с углеродом, азотом, молибденом безвакуумным электродуговым методом в атмосферной плазме. Для этого было проведено несколько серий экспериментов для установления оптимальных параметров синтеза, обеспечивающих максимальный выход карбида молибдена и наилучшие каталитические свойства.

В проведенных ранее исследованиях [103,104] было показано, что сила тока источника питания и длительность синтеза могут влиять на фазовый состав продукта. Кроме того, в соответствии с диаграммой состояния углерод-молибден [111], в зависимости от температуры в зоне синтеза могут образовываться различные кристаллические фазы карбида молибдена. В этой связи в проведенных сериях экспериментов изменяли плотность потока энергии за счет регулирования силы тока разрядного контура, а также количество подведенной энергии путем изменения продолжительности горения дугового разряда. При этом использовались две схемы разрядного контура: 1) «вертикальная» схема – с протеканием тока разрядного контура через исходную смесь (т.е. с расположением исходного сырья непосредственно в зоне инициирования и горения дугового разряда) [144]; 2) «горизонтальная» схема – с разделением в полости тигля области расположения исходного сырья и зоны горения дугового

разряда (т.е. с организацией горения дугового разряда на некотором регулируемом расстоянии от исходного сырья) [145]. Кроме того, в сериях экспериментов велся поиск составов исходных смесей и их количества для обеспечения требуемого фазового состава и, потенциально, желаемых характеристик получаемого материала, в частности, электрокаталитической активности.

«Вертикальная» схема разрядного контура обеспечивает максимальную плотность потока энергии и температуру плазменной обработки исходного сырья. При этом основная масса эродированного углерода попадает в продукт синтеза. Использование «горизонтальной» схемы разрядного контура обеспечивает косвенный нагрев исходной смеси, позволяет регулировать тепловой режим обработки исходной смеси, а также уменьшить неконтролируемое загрязнение продукта графитом в следствие процесса эрозии анода.

4.1. Исследование влияния силы тока разрядного контура на процесс синтеза и его продукта

Экспериментальные исследования по выявлению зависимости фазового состава получаемого материала от силы тока источника питания были проведены на плазмохимическом электродуговом реакторе [145], в котором в качестве электродов использовались графитовые стержни круглого сечения, расположенные горизонтально соосно внутри графитового тигля, являющегося реакционной камерой. Смесь исходных компонентов состояла из порошков графита (чешуйчатый графит с преимущественной ориентацией), меламина и молибдена, которые предварительно смешивали в шаровой мельнице в течение 30 мин в массовом соотношении $C:C_3H_6N_6:Mo = 2:1:1$ и затем помещали на дно графитового тигля в количестве 0,5 г. Диапазон изменения силы тока источника питания составил 80-200 А с шагом 40 А. При этом время синтеза во всех экспериментах составило $10,0 \pm 0,5$ с, расстояние от зоны привязки дуги до исходной смеси было равно ~ 10 мм. В таблице 4.1 представлены основные энергетические параметры проведенной серии экспериментов.

Таблица 4.1 – Основные энергетические параметры серии экспериментов

Параметр/Образец	(1)	(2)	(3)	(4)
I , А	80	120	160	200
$P_{\text{ср}}$, кВт	2,2	3,1	5,2	5,7
W , кДж	22,1	31,2	52,1	57,0

На рисунке 4.1 приведены типичные рентгеновские дифрактограммы продукта синтеза. Согласно качественному РФА в синтезированных образцах идентифицируется присутствие карбида молибдена в двух кристаллических модификациях – гексагональной $\text{Mo}_{1,2}\text{C}_{0,8}$ (ICDD № 04-006-2272) и орторомбической $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ (ICDD № 04-016-3695). По данным количественного анализа согласно оценке относительных интенсивностей главных максимумов фаз, с увеличением силы тока от 80 до 200 А доля карбида молибдена возрастает: от ~ 1,5 % до ~ 13,4 % для $\text{Mo}_{1,2}\text{C}_{0,8}$ и от ~ 1,5 % до ~ 5,7 % для $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$. При этом, доля исходного молибдена (ICDD № 01-077-8340), главный максимум которого расположен на $2\theta \sim 40,05^\circ$ (рис. 4.1б), уменьшается с 18,8 % до 4,1 %, т.е. практически весь исходный молибден перерабатывается с образованием карбидов молибдена.

Главный максимум на дифрактограммах (рис. 4.1а), расположенный на $2\theta \sim 26,6^\circ$, принадлежит графитоподобной структуре (ICDD № 04-015-2407) и соответствует семейству плоскостей (002). Его высокую интенсивность относительно других максимумов можно связать с высокой степенью преимущественной ориентации исходного чешуйчатого графита. Также в образцах (3) и (4) можно заметить рефлекс, расположенный слева от главного максимума на $2\theta \sim 26,03^\circ$ и принадлежащий электроэрозионному графиту. Чем выше сила тока источника питания, тем интенсивнее процесс электрической эрозии анода и, соответственно, более выражен максимум на $2\theta \sim 26,03^\circ$. При проведении количественного рентгенофазового анализа использование чешуйчатого графита в исходной смеси завышает расчетную долю графита, тем не менее можно отметить, что наблюдается тенденция к снижению доли

исходного молибдена и увеличению доли карбидов молибдена в продукте с ростом силы тока разрядного контура.

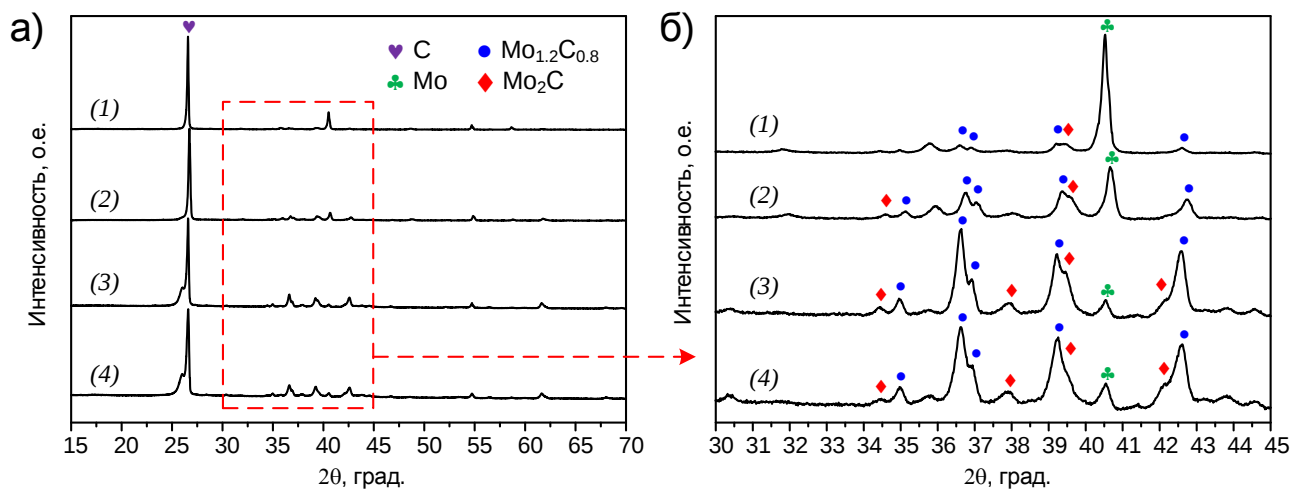


Рисунок 4.1 – Рентгеновские дифрактограммы продуктов синтеза, полученных при $I \sim 80$ А (1), ~ 120 А (2), ~ 160 А (3), ~ 200 А (4)

Данные растровой электронной микроскопии для образца, полученного при $I \sim 200$ А, приведены на рисунке 4.2.

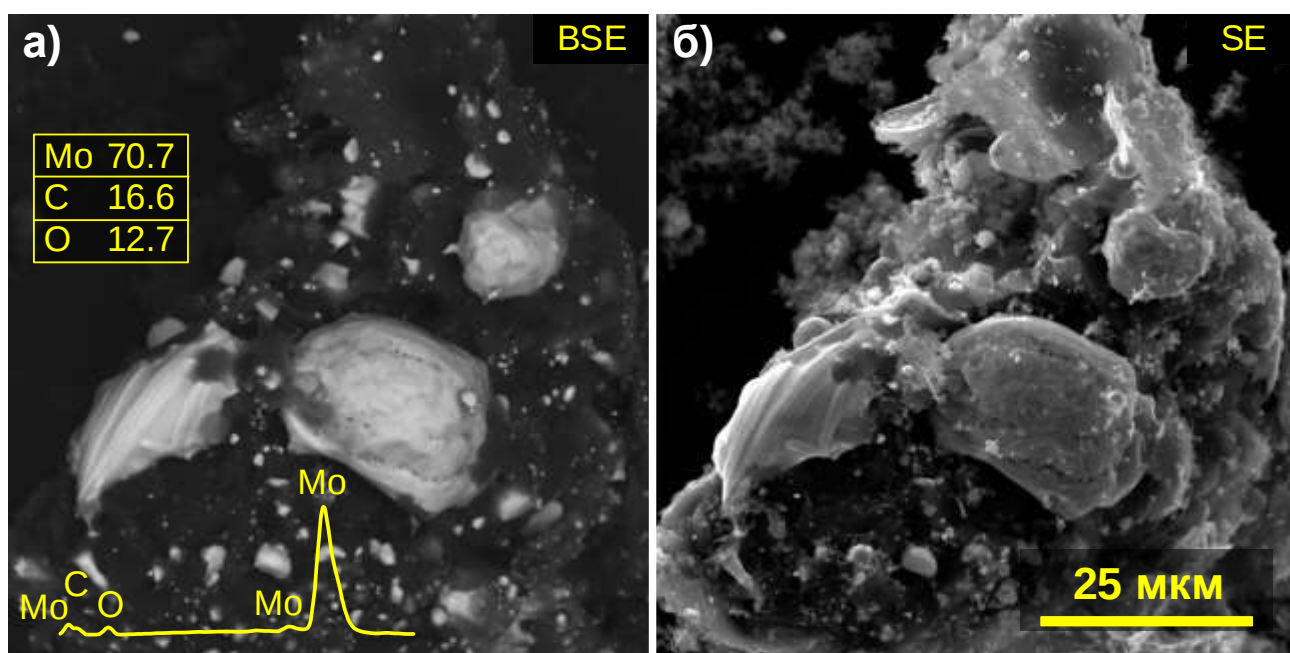


Рисунок 4.2 – Снимки растровой электронной микроскопии в режиме обратно рассеянных (а) и вторичных (б) электронах

Частицы карбида молибдена имеют плотное строение, на рисунке 4.2 показаны светло-серым цветом. Частицы, с высоким содержанием углерода,

имеют темно-серый цвет. Усредненный спектр показан на рисунке 4.2а. Основными элементами являются молибден (до ~ 70 масс.%), углерод (до ~ 17 масс.%) и кислород (до ~ 13 масс.%).

На рисунке 4.3 представлены обзорные светлопольные ПЭМ-снимки (а,б) и картина дифракции с выделенной области (б). На рисунке 4.3 представлены обзорные светлопольные ПЭМ-снимки (а,б) и картина дифракции с выделенной области (б).

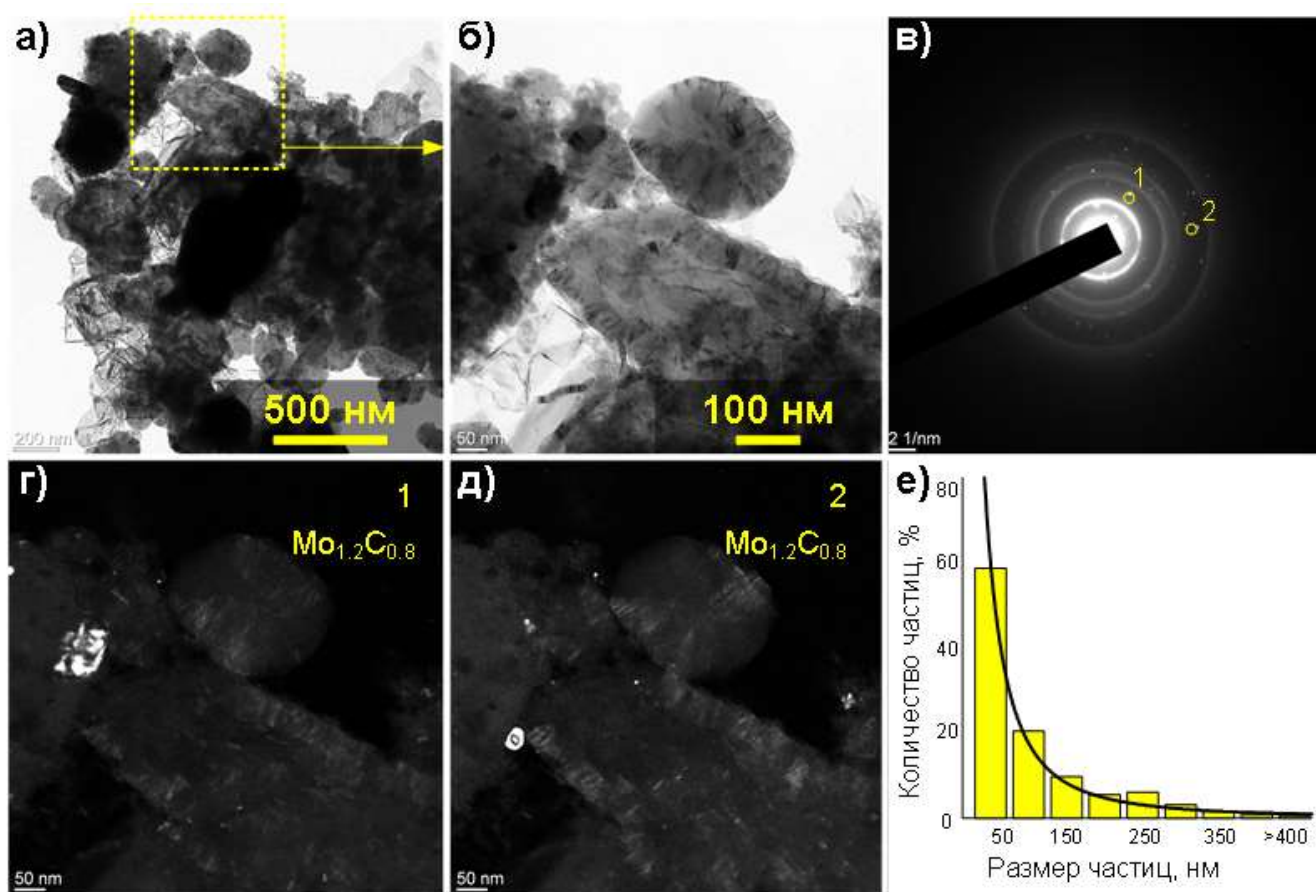


Рисунок 4.3 – Светлопольные (а,б) и темнопольные (г,д) ПЭМ-снимки, картина дифракции на выделенной области (в) и распределение частиц по размерам (е)

По картине дифракции на выделенной области (рис. 4.3в) были определены межплоскостные расстояния присутствующих в выделенной фракции фаз. При этом 4 размытых кольца, соответствующие межплоскостным расстояниям $d \sim 3,52 \text{ \AA}$, $2,04 \text{ \AA}$, $1,55 \text{ \AA}$, $1,34 \text{ \AA}$ в пределах погрешности соотносятся с эталонными для углеродной графитоподобной фазы. Увеличенное значение ($3,52 \text{ \AA}$) относительно эталонного ($3,39 \text{ \AA}$) для данной фазы может объясняться увеличением кристаллической решетки за счет допирования атомами азота [111]. Также на картине электронной дифракции идентифицируются

рефлексы с межплоскостными расстояниями $\sim 2,93$ Å, $1,26$ Å, $1,11$ Å и $1,08$ Å, которые принадлежат фазе β - Mo_2C . В то же время фазе $\text{Mo}_{1.2}\text{C}_{0.8}$ соответствуют отдельные рефлексы с межплоскостными расстояниями $\sim 2,62$ Å, $2,48$ Å, $1,78$ Å, $1,48$ Å, $1,41$ Å и $1,16$ Å. Распределение частиц по размерам (рис. 4.3е) носит экспоненциальный характер, преобладают частицы размером до ~ 50 нм. Из рисунка 4.4 видно, что отдельные частицы имеют округлую форму, при этом находятся в оболочке и, следовательно, имеют структуру типа «ядро-оболочка». Для электродуговых методов получение подобных частиц закономерно и показано ранее в других работах, например, в работах [146,147]. При этом более темные частицы на снимке представляют собой частицы молибдена в углеродной оболочке, а менее темные – частицы карбида молибдена в углеродной оболочке. Измеренные межплоскостные расстояния по ПЭМ-снимку высокого разрешения (рис. 4.4в), равные $2,28$ Å и $2,60$ Å, соотносятся с эталонными d_{103} и $d_{100/101}$ для гексагональной фазы карбида молибдена $\text{Mo}_{1.2}\text{C}_{0.8}$. Межплоскостное расстояние, идентифицированное в оболочке частиц, а именно $\sim 3,6$ Å, принадлежит к графитоподобной углеродной или углерод-азотной структуре.

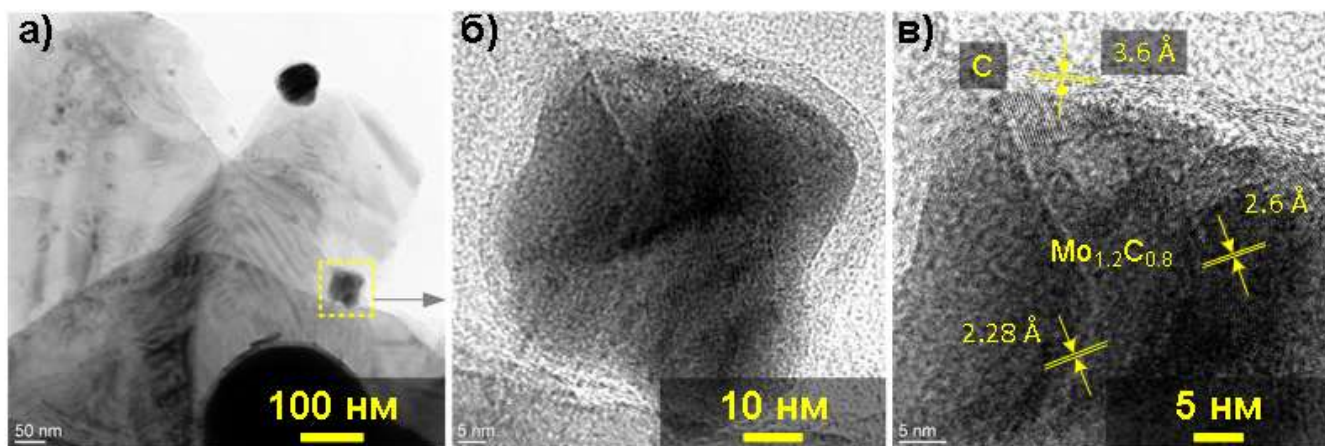


Рисунок 4.4 – ПЭМ-снимки отдельных частиц карбида молибдена

Соответственно, представленные данные свидетельствуют о возможности получения продукта синтеза, в котором практически отсутствует фаза исходного молибдена, что характерно в рассматриваемой серии экспериментов для образцов, синтезированных при наибольшем количестве подведенной энергии за счет максимальной силы тока разрядного контура.

4.2. Исследование влияния удаленности исходной смеси от зоны горения дугового разряда на продукт синтеза

Для исследования влияния теплового воздействия плазмы на исходное сырье была проведена серия экспериментов с изменением расстояния от зоны закладки исходной смеси до зоны горения дугового разряда ($H = 10$ мм, 15 мм, 20 мм). Исследования проводились аналогично описанной ранее методике. Время воздействия электродуговой плазмы составило ~ 10 с. Источник питания постоянного тока был настроен на 200 А. Исходная смесь включала порошки молибдена, углерода и меламин в массовом соотношении $\text{Mo}:\text{C}:\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6 = 2:1:1$ (доля молибдена по сравнению с предыдущей серией экспериментов увеличена с целью повышения доли карбида молибдена в продуктах синтеза). В качестве источника углерода был использован рентгеноаморфный порошок марки «Сибунит» (с удельной поверхностью до $\sim 345 \text{ м}^2/\text{г}$). Повышение доли молибдена в исходном сырье и использование в его составе рентгеноаморфного углерода, т.е. материала без преимущественной ориентации, должно одновременно и повысить содержание карбидов в продуктах, и увеличить точность количественного рентгенофазового анализа. На рисунке 4.5 показана фотограмма процесса синтеза. В видимом диапазоне можно наблюдать свечение плазмы, вырывающейся из горловины графитового тигля, также можно заметить процесс нагрева графитовых электродов и тигля. Максимальная температура внешней стенки графитового стакана в данной серии составила $\sim 880^\circ\text{C}$.

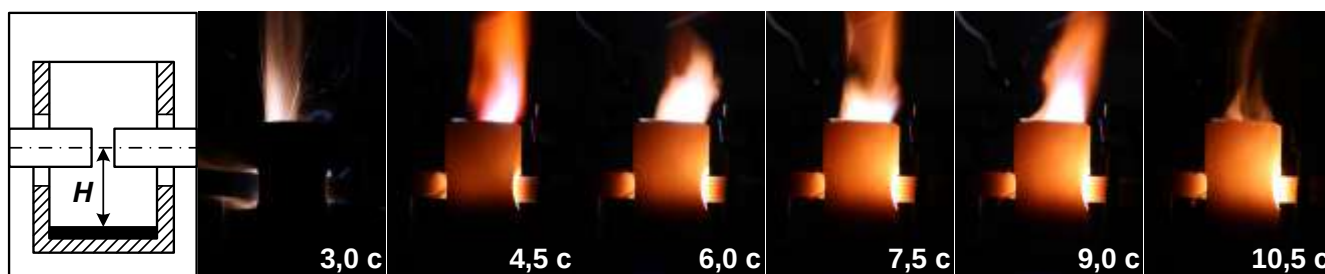


Рисунок 4.5 – Фотограмма процесса синтеза, реализованного по схеме с косвенным нагревом исходного сырья дуговым разрядом постоянного тока

Характер полученных осциллограмм тока и напряжения типичен и

совпадает с приведенными ранее. Величина выделившейся в процессе синтеза энергии составила 60 ± 5 кДж при средней мощности $\sim 6,5$ кВт. Как отмечалось ранее, согласно литературным данным [108-110], температура плазмы в зоне дуги может достигать до $10\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$, при этом по мере удаления она существенно снижается (до $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ на расстоянии $H = 20$ мм). Таким образом, в соответствии с известной диаграммой состояний Mo-C [111] создаваемые условия синтеза позволяют реализовать фазовые переходы для получения катализатора на основе карбида молибдена путем нагрева исходного сырья плазмой дугового разряда постоянного тока.

На рисунке 4.6 показаны типичные картины рентгеновской дифракции продуктов синтеза. В образцах также, как и в предыдущей серии экспериментов, наблюдаются следующие фазы: графит, кубический молибден, карбиды молибдена – орторомбическая и гексагональная модификации. Изменение соотношения исходных реагентов, а именно – увеличение доли исходного молибдена, позволило уменьшить долю графита в продукте, что видно по соотношению дифракционных максимумов на дифрактограммах. При этом наибольшая интенсивность главного максимума фазы графита на $2\theta \sim 26,4^{\circ}$ наблюдается при наименьшем расстоянии $H = 10$ мм, что скорее всего связано с интенсификацией процесса массообмена между анодом и другими элементами разрядного контура, в данном случае, с графитовым стаканом при уменьшении расстояния между ними.

Как было отмечено ранее, в процессе электродугового синтеза на воздухе в полости графитового стакана образуется самоэкранирующаяся среда, состоящая преимущественно из монооксида и диоксида углерода, которая позволяет ограничить реакционный объем и предотвратить окислительные процессы. Однако, на картине дифракции для образца, полученного при $H = 10$ мм, можно заметить малоинтенсивные дифракционные максимумы на $2\theta \sim 22,54^{\circ}$, $24,02^{\circ}$ и $27,75^{\circ}$, соответствующие фазе оксида молибдена Mo_4O_{11} (ICDD № 04-012-4450). Вероятно, это может быть связано с попаданием кислорода воздуха в зону синтеза из отверстий в боковых стенках графитового стакана. Тем не менее, при

дальнейшем увеличении расстояния от зоны расположения исходной смеси до зоны горения дуги оксидов не обнаружено. Полученные данные позволяют сделать вывод о достижении эффекта самоэкранирования реакционного объема от окисления кислородом воздуха при определенной геометрии электродной системы в рассматриваемой серии, а именно расстоянии $H > 10$ мм.

При увеличении расстояния H от 10 до 20 мм увеличивается доля исходного молибдена, поскольку теплового воздействия плазменной дуги недостаточно для обеспечения фазовых переходов во всем объеме исходного сырья. Наибольшее содержание орторомбической и гексагональной фаз карбида молибдена, согласно картинам дифракции, наблюдается в образце, полученном при $H = 15$ мм.

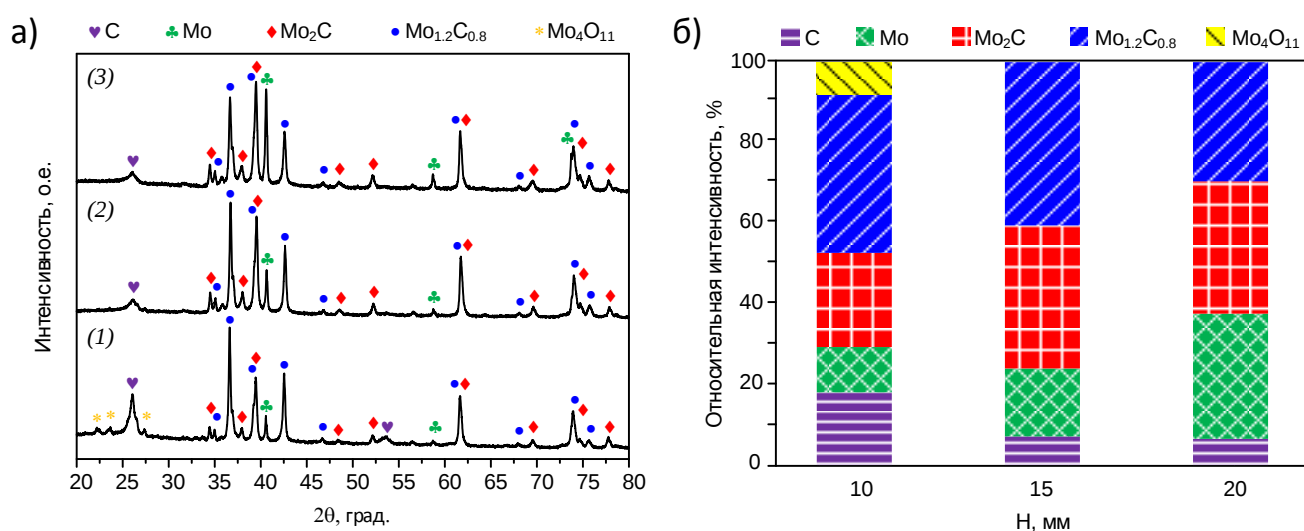


Рисунок 4.6 – Рентгеновские дифрактограммы продуктов синтеза, полученных при $H = 10$ мм (1), 15 мм (2), 20 мм (3)

Снимки растровой электронной микроскопии, для образцов, полученных при $H = 10$ мм (а-в) и для образцов с большим расстоянием H (г-е), изображены на рисунке 4.7. Снимки в режиме фазового контраста позволили идентифицировать новообразованные частицы карбида молибдена с размером до ~ 10 мкм, составляющие значительную часть выделенной микроразмерной фракции. При этом более крупные частицы размером ~ 25 - 30 мкм принадлежат фазе графита. По данным энергодисперсионного анализа, в образце, полученном при $H = 10$ мм, в среднем содержится 47,3 масс.% молибдена, 51,2 масс.% углерода, 1,6 масс.% кислорода. Полученные результаты согласуются с данными рентгеновской

дифракции. В других образцах основными элементами также являются молибден (49,7 масс.%) и углерод (50,3 масс.%). Кислород в пределах чувствительности энергодисперсионного анализатора в количествах, превышающих погрешности, не обнаружен. При этом методом ЭДС не удалось зафиксировать присутствие азота в образцах, что может быть свидетельством полного разложения исходного меламина с выделением водорода и азота в виде газов. Такой результат весьма вероятен так как в рассматриваемой системе реакции карбидообразования более энергетически выгодны, чем реакции нитридообразования. При этом для достоверной оценки требуется применение более точных аналитических методик, например, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (результаты которой для ряда образцов представлены далее). Также следует отметить, что согласно результатам элементного CHNS микроанализа, идентифицируется присутствие азота (до ~1 масс.%) в синтезированных образцах.

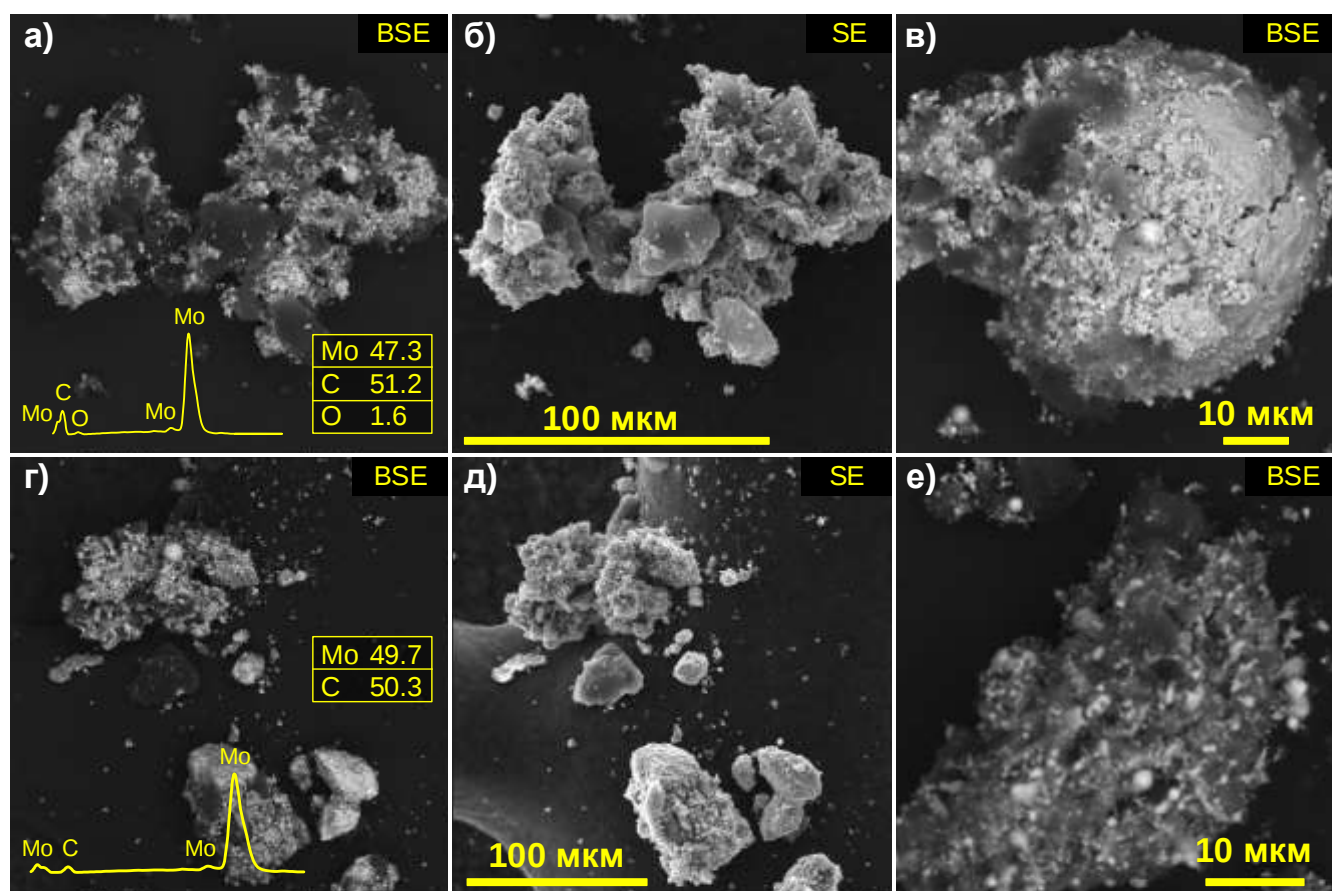


Рисунок 4.7 – Снимки растровой электронной микроскопии в режиме обратно рассеянных (а,в,г,е) и вторичных (б,д) электронах

В рассматриваемой серии экспериментов удалось существенно повысить концентрацию карбидов молибдена в продуктах синтеза. При этом, по данным рентгеновской дифрактометрии, значительная часть исходного молибдена не перерабатывается в карбиды молибдена. В этой связи следующая серия экспериментов проводилась для определения необходимого количества энергии, требуемого для минимизации содержания исходного молибдена в продуктах синтеза.

4.3. Исследование зависимости фазового состава от длительности воздействия электродуговой плазмы

С помощью изменения длительности воздействия электродуговой плазмы можно варьировать количество подведенной к системе энергии. В данной серии экспериментов изменяли время теплового воздействия: 5, 10, 20 с. При этом сила тока источника питания (200 А) и расстояние от зоны плазменной привязки до исходной смеси (15 мм) были фиксированы в каждом эксперименте и выбраны на основании проведенных ранее исследований. Исходная смесь включала молибден, углерод и меламин в массовом соотношении 2:1:1, соответственно.

В таблице 4.2 приведены значения температуры внешней стенки графитового стакана, расчетные данные мощности и энергии, подведенной к системе.

Таблица 4.2 – Детали серии экспериментов с изменением длительности воздействия электродуговой плазмы

Параметр	(1)	(2)	(3)
t , с	5	10	20
T , °C	649	889	1096
$P_{\text{ср}}$, кВт	5,1	6,5	4,02
W , кДж	25,5	65,2	80,4

Как и ожидалось, с увеличением времени теплового воздействия от 5 до 20 с повышается количество подведенной энергии с 25,5 до 80,4 кДж, как следствие,

увеличивается температура катода, в частности максимальная температура внешней стенки графитового стакана увеличивается с 649 до 1096 °С.

Качественный анализ результатов рентгеновской дифракции (рис. 4.8а) показывает наличие описанных ранее фаз карбида молибдена – Mo_2C и $\text{Mo}_{1.2}\text{C}_{0.8}$, графитоподобной фазы и кубического молибдена. Анализ фазового состава синтезированных образцов выполнен на основе соотношений относительных интенсивностей главных максимумов каждой из фаз (рис. 4.8б). Как видно, с увеличением времени воздействия плазмы уменьшается доля исходного молибдена, что скорее всего связано с увеличением подведенной энергии и, соответственно, температуры в зоне синтеза. В результате, созданные условия достаточны для фазового перехода молибдена в карбиды молибдена. Причем, при $t \sim 10$ с доля орторомбической фазы Mo_2C и доля гексагональной фазы $\text{Mo}_{1.2}\text{C}_{0.8}$ составляют примерно равное соотношение. Стоит отметить, что при дальнейшем увеличении времени воздействия электродуговой плазмы доля (интенсивности максимумов) фазы Mo_2C возрастает, тогда как доля фазы $\text{Mo}_{1.2}\text{C}_{0.8}$ практически не меняется. Из рисунка 4.8б также можно заметить небольшой рост доли (интенсивности главного максимума) графита в продукте, который объясняется эффектом электрической эрозии графитового анода в процессе синтеза.

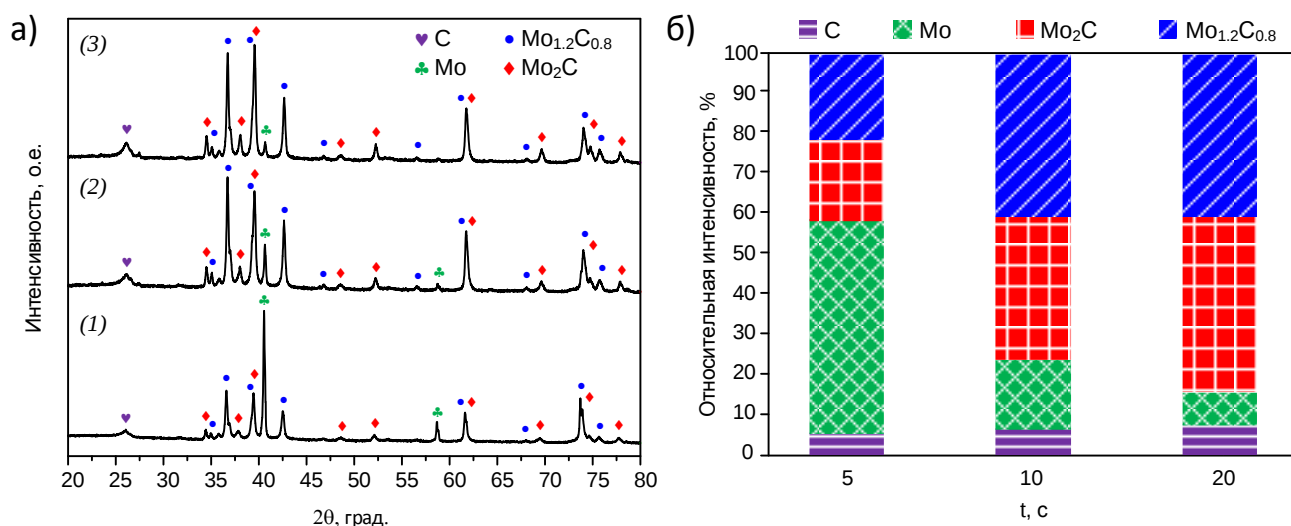


Рисунок 4.8 – Рентгеновские дифрактограммы продуктов синтеза, полученных при времени воздействия $t \sim 5$ с (1), 10 с (2), 20 с (3)

По снимкам растровой электронной микроскопии (рис. 4.9) можно выделить

несколько типов микроразмерных объектов в составе продуктов. К первому типу можно отнести скопления агломерированных частиц. Размеры таких скоплений составляют в среднем от 10 до 30 мкм, тогда как размеры отдельных частиц до 3-5 мкм. Согласно энергодисперсионному анализу в составе содержатся следующие элементы: Mo (~ 59,0 масс.%), C (~ 35,8 масс.%), O (~ 3,7 масс.%). Второй тип представляют частицы сферической формы размером от 15 до 50 мкм, некоторые из которых могут характеризоваться трещинами и изломами. По яркости можно заметить, что внутри частицы имеют темно-серый цвет на снимке (рис. 4.9б), а снаружи светло-серый. Следовательно, их можно отнести к типу «ядро-оболочка», в которой карбид молибдена вероятно покрыт углеродным слоем. По элементному составу такие морфологические объекты, в основном, состоят из молибдена (~ 69,6 масс.%) и углерода (~ 23,4 масс.%). К третьему типу относятся крупные частицы с размером ~ 60 мкм, имеющие скошенные грани. Четвертый тип – это частицы, характеризующиеся продольными размерами ~ 45-50 мкм и поперечными размерами ~ 20-25 мкм, округлой формой и гладкой поверхностью, на которой находятся более мелкие частицы (размером менее 5 мкм). В их составе также основными элементами являются молибден (~ 60 масс.%) и углерод (~ 32 масс.%), однако, в сравнении с другими частицами в них содержится повышенное количество кислорода (до 8 масс.%). Ранее было проведено исследование [148], в котором было показано, что доля кислорода в составе кристаллических объектов продуктов синтеза выше при сборе порошка в зоне близкой к горловине тигля; т.е. доля кислорода наименьшая в продуктах, собранных со дна тигля и близи него, в полости графитового стакана. Причем, объекты с наибольшим содержанием кислорода характеризуются близкой к сферической морфологии [104]. Таким образом, можно предположить, что объекты 4 с высоким содержанием кислорода сформировались в верхней части полости катода, ближе к его горловине, в то время как объекты 1-3 с низким содержанием кислорода сформировались на дне тигля.

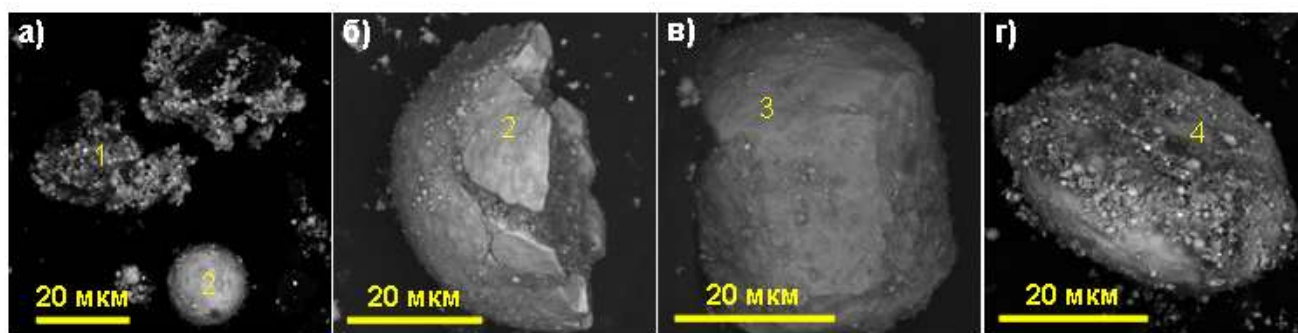


Рисунок 4.9 – РЭМ-снимки микроразмерных типов объектов в продукте

По результатам просвечивающей растровой электронной микроскопии, представленным на рисунке 4.10, видно, что наноразмерная фракция в образцах представлена частицами карбида молибдена и молибдена в углеродной графитоподобной оболочке, допированной атомами азота. При этом частицы имеют округлую форму с размером от ~ 25 до 260 нм, тогда как их оболочка составляет порядка 30% от размера частицы. Элементный анализ показал наличие в составе атомов углерода ($\sim 51,1$ масс.%), молибдена ($\sim 42,7$ масс.%), азота ($\sim 2,9$ масс.%) и адсорбированного кислорода ($\sim 2,2$ масс.%).

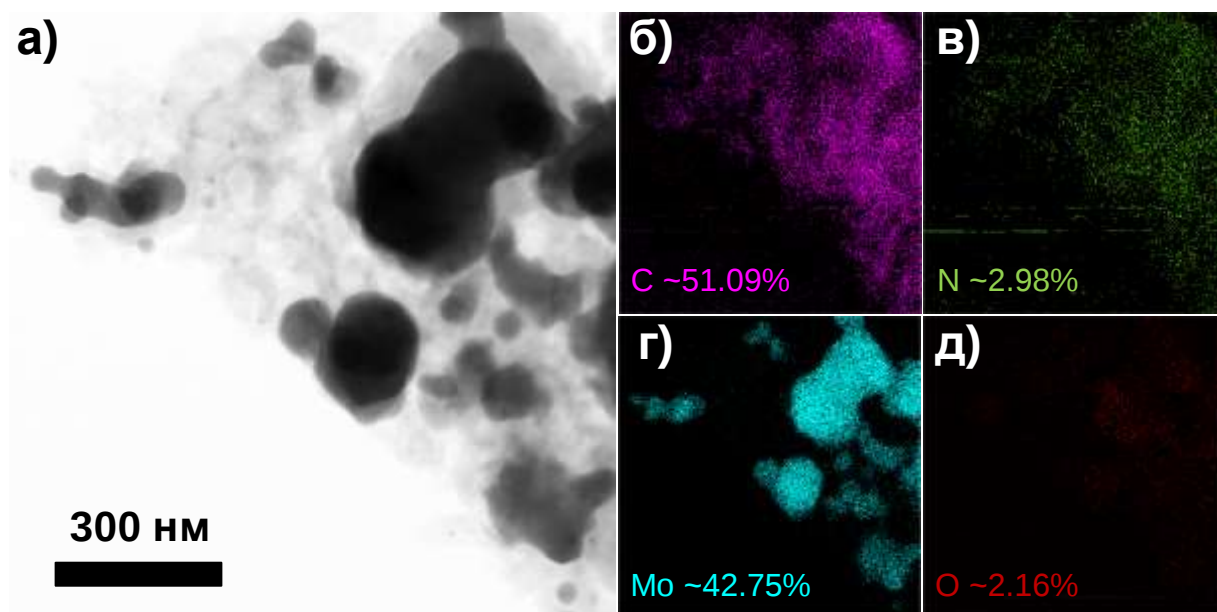


Рисунок 4.10 – Снимок просвечивающей растровой электронной микроскопии скопления объектов (а) и карты распределения основных химических элементов (б-д)

Обзорный ПЭМ-снимок (рис. 4.11а) показывает, что наноразмерная

фракция синтезированных образцов характеризуется присутствием низкоплотной матрицы (вероятно углеродной), в которой запечатаны более тяжелые частицы карбида молибдена. По снимкам электронной дифракции на выделенной области (рис. 4.11б) определено (в совокупности с результатами рентгенофазового анализа), что матрица принадлежит к углеродной графитоподобной фазе, поскольку определенные межплоскостные расстояния в пределах погрешности соответствуют эталонным ($d_{002} \sim 3,61 \text{ \AA}$; $d_{100} \sim 2,19 \text{ \AA}$; $d_{004} \sim 1,58 \text{ \AA}$). Также можно заметить, что структура углеродной матрицы напоминает структуру графеновых листов (рис. 4.11г,д) [140]. На рисунке 4.11е показана отдельная частица, имеющая структуру «ядро-оболочка», характеризующаяся признаками огранки. При этом ядро имеет размеры до $\sim 70 \text{ нм}$ и скорее всего является карбидом молибдена. Углеродная оболочка характеризуется толщиной до $\sim 16 \text{ нм}$ с количеством слоев до ~ 45 шт. ($d_{002} \sim 3,6 \text{ \AA}$). Описанные результаты согласуются с полученными ранее данными.

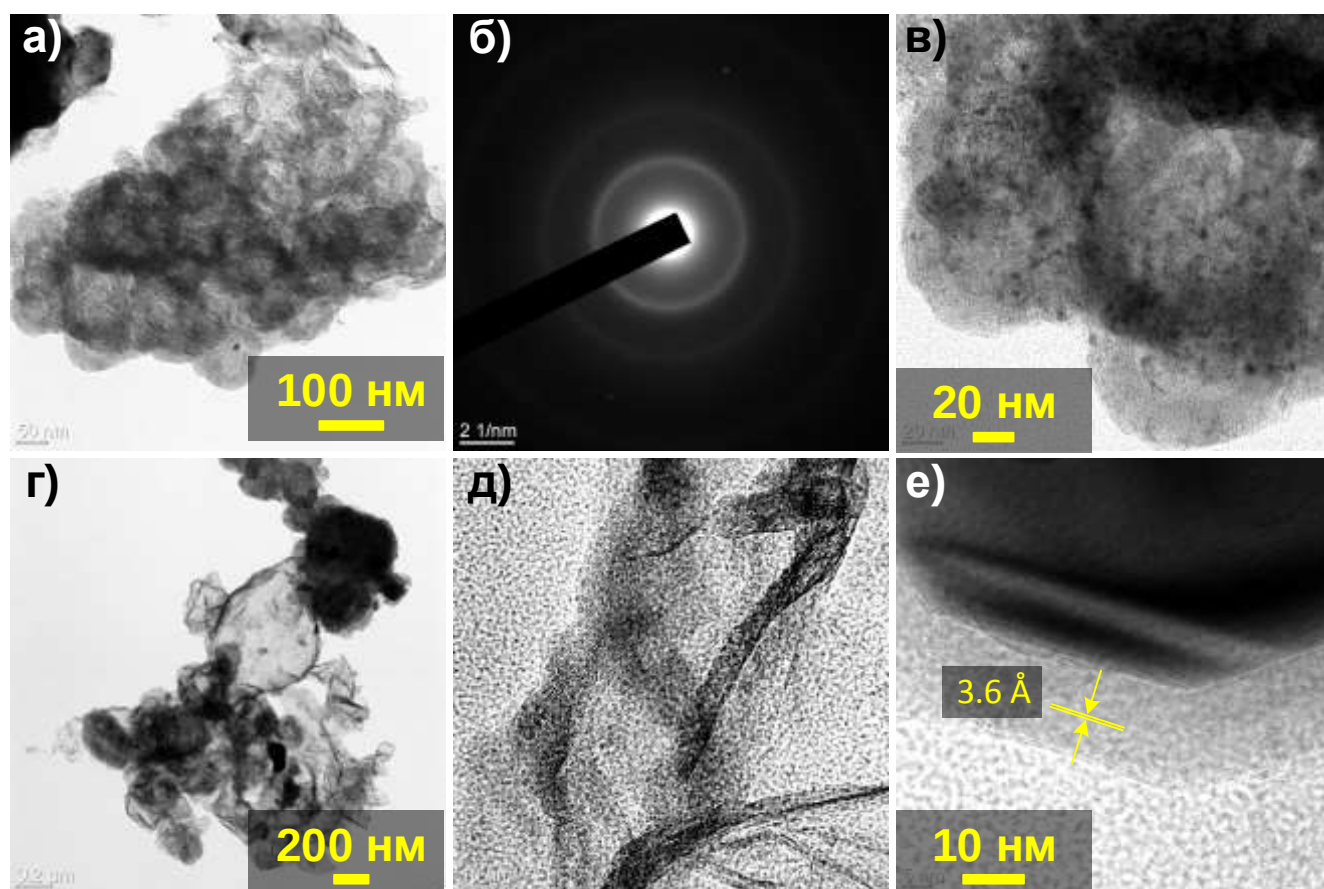


Рисунок 4.11 – Типичные ПЭМ-снимки наноразмерной фракции полученных образцов (а, в-е) и картина дифракции на выделенной области (б)

Таким образом, из полученных результатов определено, что изменением времени дугового воздействия на исходную смесь можно влиять на фазовый состав продукта, в частности, можно минимизировать содержание исходного молибдена. При этом в составе продуктов синтеза можно идентифицировать агломераты и скопления объектов, в которых присутствуют частицы карбидов молибдена. Также в продуктах синтеза идентифицируются наночастицы карбида молибдена в графитоподобной матрице или оболочках.

4.4. Исследование зависимости фазового состава от массы исходного порошка

В предыдущих сериях экспериментов были определены основные параметры процесса синтеза материалов на основе углерода, молибдена и азота, такие как, сила тока источника питания – 200 А, расстояние от зоны плазменной привязки до исходной смеси – 15 мм и длительность воздействия электродуговой плазмы – 20 с. Также было выбрано соотношение ($\text{Mo}:\text{C}:\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6 = 2:1:1$), обеспечивающее доминирование фаз карбида молибдена в продукте.

Одной из важных задач является масштабирование процесса синтеза, направленное на увеличение количества получаемого материала за 1 цикл обработки электродуговой плазмой. Среди возможных решений можно выделить изменение исходной массы в сторону ее увеличения. В этой связи далее была проведена серия экспериментов с изменением массы исходной смеси от 0,5 до 2,0 г с шагом в 0,5 г (0,5 г; 1,0 г; 1,5 г; 2,0 г). Экспериментальные исследования проводили на описанном ранее электродуговом реакторе постоянного тока. Разряд инициировали кратковременным соприкосновением графитовых цилиндрических электродов в полости графитового стакана, являющегося реакционной камерой. Исходная смесь, состоящая из смешанных в шаровой мельнице коммерческих порошков молибдена, углерода (марки «Сибунит») и меламина в массовом соотношении 2:1:1, соответственно, равномерно распределялась по дну графитового стакана. Расстояние между исходной смесью и электрической дугой составляло 15 мм. Время синтеза во всех экспериментах

было одинаково и равнялось ~ 25 с. Увеличение времени воздействия электродуговой плазмой обусловлено необходимостью подвода большего количества энергии к системе для осуществления фазовых переходов, а именно, формирования карбида молибдена из исходного молибдена.

На рисунке 4.12а показана типичная осциллограмма напряжения на электродах в процессе горения дугового разряда. Значение напряжения на электродах в момент инициирования разряда составило $\sim 25,6$ В. По ходу кривой изменения напряжения можно заметить начало газовыделения в момент времени $t \sim 3,5$ с. При разложении меламина в результате нагрева теплового воздействия электродуговой плазмы выделяются водород H_2 ($\sim 5\%$) и метан CH_4 ($\sim 1\%$). Активное выделение этих газов препятствует непрерывному горению дугового разряда, в результате чего на осциллограмме напряжения наблюдаются колебания.

Перемножением значений силы тока и напряжения получена величина мощности плазменного воздействия, равная $\sim 6,24$ кВт. В процессе синтеза количество подведенной энергии было равно ~ 156 кДж за ~ 25 с. По полученным данным можно косвенно оценить энергоэффективность процесса синтеза: при увеличении массы исходной смеси с 0,5 до 2,0 г удельное количество энергии относительно исходной массы уменьшается с 520 до 130 кДж/г.

На рисунке 4.12б приведена рентгеновская дифрактограмма продукта синтеза, типичная для всех образцов. Анализ положения дифракционных максимумов показывает, что в продукте доминируют фазы карбида молибдена – орторомбическая Mo_2C и гексагональная $Mo_{1.2}C_{0.8}$. Как можно заметить по рефлексу на $2\theta \sim 26,4^\circ$, имеется небольшое содержание ультрадисперсного графита. Согласно литературным данным [40,149-151], его присутствие является преимуществом, поскольку углерод увеличивает каталитическую активность и стойкость по отношению к реакциям HER. Более того, согласно работе [152], покрытый углеродным слоем карбид молибдена может эффективно противостоять коррозии. Следует отметить, что по данным рентгенофазового анализа в синтезированном продукте отсутствуют оксидные фазы. Это

подтверждает, что создаваемая газовая атмосфера на основе CO и CO₂ экранирует реакционную зону во время синтеза независимо от количества исходного сырья в рассматриваемых диапазонах.

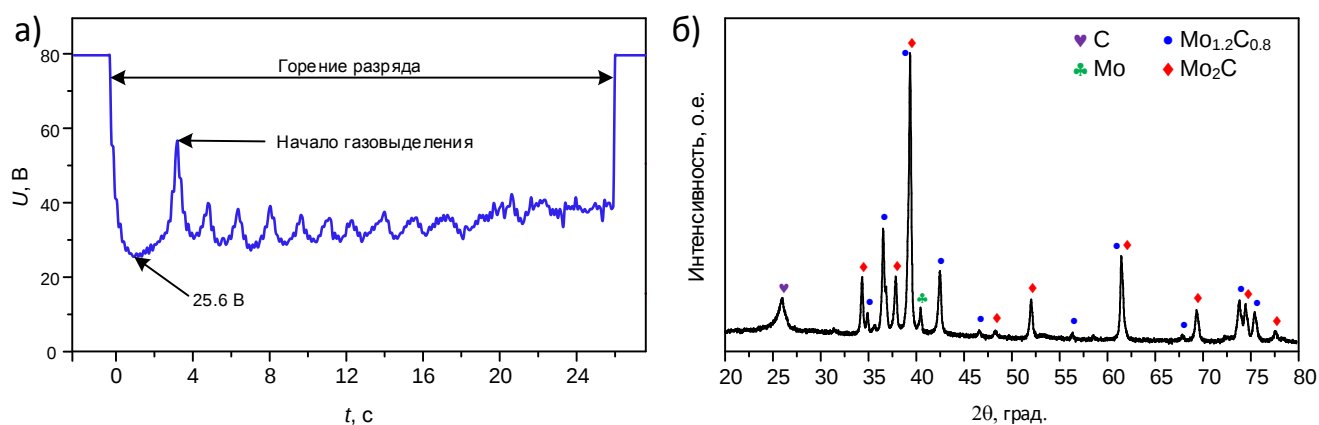


Рисунок 4.12 – Типичная осциллограмма напряжения (а) и типичная картина рентгеновской дифракции (б)

4.5. Оценка электрохимических свойств

В целях оценки возможности применения получаемых безвакуумным электродуговым методом материалов на основе карбида молибдена в углерод-азотной матрице проведены первичные исследования электрохимической активности. Измерения проводили с использованием стандартной трехэлектродной ячейки в 0,5 М растворе H₂SO₄, электродами выступали: насыщенный каломельный электрод (SCE) – электрод сравнения, платиновая нить – противозлектрод, цилиндрический стеклоуглеродный электрод (СУ) L-типа – рабочий электрод. Процессы пробоподготовки описаны ранее во второй главе.

В таблице 4.3 приведены данные отдельных экспериментов и их рассчитанные по измеренным электрохимические параметры. На рисунке 4.13 представлены типичные зарегистрированные вольтамперограммы и рассчитанные на их основе графики Тафеля для синтезированных образцов в сравнении с платиновым катализатором Pt(20%)/C. Согласно вольтамперограмме (рис. 4.13а) величина начального перенапряжения составляет от 285 до 208 мВ, при этом для достижения плотности тока 10 мА/см² необходимо от 420 до 320 мВ. При этом для стандартного электрода Pt/C аналогичная величина составляет менее 100 мВ

[152]. Рассчитанный тафельский наклон, характеризующий кинетику протекания каталитической реакции на поверхности электрода, изменяется от 135 до 99 мВ/дек.

Таблица 4.3 – Электрохимические параметры серии образцов на основе карбида молибдена

Номер образца	Параметры синтеза					Электрохимические параметры		
	$t_{\text{зад}}, \text{с}$	$I, \text{А}$	$H, \text{мм}$	$\text{Mo:C:C}_3\text{H}_6\text{N}_6$	$m_{\text{исх}}, \text{г}$	$\eta_1, \text{мА/см}^2$	$\eta_{10}, \text{мА/см}^2$	Наклон Тафеля, мВ/дек
1	10	200	15	1:2:1	0,5	285	420	135
2	10	200	10	2:1:1	0,5	287	416	132
3	10	200	15	2:1:1	0,5	238	349	113
4	10	200	20	2:1:1	0,5	232	345	119
5	20	200	15	2:1:1	1,0	239	340	99
6	20	200	15	2:1:1	2,0	208	320	112

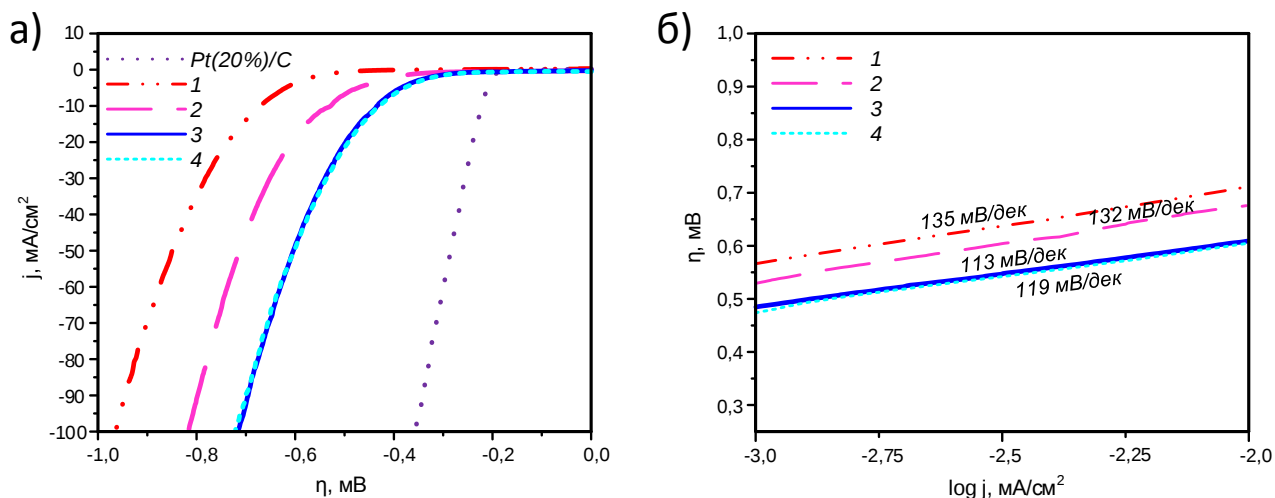


Рисунок 4.13 – Вольтамперограммы (а) и график Тафеля (б) для образцов (1-4) и стандартного электрода Pt(20%)/C

Оцененная каталитическая активность полученных образцов находится на среднем уровне в сравнении с другими материалами на основе карбида молибдена. В целом, полученные результаты говорят о потенциальной возможности применения синтезируемого материала в качестве электрокатализатора для получения водорода методом электролиза.

4.6. Выводы по главе 4

1. Экспериментально установлено, что при косвенном воздействии атмосферной электродуговой плазмы на смесь исходных компонентов, содержащих углерод, азот и молибден, с ростом силы тока разрядного контура от 80 до 200 А в продукте снижается доля исходного молибдена (до 4,1 %) и повышаются доли карбидов молибдена (до 19,1 %); при увеличении времени синтеза уменьшается доля исходного молибдена, что скорее всего связано с ростом подведенной энергии и, соответственно, температуры в зоне синтеза.

2. В серии экспериментов установлено, что при определенной геометрии электродной системы, а именно, расположении исходной смеси на расстоянии $H > 10$ мм от зоны горения атмосферного дугового разряда, в полости графитового стакана достигается эффект самоэкранирования реакционного объема от окисления кислородом воздуха. При увеличении расстояния H от 10 до 20 мм увеличивается доля исходного молибдена, поскольку температура в зоне реакции снижается с ~ 2000 °С до ≤ 1000 °С, и теплового воздействия плазменной дуги недостаточно для обеспечения фазовых переходов во всем объеме исходного сырья.

3. Определено, что микроразмерная фракция в синтезированных образцах содержит частицы нескольких типов, тогда как наноразмерная фракция в образцах представлена частицами (с размером от ~ 25 до 260 нм) карбида молибдена и молибдена в углеродной графитоподобной оболочке (составляющей ~ 30 % от размера частицы), допированной атомами азота.

4. По результатам экспериментальных исследований определены пороговые значения процесса синтеза материалов на основе углерода, молибдена и азота: сила тока источника питания – 200 А, расстояние от зоны плазменной привязки до исходной смеси – 15 мм, длительность воздействия электродуговой плазмы – 20 с, соотношение компонентов исходной смеси $\text{Mo}:\text{C}:\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6 = 2:1:1$ одновременно обеспечивают достижение эффекта экранирования реакционного объема, необходимые условия для синтеза карбида молибдена, доминирование фаз карбида молибдена в присутствии углерод-азотной матрицы в продуктах в

пределах проведенных серий экспериментов.

5. Экспериментально установлено, что при повышении массы исходного сырья (с 0,5 до 2,0 г) удалось обеспечить синтез до 0,9 г продукта в кратковременном рабочем цикле атмосферного дугового реактора (до 20 с при силе тока 200 А), что соответствует энергоемкости процесса синтеза 130 кДж/г.

6. Экспериментальная оценка каталитических свойств катализаторов на основе синтезированных материалов показала, что их активность в реакции выделения водорода путем разложения воды значительно ниже эталонной. Соответственно, для последующего использования получаемых материалов на основе карбида молибдена требуется разработка составов катализаторов на их основе и дальнейшая оптимизация процессов синтеза.

Глава 5. Исследование свойств продуктов электродугового синтеза в системе с молибденом, углеродом и азотом как основы для создания катализаторов реакции электролиза воды

С учетом известных литературных [149], а также описанных выше данных материалы на основе карбида молибдена в углеродной или углерод-азотной матрице могут быть использованы в составе катализаторов/компонентов катализаторов в реакции выделения водорода из воды методом электролиза. При этом, полученные ранее безвакуумным электродуговым методом образцы согласно первичной оценке характеризуются относительно невысокой каталитической активностью. В этой связи, представляется целесообразным проведение дальнейших исследований процессов электродугового синтеза в системе с молибденом, углеродом и азотом и более детального анализа свойств получаемых материалов. В частности, одним из существенных недостатков полученных ранее образцов является неполная переработка исходного молибдена в его карбиды. В этой связи дальнейшие исследования проводились с использованием «вертикальной» схемы разрядного контура, т.е. при воздействии дугового разряда на исходное сырье при его расположении непосредственно в зоне инициирования и горения дугового разряда для интегрального повышения температуры, достигаемой в процессе синтеза.

5.1. Синтез материалов системы углерод-азот-молибден в атмосферной плазме с изменением соотношений исходных компонентов и количества подведенной энергии

Для исследования взаимосвязи между составом, структурой синтезируемых материалов и их электрохимическими свойствами было проведено две серии экспериментов. В первой серии изменяли массовое соотношение исходных компонентов, а именно углерода, молибдена и меламина; во второй – время воздействия атмосферной электродуговой плазмы (от 5 до 20 с), следовательно, количество подведенной энергии.

Экспериментальные исследования проводились на электродуговом реакторе, схема которого приведена во второй главе на рисунке 2.1. Источник постоянного тока настраивали на 150 А. В качестве исходных материалов применяли коммерческие порошки графита, молибдена и меламина. Параметры серий экспериментов приведены в таблицах 5.1 и 5.2. Для удобства образцы были промаркированы как «MoCN-X», где X – это номер образца в серии с изменением соотношения или заданное время воздействия электродуговой плазмы в серии с изменением времени синтеза.

Таблица 5.1 – Параметры серии экспериментов с изменением соотношения исходных компонентов

№ образца	Название образца	Доля частей			Массовое соотношение		
		Mo	C	C ₃ H ₆ N ₆	Mo/ C	C/ C ₃ H ₆ N ₆	Mo/ (C + C ₃ H ₆ N ₆)
(1)	MoCN-1	1,0	3,77	1,89	0,27	2,0	0,18
(2)	MoCN-2	1,0	2,0	1,0	0,5	2,0	0,33
(3)	MoCN-3	1,0	0,66	0,34	1,5	2,0	1,0
(4)	MoCN-4	1,0	0,5	0,5	2,0	1,0	1,0

Таблица 5.2 – Основные электрические параметры серии экспериментов с управлением количеством подведенной энергии изменением времени

№ образца	(1)	(2)	(3)	(4)
Название образца	MoCN-5	MoCN-10	MoCN-15	MoCN-20
$t_{\text{зад}}, \text{с}$	5	10	15	20
$t_{\text{факт}}, \text{с}$	4,28	11,88	15,96	20,72
$I_{\text{мах}}, \text{А}$	200	200	200	200
$U_{\text{min}}, \text{В}$	21,6	25,6	23,2	23,2
$I_{\text{дуг}}, \text{А}$	150	150	150	150
$U_{\text{дуг}}, \text{В}$	30	31	33	35
$P_{\text{ср}}, \text{кВт}$	4,9	5,2	4,4	5,0
$W, \text{кДж}$	19,56	50,42	70,33	76,60

Типичный вид осциллограмм тока и напряжения, а также зависимостей мощности и энергии показан на рисунке 5.1.

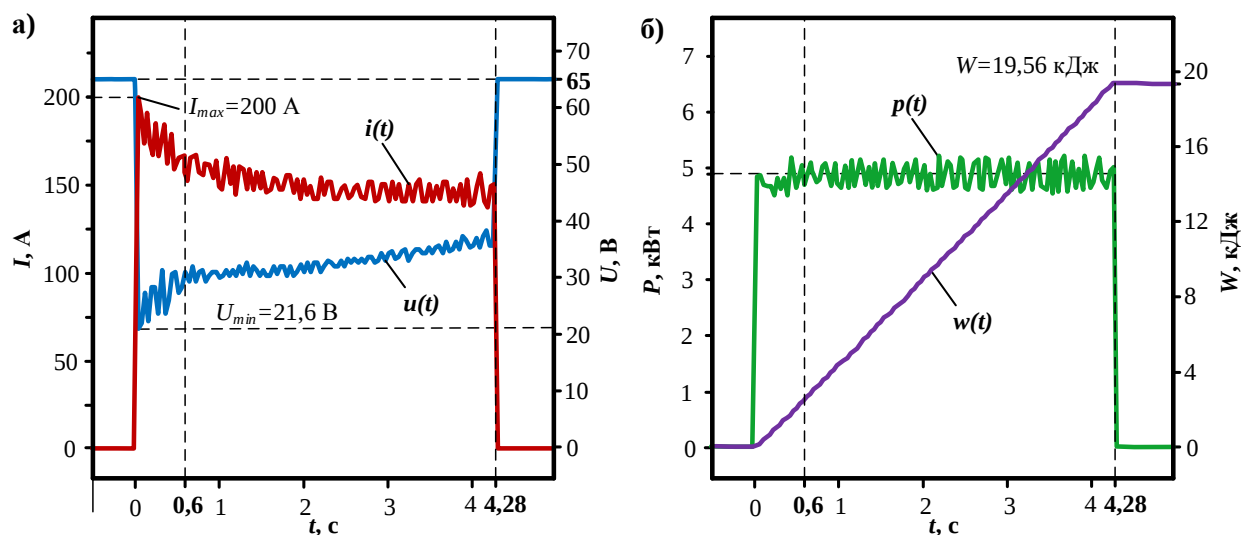


Рисунок 5.1 – Типичные осциллограммы тока и напряжения (а) и зависимости мощности и энергии (б) от времени на примере образца MoCN-5

5.2. Анализ структуры и морфологии полученных материалов системы углерод-азот-молибден в атмосферной плазме

На рисунке 5.2 представлены типичные картины рентгеновской дифракции синтезированных продуктов в системе с углеродом, азотом и молибденом, полученные в диапазоне $2\theta = 10\text{--}70^\circ$. Из дифрактограмм видно, что синтезированные образцы обладают схожей кристаллической структурой. Качественный рентгенофазовый анализ показывает наличие следующих фаз в продукте: орторомбическая модификация карбида молибдена $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$, гексагональная модификация карбида молибдена $\text{Mo}_{1.2}\text{C}_{0.8}$, кубический молибден Mo и графит C. При этом фазе $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ соответствуют дифракционные максимумы $2\theta \sim 34.57^\circ, 37.86^\circ, 39.53^\circ, 52.22^\circ$ и 69.49° с семействами плоскостей (021), (200), (121), (221) и (321), соответственно. Характерные рефлексy на $2\theta \sim 35.03^\circ, 36.69^\circ, 39.21^\circ, 42.57^\circ$ и 61.77° , относятся к карбиду молибдена $\text{Mo}_{1.2}\text{C}_{0.8}$ с семействами плоскостей (101), (102), (103), (104) и (110), соответственно.

Ввиду известной значительной погрешности количественного рентгенофазового анализа в случае наличия в материале фаз с существенно различной атомной массой, например, углерод (12,01 а.е.м.) и молибден (95,95 а.е.м.), а также ввиду невозможности изготовления эталонов чистых порошков синтезируемых фаз и, следовательно, возможности настройки

калибровочных линий, вместо результатов количественного анализа приведен анализ соотношений относительных интенсивностей главных максимумов каждой из фаз (рис. 5.3).

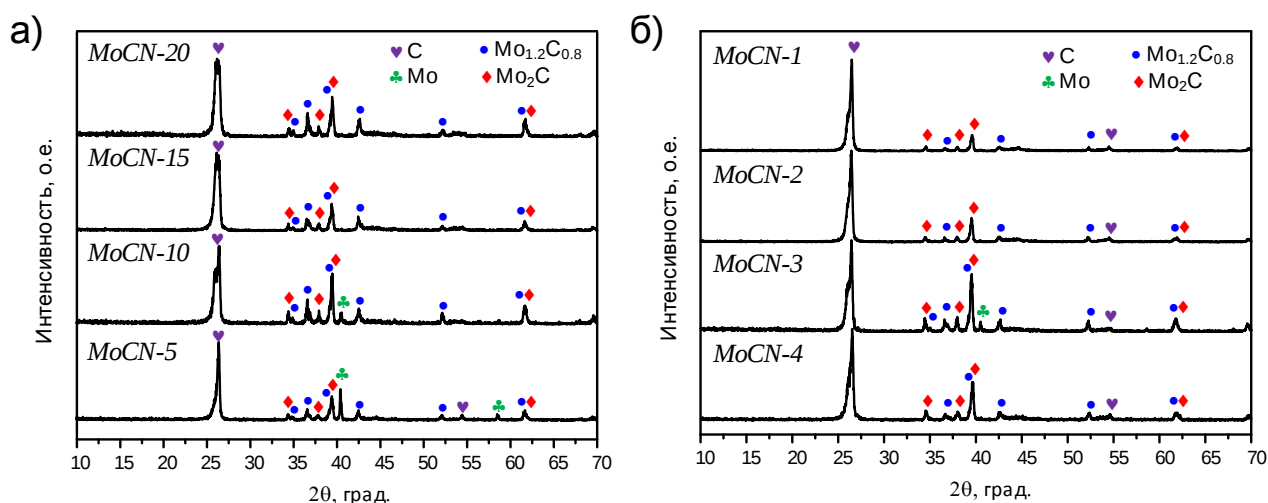


Рисунок 5.2 – Рентгеновские дифрактограммы продуктов синтеза, полученных при разном времени синтеза (а) и различном соотношении исходных компонентов (б)

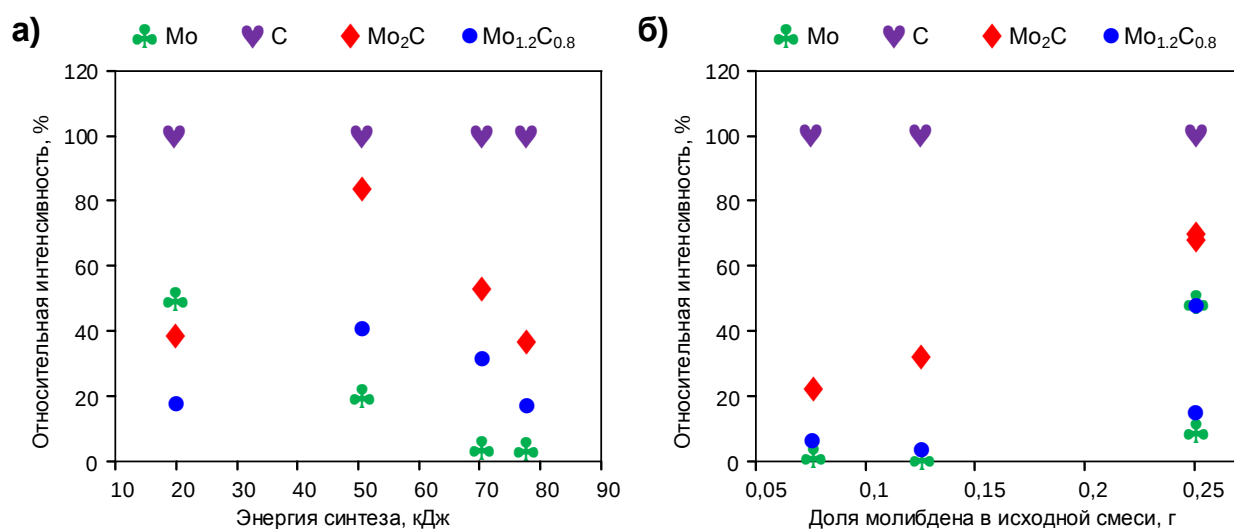


Рисунок 5.3 – Зависимости относительных интенсивностей идентифицированных фаз от времени синтеза (а) и соотношения исходных компонентов (б)

Главный дифракционный максимум на $2\theta \sim 26,4^\circ$ наблюдается на каждой картине дифракции и может быть отражением семейства плоскостей (002) графита. Более того, чем больше количество подводимой энергии, тем шире становится данный максимум и заметнее его смещение в сторону меньших углов.

Это может быть связано с увеличением доли эрозионного графита в продукте. Кроме того, можно отметить, что доля исходного молибдена, главный максимум которого расположен на $2\theta \sim 40,51^\circ$, что соответствует семейству плоскостей (110), уменьшается с увеличением подводимой энергии. Так, в образце MoCN-20 с энергией ~ 77 кДж исходный молибден практически полностью перерабатывается в процессе синтеза.

При этом несмотря на погрешность количественный анализ был проведен методом Ритвельда в программе PowderCell 2.4 (табл. 5.3–5.4).

Таблица 5.3 – Результаты рентгенофазового анализа образцов серии экспериментов с изменением времени синтеза

Кристаллическая фаза – Эталон в базе PDF4+	Образец	Содержание, масс. %	Относительная интенсивность, %	Параметр решетки, Å	
				эксп.	PDF
Графит С – ICDD N 04-015-2407	MoCN-5	88,88	100	a=2,4577 c=6,6922	a=2,4691 c=6,8669
	MoCN-10	94,67	100	a=2,4344 c=6,7165	
	MoCN-15	96,52	100	a=2,4454 c=6,7686	
	MoCN-20	92,69	100	a=2,4312 c=6,7597	
Кубический молибден Mo – ICDD N 01-077-8340	MoCN-5	2,55	50,35	a=3,1217	a=3,4190
	MoCN-10	0,01	19,82	a=3,1245	
	MoCN-15	0	3,96	a=3,0490	
	MoCN-20	0,34	3,7	a=3,1339	
Орторомбический карбид молибдена Mo ₂ C – ICDD N 04-016-3695	MoCN-5	3,91	38,83	a=4,7223 b=5,9710 c=5,1712	a=4,7572 b=6,0169 c=5,2127
	MoCN-10	2,35	84,24	a=4,7238 b=5,9575 c=5,1515	
	MoCN-15	1,48	37,29	a=4,7257 b=6,0071 c=5,1838	
	MoCN-20	4,36	53,47	a=4,7236 b=5,9436 c=5,3093	

Таблица 5.3. Продолжение – Результаты рентгенофазового анализа образцов серии экспериментов с изменением времени синтеза

Кристаллическая фаза – Эталон в базе PDF4+	Образец	Содержание, масс. %	Относительная интенсивность, %	Параметр решетки, А	
				эксп.	PDF
Гексагональный карбид молибдена $\text{Mo}_{1.2}\text{C}_{0.8}$ – ICDD N 04-006-2272	MoCN-5	4,66	18,43	a=2,9927 c=14,5886	a=3,0160 c=14,6400
	MoCN-10	2,97	41,3	a=2,9879 c=14,5640	
	MoCN-15	2,01	17,49	a=3,0006 c=14,5993	
	MoCN-20	2,61	32,34	a=2,9974 c=14,6313	

Таблица 5.4 – Результаты рентгенофазового анализа образцов серии экспериментов с изменением соотношения исходных компонентов

Кристаллическая фаза – Эталон в базе PDF4+	Образец	Содержание, масс. %	Относительная интенсивность, %	Параметр решетки, А	
				эксп.	PDF
Графит С – ICDD N 04-015-2407	MoCN-1	97,45	100	a=2,4577 c=6,7209	a=2,4691 c=6,8669
	MoCN-2	92,77	100	a=2,4627 c=6,7217	
	MoCN-3	95,71	100	a=2,4542 c=6,7003	
	MoCN-4	96,80	100	a=2,4570 c=6,7364	
Кубический молибден Mo – ICDD N 01-077-8340	MoCN-1	0	2,18	a=3,2490	a=3,4190
	MoCN-2	0	23,56	a=3,2119	
	MoCN-3	0	0	a=3,2490	
	MoCN-4	0,09	48,3	a=3,1332	
Орторомбический карбид молибдена Mo_2C – ICDD N 04-016-3695	MoCN-1	1,17	22,74	a=4,7278 b=5,9840 c=5,1814	a=4,7572 b=6,0169 c=5,2127
	MoCN-2	4,37	66,06	a=4,7266 b=5,9708 c=5,1984	

Таблица 5.4. Продолжение – Результаты рентгенофазового анализа образцов серии экспериментов с изменением соотношения исходных компонентов

Кристаллическая фаза – Эталон в базе PDF4+	Образец	Содержание, масс. %	Относительная интенсивность, %	Параметр решетки, Å	
				эксп.	PDF
	MoCN-3	2,75	33,67	a=4,7038 b=5,9488 c=5,2033	
	MoCN-4	1,78	68,75	a=4,7276 b=5,9594 c=5,1864	
Гексагональный карбид молибдена $\text{Mo}_{1.2}\text{C}_{0.8}$ – ICDD N 04-006-2272	MoCN-1	1,37	6,83	a=2,9926 c=14,5778	a=3,0160 c=14,6400
	MoCN-2	2,86	28,1	a=2,9962 c=14,6468	
	MoCN-3	1,54	12,47	a=2,9886 c=14,5400	
	MoCN-4	1,33	48,03	a=2,9954 c=14,5456	

Как видно из рисунка 5.3а, с увеличением энергии доля молибдена уменьшается, тогда как доля графита увеличивается. Наличие графита в образцах, полученных при малых значениях энергии дуги, объясняется недостаточным количеством энергии для его переработки с образованием карбидов, а также избытком углерода в исходном сырье. При большем количестве подведенной энергии доля графита увеличивается за счет известного явления эрозии анода. Можно заметить, что наибольший выход орторомбической фазы карбида молибдена наблюдается при энергии дуги ~50 кДж. Из рисунка 5.3б видно, что при увеличении доли исходного молибдена повышается содержание орторомбической фазы карбида молибдена. Также можно заметить, что доля молибдена соотносится с долей гексагональной фазы карбида молибдена.

Анализ морфологии, структуры, распределения частиц по размерам и

элементного состава проведен методом растровой и просвечивающей электронных микроскопий. На рисунке 5.3-5.4 показаны полученные снимки совместно с элементным картированием и энергодисперсионным спектром. Из представленных снимков можно заметить, что в образцах наблюдается неравномерное распределение частиц карбида молибдена ввиду особенностей электродугового метода синтеза. Как было отмечено ранее, в зоне инициирования дуги имеется большой градиент температуры и скорость его изменения: чем дальше от дуги, тем ниже температура [108]. В результате, процесс агломерации частиц отчетливо виден на элементном картировании некоторых образцов.

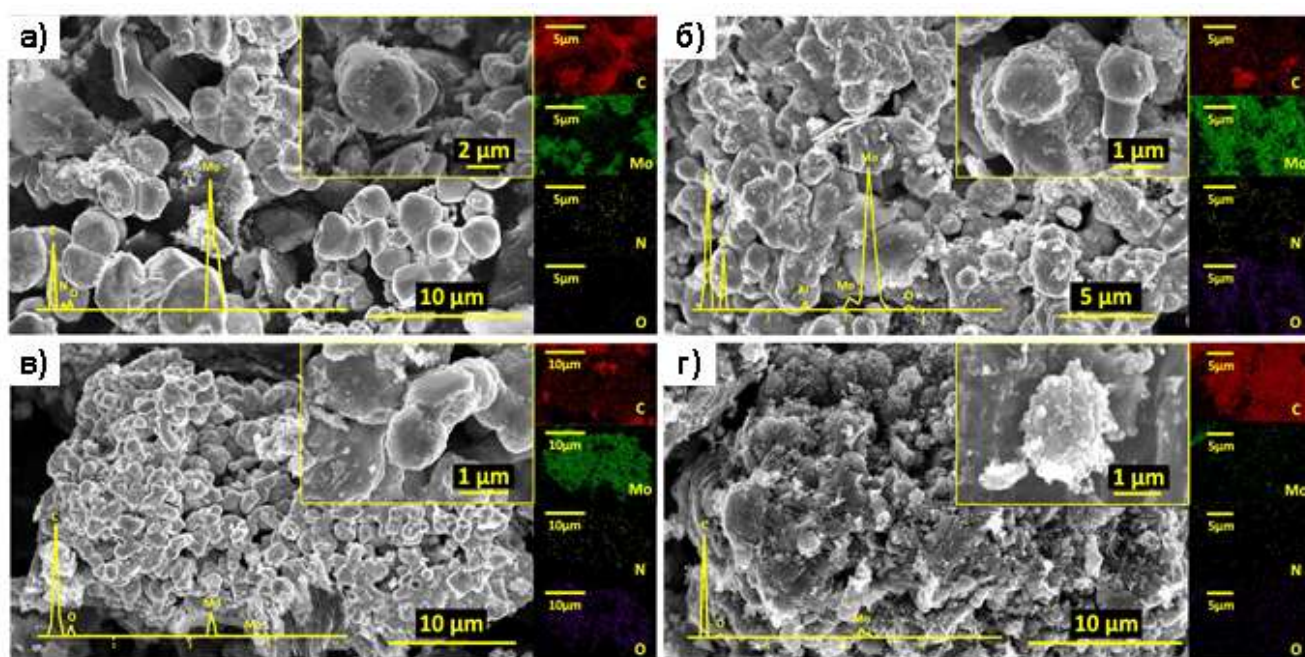


Рисунок 5.3 – Снимки растровой электронной микроскопии, элементного картирования и энергодисперсионных спектров образцов MoCN-5 (а), MoCN-10 (б), MoCN-15 (в), MoCN-20 (г)

Установлено, что частицы, полученные при разном времени воздействия электродуговой плазмы, имеют преимущественно сферическую форму, причем с увеличением времени синтеза средний размер частиц уменьшается с 2 мкм до 200 нм. В другой серии экспериментов было обнаружено, что форма частиц изменяется в зависимости от массового соотношения исходных компонентов. Образцы MoCN-1 и MoCN-4 характеризуются чешуйчатой формой частиц. Более

того, чем выше содержание графита, тем более равномерно распределяются чешуйчатые частицы в образце. В образце MoCN-2 форма частиц ближе к сферической. При уменьшении доли меламина до минимума в образце MoCN-3 частицы синтезированного порошка приобретают игольчатую форму.

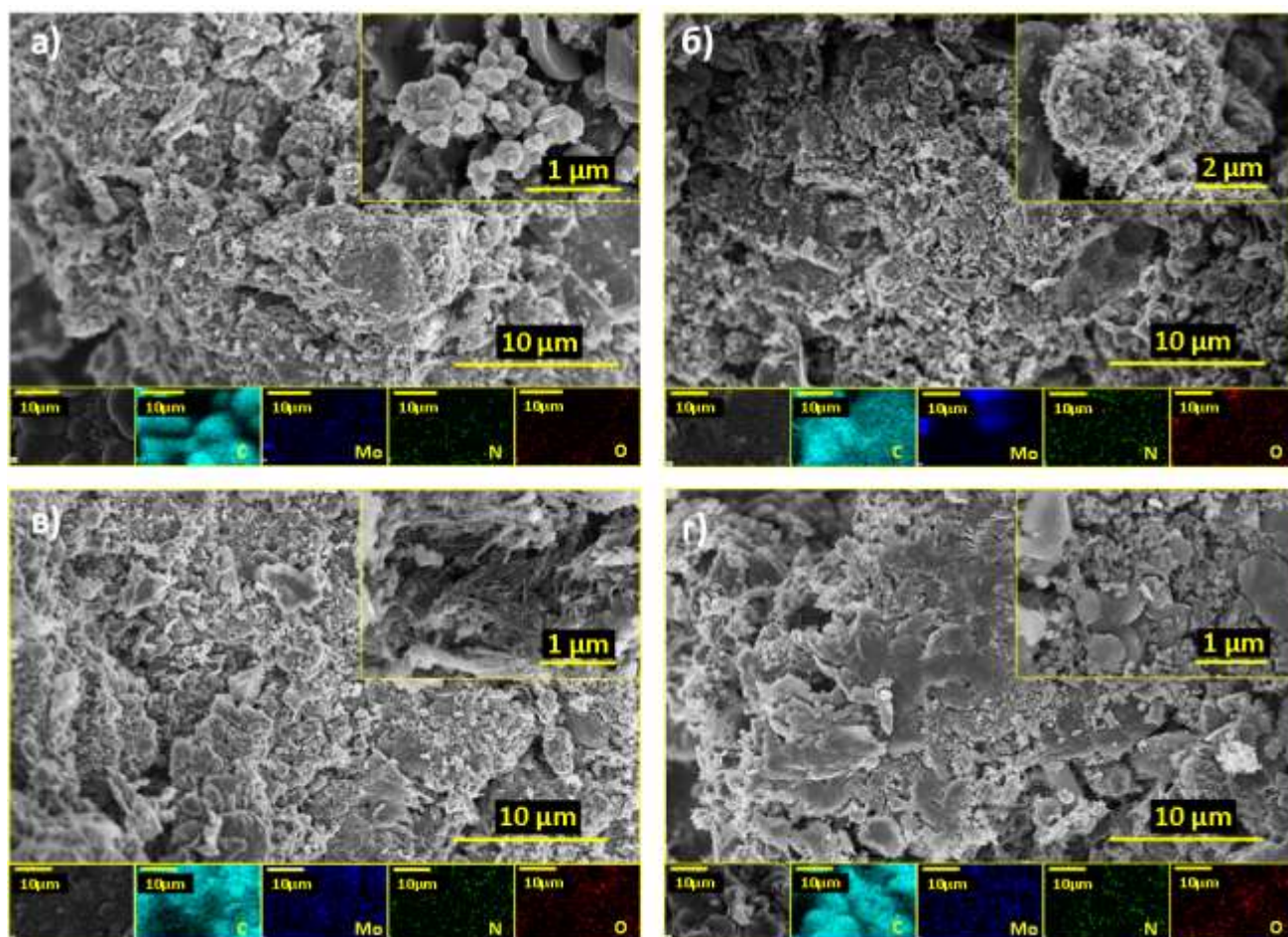


Рисунок 5.4 – Снимки растровой электронной микроскопии и элементного картирования образцов MoCN-1 (а), MoCN-2 (б), MoCN-3 (в), MoCN-4 (г)

Согласно данным энергодисперсионной спектроскопии, образцы содержат следующие основные элементы: Mo, C, N, O, как показано на рис. 5.3-5.5. Количество углерода во всех образцах составляет порядка 60-80 масс.%. Как отмечалось ранее, избыток несвязанного углерода может появиться в результате эрозии электрода в процессе синтеза и/или значительной доли углерода в исходной смеси компонентов. С увеличением времени синтеза количество азота в продукте уменьшается с ~ 8 масс.% до ~ 1 масс.%, что скорее всего связано с выбором слишком высоких значений подводимой энергии, что приводит к

термическому разложения исходного сырья – меламина. По данным полуколичественного анализа ЭДС, среди образцов серии с изменением массового соотношения исходных компонентов образец MoCN-2 имеет в составе наибольшее количество азота (2,55 масс.%). Также в образцах наблюдается некоторое содержание кислорода (до ~ 5 масс.%), которое может быть связано с адсорбцией воздуха и поверхностным окислением.

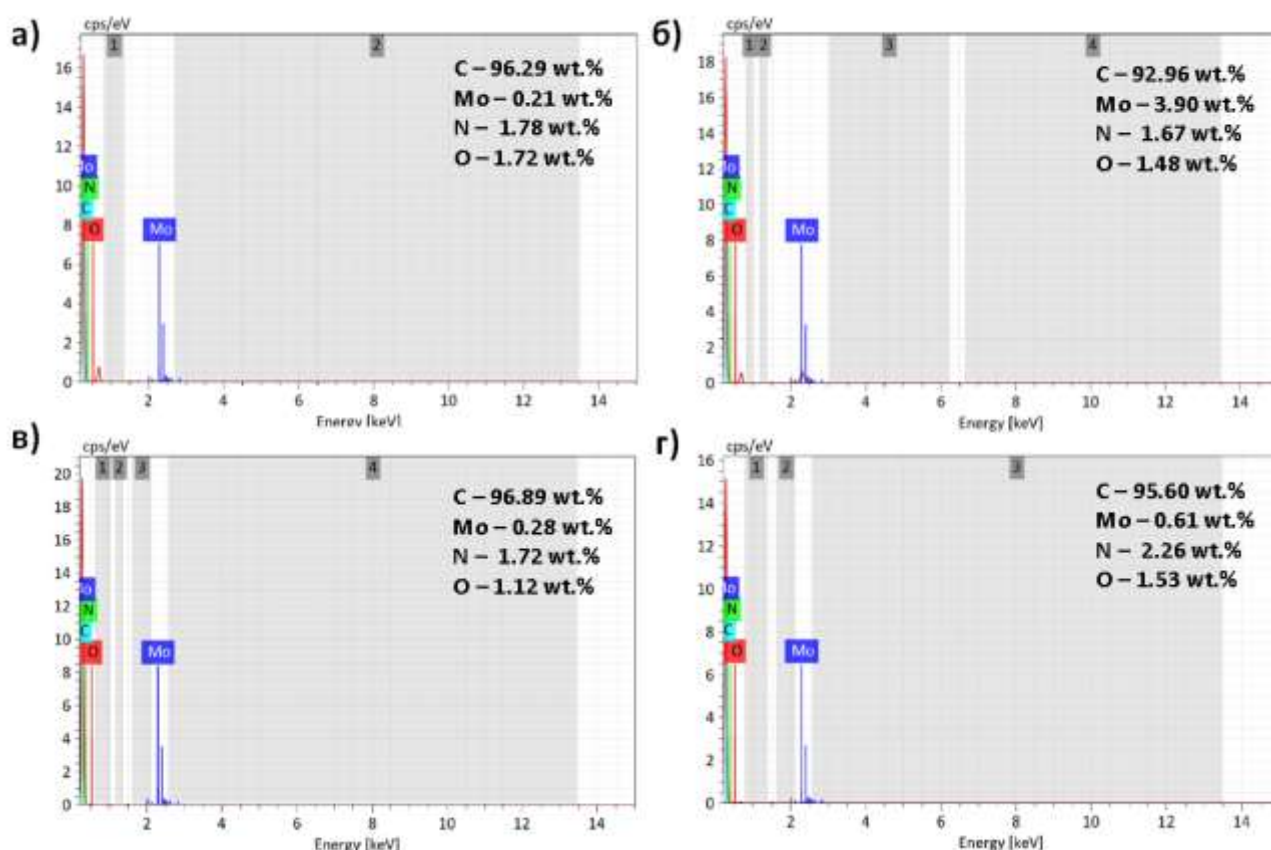


Рисунок 5.5 – Энергодисперсионные спектры образцов MoCN-1 (а), MoCN-2 (б), MoCN-3 (в), MoCN-4 (г)

Морфологию образцов MoCN-5 и MoCN-1 дополнительно исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии. По результатам ПЭМ образца MoCN-5 (рис.5.6) видно, что синтезированный продукт представляет собой углеродную графитоподобную матрицу, в которой находятся наноразмерные частицы молибдена и карбидов молибдена. При этом средний размер частиц составляет 4-6 нм (рис. 5.6в). По ПЭМ-снимку высокого разрешения (рис. 5.6б) определено межплоскостное расстояние в графитоподобной матрице (~ 3,50 Å), близкое к эталонному для фазы графита

(3,44 Å). Причиной увеличения межплоскостного расстояния может являться искажение кристаллической решетки за счет допирования атомами азота.

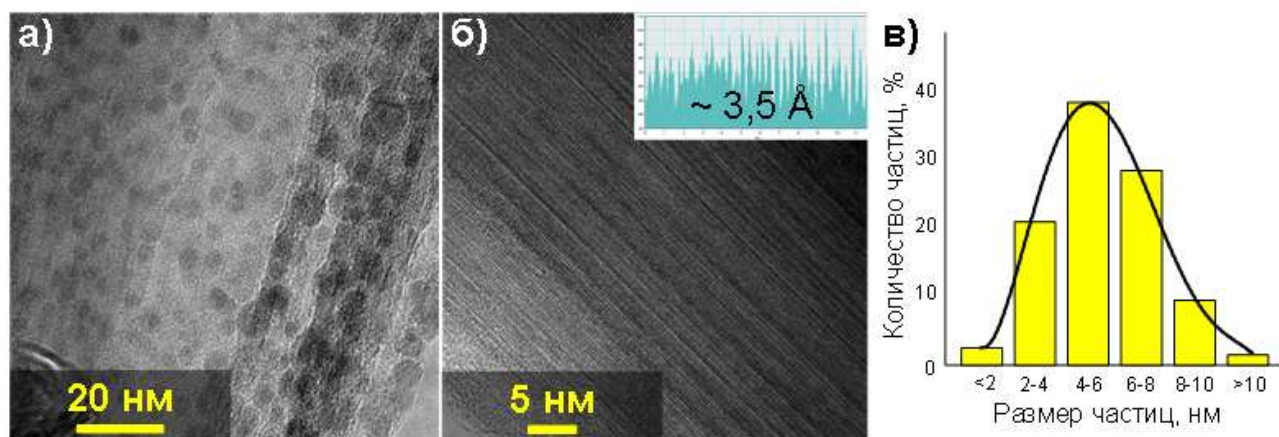


Рисунок 5.6 – ПЭМ-снимки образца MoCN-5 (а,б) и распределение частиц по размерам (в)

На ПЭМ-снимке образца MoCN-1 (рис. 5.7а) видно, что образец имеет графеноподобную структуру [153]. Размер нанолистов составляет от 400 до 600 нм. Согласно авторам [76], углеродные нанолисты с ламеллярной структурой могут иметь множество активных центров, что увеличивает электрокаталитическую активность материала. На ПЭМ-снимке высокого разрешения (рис. 5.7б) показаны мелкозернистые наночастицы со средним размером $\sim 3\text{-}5$ нм, погруженные в нанолисты, аналогично тем, что используется в катализаторах на основе Mo_2C и Mo_2N [76]. Два вида межплоскостных расстояний были обнаружены на ПЭМ-снимке высокого разрешения с использованием анализа быстрого преобразования Фурье (БПФ). Первый тип межплоскостных расстояний составил около $\sim 0,36$ нм, что можно отнести к семейству плоскостей (002) графитоподобного материала допированного азотом, второй тип расстояний размером $\sim 0,24$ нм может относиться к семейству плоскостей (102) орторомбической фазы карбида молибдена $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$, что согласуется с результатами рентгенофазового анализа. Таким образом, на основании результатов просвечивающей электронной микроскопии можно сделать вывод, что синтезированные образцы имеют структуру графитоподобных допированных азотом нанолистов с внедренными наночастицами карбида молибдена.

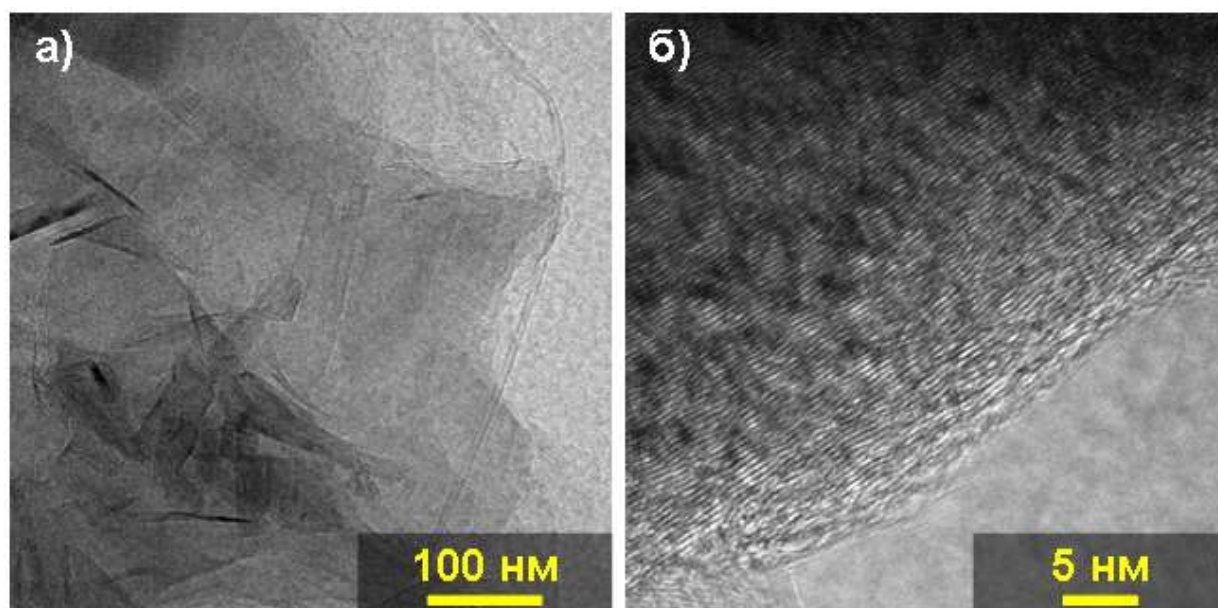


Рисунок 5.7 – ПЭМ-снимки образца MoCN-1

Исследования электронного состава поверхностей образцов были выполнены с использованием метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на базе спектрометра марки VG ESCALAB МК II. Результаты РФЭС для образца MoCN-5 и MoCN-1 показаны на рис. 5.8-5.9.

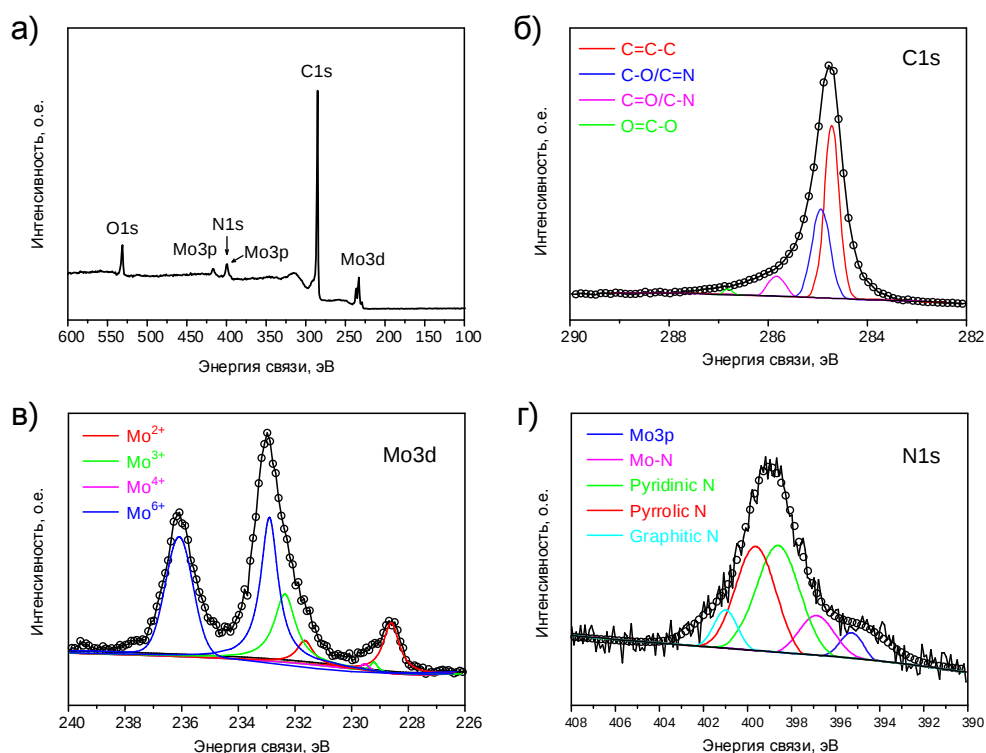


Рисунок 5.8 – Результаты РФЭС образца MoCN-5: обзорный РФЭ-спектр (а) и РФЭ-спектры регионов (б-г)

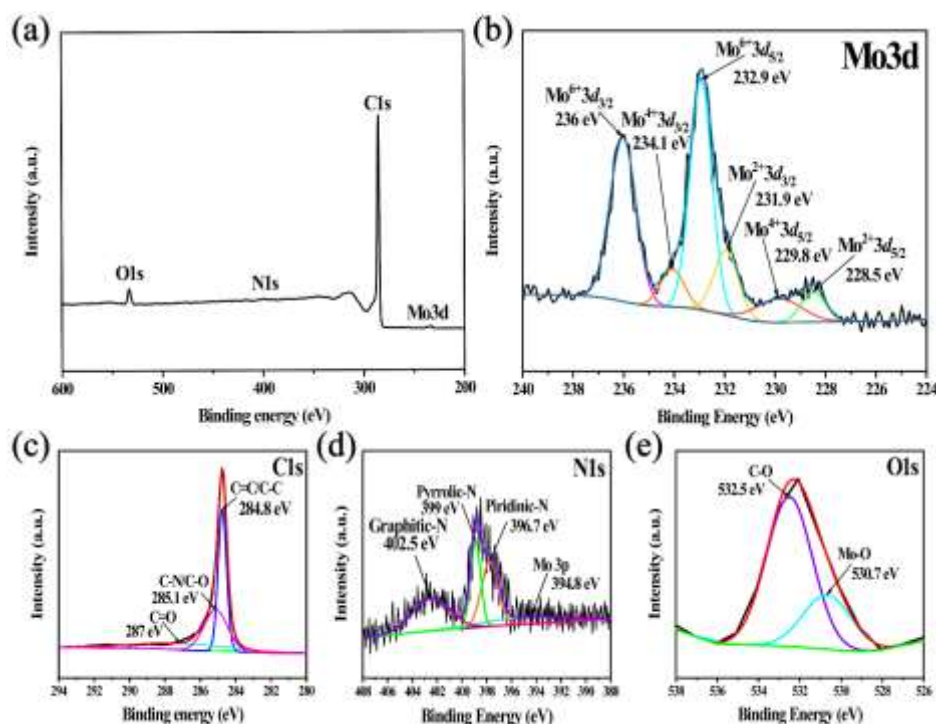


Рисунок 5.9 – Результаты РФЭС образца MoCN-1: обзорный РФЭ-спектр (а) и РФЭ-спектры регионов (б-д)

Обзорный РФЭС-спектр (рис.5.8а, 5.9а) позволяет предположить, что в качестве основных элементов представлены Mo (2,33 ат.%), C (88,92 ат.%), N (8,75 ат.%) на поверхности образца MoCN-5 и Mo (5,71 ат. %), C (90,81 ат.%), O (2,21 ат.%) и N (1,27 ат.%), что согласуется с результатами энергодисперсионного анализа. Помимо обзорного РФЭ-спектра, дополнительно регистрировались узкие спектральные области элементов, входящих в состав катализатора. Как показано на рис. 5.9б, РФЭ-спектр региона Mo3d состоит из шести пиков, которые демонстрируют присутствие частиц Mo с тремя типами валентных состояний. Пики с максимумами при 231.9 и 228.5 эВ соответствуют Mo3d_{5/2} и Mo3d_{3/2} состояния Mo²⁺, соответственно, что указывает на присутствие карбида молибдена [154]. Другие пики при энергиях связи 234,1 и 229,8 эВ соотносятся с состоянием Mo⁴⁺ в MoO₂, а интенсивные пики при 232,9 и 236 эВ приписываются состоянию Mo⁶⁺ соединения MoO₃ [155]. Такие высокие степени окисления Mo^{4+/6+} образуются из-за небольшого окисления поверхности наночастиц молибдена на воздухе при транспортировке и хранении материала, что приводит к образованию MoO_x. Небольшое содержание оксидов молибдена может положительно сказаться

на каталитической активности катализатора на основе синтезированного материала, поскольку MoO_2 и MoO_3 являются отличными проводниками электронов [156].

Форма РФЭ-спектра региона C1s (5.9в) типична для графитоподобной углеродной связи ($\text{C}=\text{C}/\text{C}-\text{C}$) при 284,8 эВ, связи $\text{C}-\text{N}$ при 285,1 эВ и связи $\text{C}-\text{O}$ при 287 эВ, что подтверждает допирование углерода азотом [157,158]. На рис. 5.9в спектр N1s высокого разрешения можно разложить на четыре пика: графитовый N (402,5 эВ), пирроловый N (399 эВ), пиридиновый N (396,7 эВ) и Mo3p (394,8 эВ). Наличие пика Mo3p подтверждает связь частиц Mo с частицами N, которой допирована углеродная графитоподобная матрица [159]. РФЭ-спектр региона O1s показал два пика при 530,7 и 532,5 эВ, принадлежащих связям $\text{Mo}-\text{O}$ и $\text{C}-\text{O}$, соответственно (рис. 5.9д). Наличие пика низкой интенсивности связей $\text{Mo}-\text{O}$ подтверждает образование MoO_x в результате окисления поверхности наночастиц Mo при контакте с воздухом [160]. Таким образом, существование связи $\text{C}-\text{N}$ в области спектральной C1s -линии может быть связано с замещением атомов C атомами N в углеродной матрице [28]. Результаты разложения спектра области N1s дополнительно подтверждают гетероатомное N-легирование в графитовой углеродной матрице. Присутствие оксидов также может быть объяснено природой наноразмерных материалов, которые легко окисляются на поверхности, поскольку подвергаются воздействию воздуха [36,161]. Результаты РФЭС согласуются с результатами других анализов.

Удельную поверхность полученных образцов измеряли с использованием методики сорбции азота, основанной на методе Брунауэра-Эммета-Теллера, на анализаторе марки JW-BK132F. Полученные результаты представлены на рис. 5.10-5.11. По форме изотерм их можно отнести к изотермам IV типа из-за хорошо заметного наклона в средней области относительного давления от 0,4 до 0,8 [162]. Определено, что наибольшей удельной поверхностью в $137,043 \text{ м}^2/\text{г}$ обладает образец MoCN-5 с минимальным временем воздействия электродуговой плазмой (~5 с), тогда как у других образцов данная величина находится на уровне $3-8 \text{ м}^2/\text{г}$ (рис. 5.10б-г, рис. 5.11).

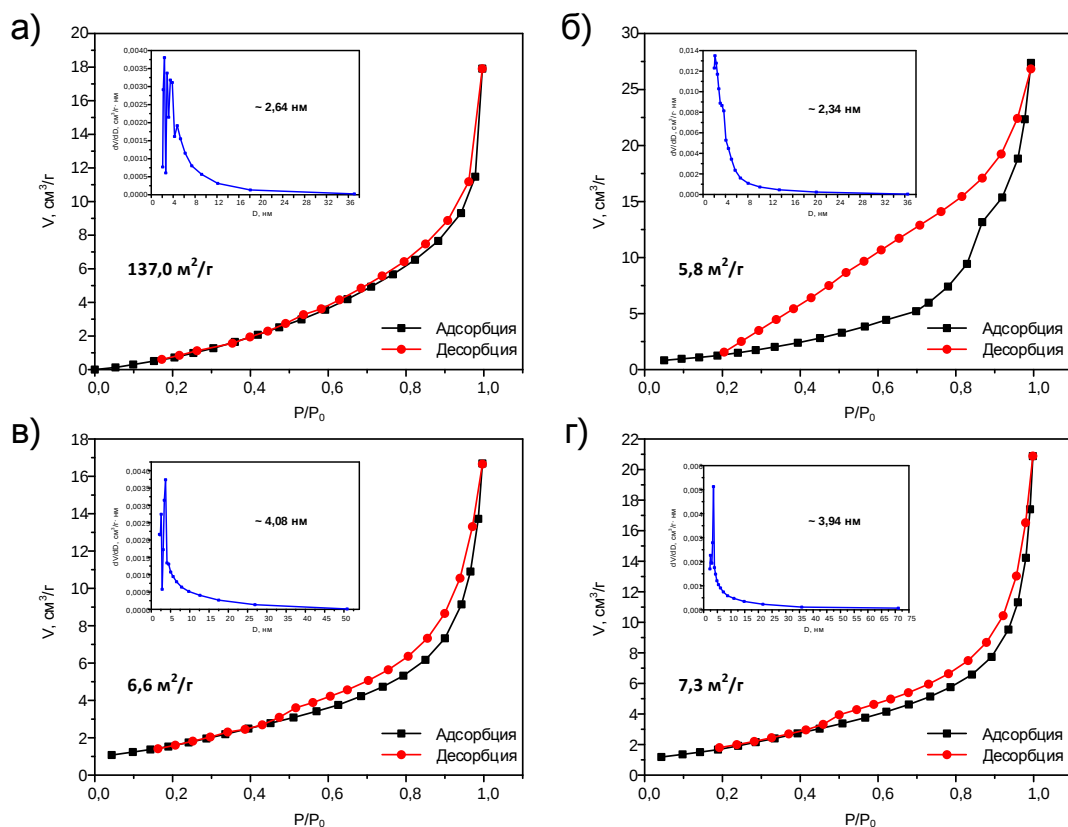


Рисунок 5.10 – Изотермы сорбции азота и распределение размеров пор (на вставке) для образцов MoCN-5 (а), MoCN-10 (б), MoCN-15 (в), MoCN-20 (г)

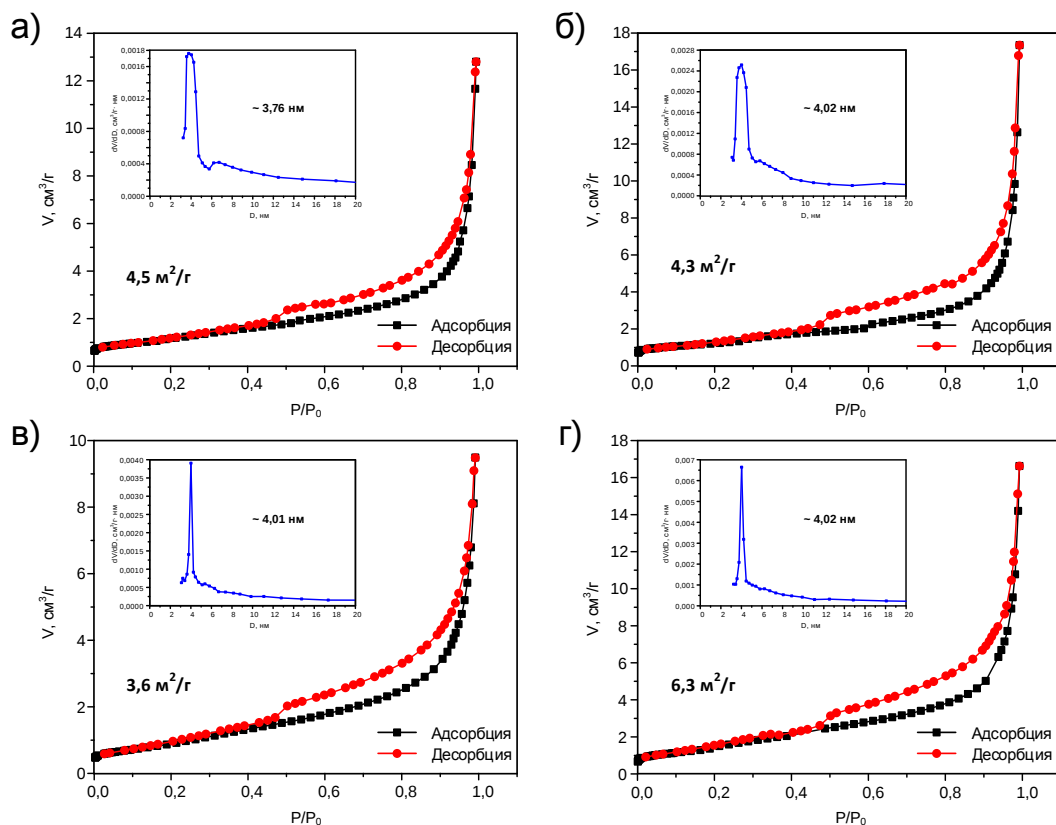


Рисунок 5.11 – Изотермы сорбции азота и распределение размеров пор (на вставке) для образцов MoCN-1 (а), MoCN-2 (б), MoCN-3 (в), MoCN-4 (г)

Результаты показывают, что все образцы обладают мезопористой структурой – размер нанопор находится преимущественно в диапазоне 2-5 нм. Согласно литературным данным [162], такая площадь поверхности и размер пор соответствуют необходимым для применения материала в качестве электрокатализатора.

5.3. Исследование электрохимических параметров катализаторов на основе материалов системы углерод-азот-молибден

Исследования электрокаталитической активности образцов были выполнены с использованием типичной трехэлектродной ячейки в 1,0 М водном растворе КОН (pH=14), насыщенном аргоном. Для всех образцов были выполнены: вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала при скорости развертки 1 мВ/с для оценки величины перенапряжения в реакции выделения водорода, циклическая вольтамперометрия (ЦВА) для исследования емкости двойного электрического слоя (ЕДЭС, $C_{дэс}$) при скорости развертки потенциала 10-100 мВ/с, электрохимическая импедансная спектроскопия (ЕИС) для оценки проводящих свойств электродов, а также ресурсные испытания (от 50 часов до 15 дней). Полученные результаты приведены в таблице 5.5 и на рисунках 5.12-5.13. Результаты исследования свойств синтезированных материалов описаны в работах [160, 163].

Таблица 5.5 – Результаты электрохимических исследований

Образец	Перенапряжение в реакции HER, мВ			Наклон Тафеля, мВ/дек	R_{ct} , (Ω)	$C_{дэс}$, мФ/см ²
	10 мА/см ²	20 мА/см ²	100 мА/см ²			
Pt(20%)/C	-31	-47	-143	30,7		
<i>Серия с изменением времени синтеза</i>						
MoCN-5	-226	-251	-318	66,1	42,64	101,87
MoCN-10	-292	-315	-372	88,7	145,6	18,77

MoCN-15	-288	-308	-360	68,4	66,35	32,00
MoCN-20	-278	-302	-359	74,9	65,50	56,34
<i>Серия с изменением соотношения исходных компонентов</i>						
1 этап измерений						
MoCN-1	-191	-222	-302	111,97	24,67	57
MoCN-2	-203	-233	-299	96,30	86,51	82
MoCN-3	-259	-288	-352	93,46	244,00	35
MoCN-4	-233	-261	-327	94,37	146,30	32
2 этап измерений						
MoCN-1	-197	-223	-333	94,74	41,39	—
MoCN-2	-148	-167	-313	63,06	23,45	—
MoCN-3	-238	-269	-342	115,15	109,55	—
MoCN-4	-250	-286	-365	133,45	214,00	—

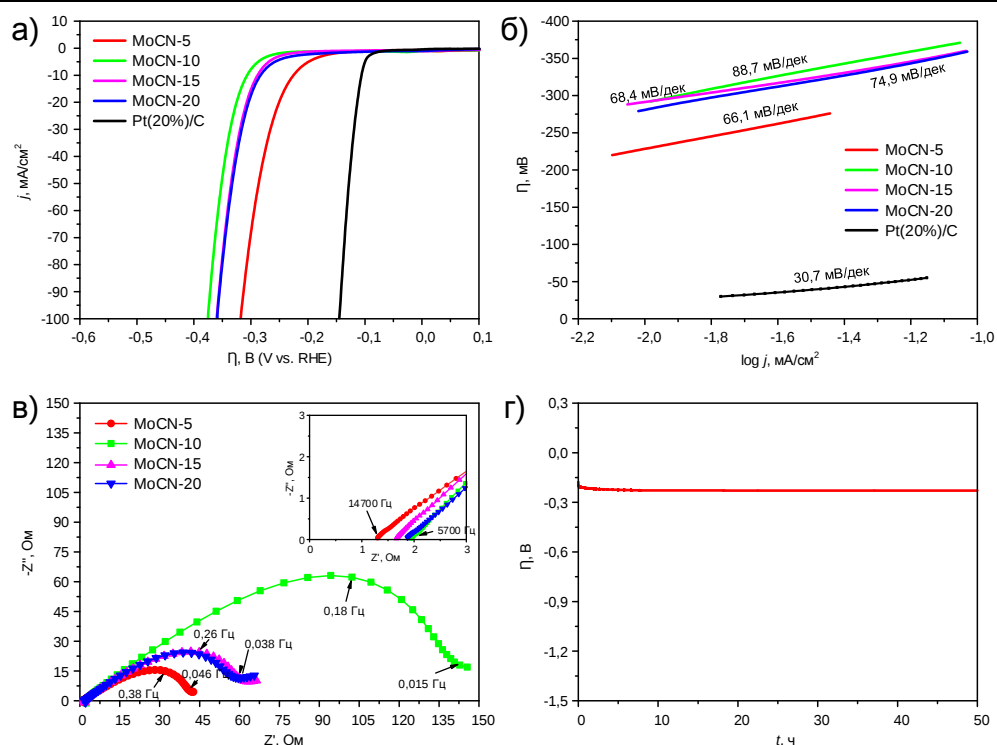


Рисунок 5.12 – Поляризационные кривые образцов и стандартного платинового электрода Pt(20%)/C в 1.0 М КОН при скорости развертки 1 мВ/с (а); соответствующие графики Тафеля (б); график Найквиста для электродов, на вставке увеличена высокочастотная область (в); ресурсные испытания образца MoCN-5 при постоянной плотности тока 10 мА/см² (г)

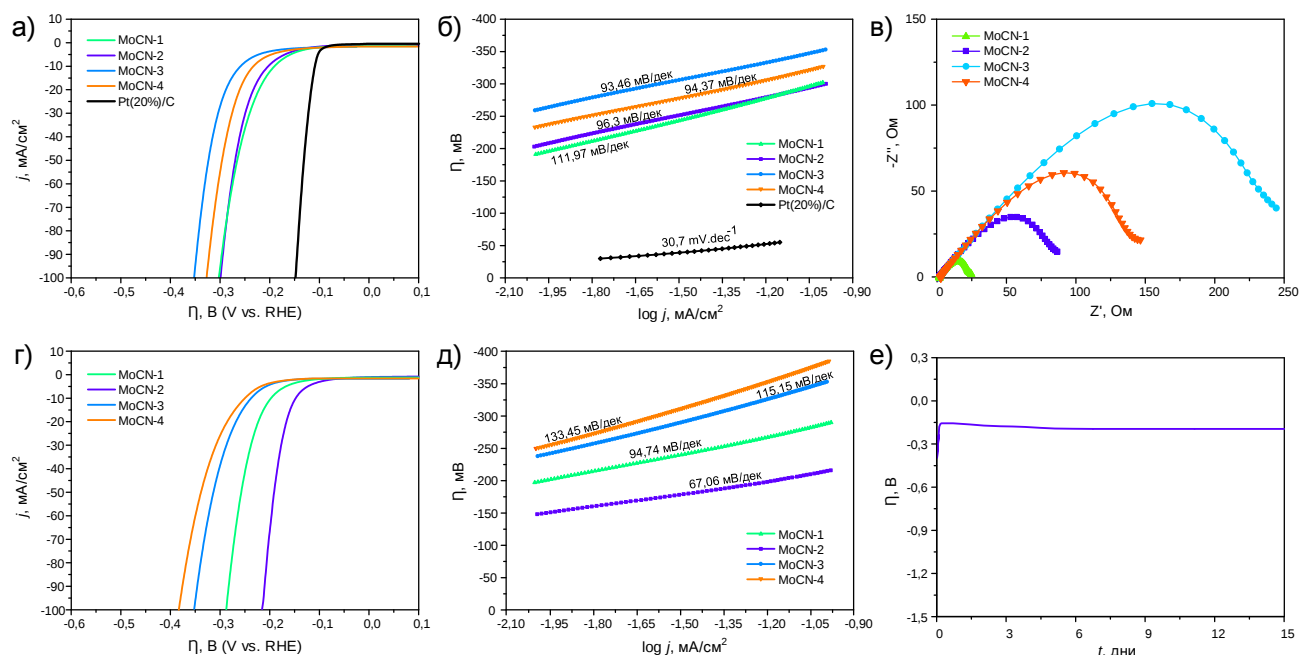


Рисунок 5.13 – Поляризационные кривые образцов и стандартного платинового электрода Pt(20%)/C в 1.0 М КОН при скорости развертки 1 мВ/с, 1 этап измерений (а); соответствующие графики Тафеля (б); график Найквиста для электродов, на вставке увеличена высокочастотная область (в); поляризационные кривые образцов в 1.0 М КОН при скорости развертки 1 мВ/с, 2 этап измерений (г); соответствующие графики Тафеля (д); ресурсные испытания образца MoCN-2 при постоянной плотности тока 10 мА/см² (е)

Как видно из таблицы 5.5, в серии с изменением времени синтеза образец MoCN-5 демонстрирует наилучшую активность в реакции выделения водорода из воды. Измеренное перенапряжение для этого образца составляет $\eta_{10} = -226$ мВ при плотности тока 10 мА/см². В серии с изменением соотношения исходных компонентов после 2 этапа измерений наилучшую активность проявляет образец MoCN-2, его перенапряжение составляет $\eta_{10} = -148$ мВ при плотности тока 10 мА/см². Величина тафелевского наклона, характеризующего кинетику протекания реакции, также минимальна и равна 63,06 мВ/дек. Полученные результаты соотносятся с литературными данными (табл.5.6).

Таблица 5.6 – Сравнение результатов электрохимических исследований в реакции HER в щелочной среде с литературными данными

Материал (катализатор)	Электролит	η_1 , мВ	η_{10} , мВ	Наклон Табеля, мВ/дек	Ресурсные испытания	Литература
MoCN-2	1M KOH	-	-148	63.06	15 дней	эта работа
MoCN-5	1M KOH	-63	-226	66.1	50 ч	эта работа
Mo ₂ C/CNT	8M KOH	-	-304	71	6 ч	[164]
Mo ₂ C/3D GF	1M KOH	-	-300	216	12 ч	[165]
Mo ₂ C/CXG	8M KOH	-	-280	74	8 ч	[165]
Mo ₂ C/MoO _{3-x}	1M KOH	-	-275	134	1000 циклов	[167]
Mo ₂ C-MW	0.1 M KOH	-	-365	199	13 ч	[22]
Mo ₂ C-SF			-385	231		
Mo ₂ C-AM			-459	257		
Mo ₂ C-DC			-627	301		
Mo ₂ C	1M KOH	-	-270	78	50 мин	[168]
Mo ₂ C@NC@Mo S _x	1M KOH	-86	-249	90	-	[169]
MC Fe-doped	1M KOH	-	-246	-	10000 циклов	[170]
Mo ₂ C@C-1:2	1M KOH	-	-225	142	6 ч	[171]
Bulk Mo ₂ C	1M KOH	-100	-224	54	48 ч	[28]
CoMo carbides/oxide/N PCRG0	1M KOH	-	-220	104.7	12 ч	[172]
MoC _{0.654} @CNS	0.1M KOH	-	-220	-	5 ч	[174]
Co ₄ Mo ₂ @NC	1M KOH	-140	-218	73.5	13 ч	[157]
Mo ₂ C-GNR	1M NaOH	-116	-217	64	-	[47]

Таблица 5.6. Продолжение – Сравнение результатов электрохимических исследований в реакции HER в щелочной среде с литературными данными

Материал (катализатор)	Электролит	η_1 , мВ	η_{10} , мВ	Наклон Табеля, мВ/дек	Ресурсные испытания	Литература
Mo ₂ C NS	0.1M KOH	-24	-205	140	15 ч	[44]
Mo ₂ C/NC-0.6	1M KOH	-	-200	81.1	10000 с	[174]
NiMo ₂ C@C	1M KOH	-92	-181	84	-	[175]
α -Mo ₂ C	1M KOH	-	-176	58	-	[176]
M-0.02	1M KOH	-	-168	95.8	30 ч	[149]
CoMo(0.5:0.5)- 800@GC	0.1 KOH	-27	-165	130.3	10 ч	[177]
Mo ₂ C nanooctahedrons	1M KOH	-80	-151	59	10 ч	[43]
Mo ₂ C-R	1M KOH	-	-150	45	2000 циклов	[178]
Mo ₂ C/CNT-RGO	1M KOH	-	-145	64	1000 циклов	[179]
MoCN-3D	1M KOH	-46	-122	78.4	10 ч	[180]
MoC-Mo ₂ C HNWs	1M KOH	-33	-120	42	20 ч	[181]
β -Mo ₂ C NTs	0.1M KOH	-37	-112	55	8 ч	[182]
N doped Mo ₂ C nanobelts with porous nanostructure	1M KOH	-51	-110	49.7	1000 циклов	[54]

5.4. Ресурсные испытания катализаторов на основе материалов системы углерод-азот-молибден

Для подтверждения стабильности каталитических свойств наиболее активных образцов из каждой серии экспериментов в реакции выделения водорода из воды методом электролиза были проведены ресурсные испытания в течение 50 часов для образца MoCN-5 (рис. 5.12г) и в течение 15 дней для образца MoCN-2 (рис. 5.13е) при постоянной плотности тока 10 мА/см². Согласно полученным данным, для образца MoCN-5 в течение первых 8 часов перенапряжение увеличивается с 199 до 228 мВ, затем в течение следующих 42 часов величина перенапряжения существенно не изменяется. Для образца MoCN-2 в течение первых 18 часов перенапряжение уменьшается до 143 мВ и сохраняется в течение 2 дней, затем увеличивается до 174 мВ, после чего следующие 13 дней величина перенапряжения существенно не изменяется.

После проведения ресурсных испытаний были проведены исследования образцов методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Для образца MoCN-5 данные результаты показаны на рисунках 5.14-5.15.

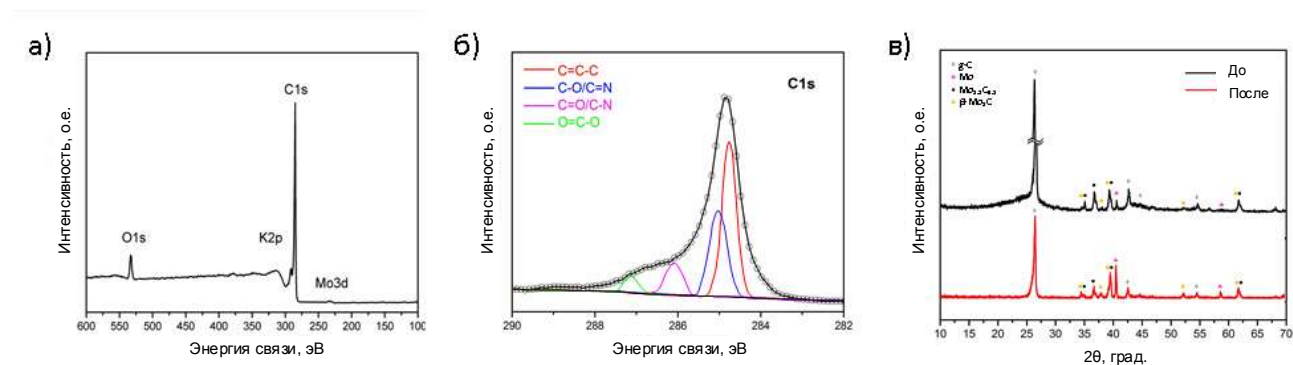


Рисунок 5.14 – Результаты анализа образца MoCN-5 после ресурсных испытаний: а) обзорный РФЭ-спектр; б) РФЭ-спектр региона C1s; в) рентгеновские дифрактограммы до и после электрохимических испытаний

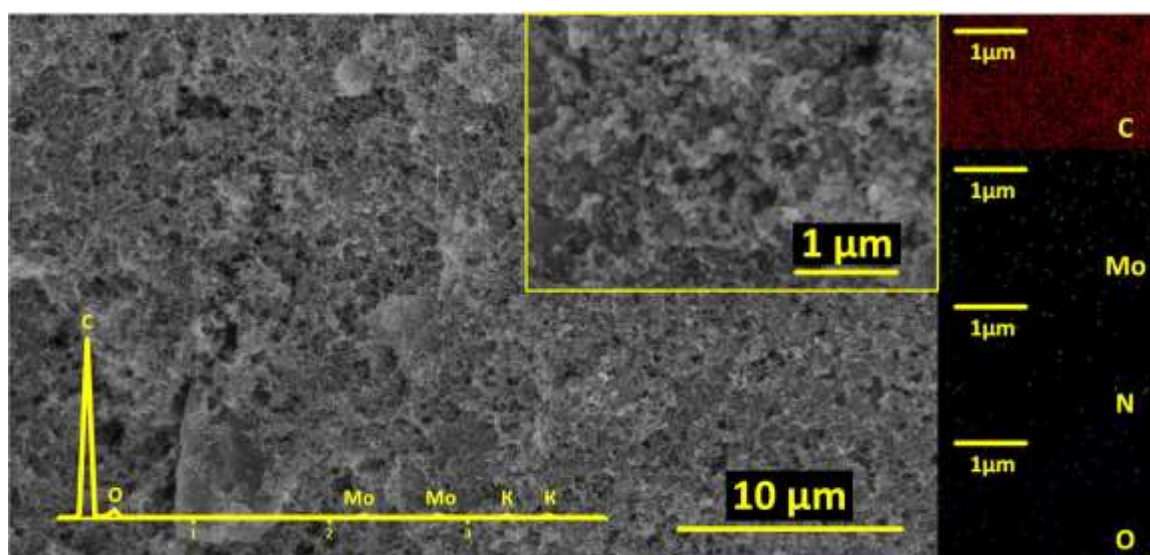


Рисунок 5.15 – РЭМ-снимки, элементное картирование и энергодисперсионный спектр для образца MoCN-5 после ресурсных испытаний

Согласно картинам рентгеновской дифракции (рис. 5.14в), фазовый состав образца после ресурсных испытаний аналогичен составу до электрохимических испытаний. Однако можно заметить небольшие изменения соотношений фаз и их интенсивностей: интенсивность рефлексов, соответствующих фазам карбида молибдена, уменьшилась, интенсивность рефлексов, принадлежащих графитоподобной фазе, увеличилась. Таким образом, судя по картинам дифракции, фазовый состав катализатора на основе синтезированного карбида молибдена в углеродной графитоподобной матрице изменяется незначительно после ресурсных испытаний, что указывает на хорошую стабильность такого катализатора в щелочном электролите. По снимкам растровой электронной микроскопии (рис. 5.15) можно наблюдать углеродную графитоподобную матрицу, на поверхности которой находится растворенный в электролите молибден. Результаты элементного картирования подтверждают низкое содержание молибдена на поверхности электрода. Кроме того, можно заметить, что средний размер частиц уменьшается, что ведет к увеличению однородности образца. Результаты согласуются с данными рентгенофазового анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Стоит отметить, что на обзорном спектре (рис. 5.14а) идентифицируется пик K_{2p} из-за сорбции электролита KOH.

Это говорит о том, что гомогенная углеродная матрица, легированная молибденом и выполняющая каталитическую поверхность, открывает новые центры из-за растворения молибдена, поддерживающего стабильность каталитической активности, что способствует большой долговечности катализатора.

Синтезированный материал в дальнейшем был передан в научную лабораторию радиоактивных веществ и технологий Томского политехнического университета, где прошел апробацию как компонент катализатора в водородной топливной ячейке (Акт испытаний прилагается).

5.5. Выводы по главе 5

1. Экспериментально установлено, что при увеличении доли исходного молибдена в продукте синтеза повышается содержание карбида молибдена. Причем наибольший выход фазы карбида молибдена Mo_2C наблюдается при энергии дуги ~ 50 кДж.

2. По данным растровой электронной микроскопии установлено, что частицы карбида молибдена, полученные при разном времени воздействия электродуговой плазмы, имеют преимущественно сферическую форму, причем с увеличением времени синтеза средний размер частиц уменьшается с 2 мкм до 200 нм.

3. Установлено, что наноразмерная фракция в синтезированном продукте представляет собой углерод-азотную графитоподобную матрицу, в которой находятся наноразмерные частицы молибдена и карбидов молибдена, при этом средний размер частиц составляет 4-6 нм.

4. По результатам исследований установлено, что образец с наибольшей долей меламина в исходной смеси (MoCN-2) имеет наивысшую и стабильную электрокаталитическую активность с перенапряжением -148 мВ при плотности тока 10 мА/см^2 в щелочном электролите.

5. Экспериментально показано, что под действием атмосферной плазмы дугового разряда постоянного тока получен электрокаталитический материал на

основе карбида молибдена в углерод-азотной графитоподобной матрице, каталитическая активность которого подтверждена ресурсными испытаниями продолжительностью до 15 дней, что доказывает возможность применения полученных материалов в качестве катализаторов/компонентов катализаторов в реакции получения водорода из воды методом электролиза.

6. Определено, что по результатам сравнения катализатора до и после проведения ресурсных испытаний в течение двух недель методами РФА, РФЭС и РЭМ показано, что структура материала существенно не меняется, что подтверждает стабильность полученного катализатора, синтезированного в системе элементов Мо-С-N безвакуумным электродуговым методом. В настоящее время материал используется в составе катализатора в лабораторной водородной топливной ячейке.

Заключение

Таким образом, подведены основные итоги диссертационного исследования, сформулированы основные результаты и выводы:

1. Экспериментально установлено, что реализованные и оцененные условия, возникающие при горении дугового разряда постоянного тока в полости графитового стакана (в присутствии углерода, меламина и молибдена), а именно, состав формирующейся газовой среды, содержащей CO, CO₂, H₂, а также температура материала (не менее 1500 °С) обеспечивают синтез углеродных наноструктур, углерод-азотных графитоподобных кристаллических фаз и карбидов молибдена в углерод-азотной матрице.

2. Модернизированная конструкция системы позиционирования, реализованная на базе шагового двигателя, и схемы расположения электродов разрядного контура для плазменной обработки исходной смеси переменного состава, содержащей диэлектрический компонент, позволяет реализовать стабильное горение дугового разряда.

3. Экспериментально определены характеристики процесса синтеза (сила тока от 80 до 200 А, время горения дугового разряда от 5 до 20 с, масса исходной смеси от 0,5 до 2,0 г), их рабочие и пороговые значения, которые обеспечивают синтез углеродных, углерод-азотных кристаллических графитоподобных материалов, а также ультрадисперсного карбида молибдена в углерод-азотной матрице и позволяют влиять на фазовый и химический составы, а также морфологические особенности продуктов синтеза, полученных при прямом и косвенном воздействии электродуговой плазмы.

4. Установлено, что при заданных параметрах процесса синтеза (время воздействия 20 с при силе тока 200 А) получено 0,9 г конечного продукта в кратковременном рабочем цикле атмосферного дугового реактора, что соответствует энергоемкости 130 кДж/г.

5. Определено, что воздействием атмосферной плазмы дугового разряда постоянного тока на исходную смесь, содержащую смесь порошков молибдена,

углерода и меламина в массовом соотношении 1:2:1, синтезируется электрокаталитический материал на основе карбида молибдена в углерод-азотной графитоподобной матрице, каталитическая активность которого подтверждена ресурсными испытаниями продолжительностью до 15 дней, что доказывает возможность применения полученных материалов в качестве катализаторов/компонентов катализаторов в реакции получения водорода из воды методом электролиза.

Список принятых сокращений и условных обозначений

CN _x	– графитоподобный нитрид углерода
CO ₂ RR	– реакция восстановления углекислого газа
FWHM	– ширина рефлекса на полувысоте
HER	– реакция выделения водорода
NRR	– реакция восстановления азота
OER	– реакция выделения кислорода
ORR	– реакция восстановления кислорода
БПФ	– быстрое преобразования Фурье
БЭТ	– метод Брунауэра-Эммета-Теллера
ЕДЭС	– емкость двойного электрического слоя
ЕИС	– электрохимическая импедансная спектроскопия
ПЭМ	– просвечивающая электронная микроскопия
РФА	– рентгенофазовый анализ
РФЭС	– рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
РЭМ	– растровая электронная микроскопия
СУ	– стеклоуглеродный электрод
УНТ	– углеродные нанотрубки
ЦВА	– циклическая вольтамперометрия
ЭДС	– энергодисперсионная спектрометрия

Список литературы

1. Cai F., Guo Y., Ibrahim J.J., Zhang J., Sun Y. A highly active and stable Pd/MoC catalyst for hydrogen production from methanol decomposition // Appl. Catal. B Environ. – 2021. – V. 299. – № 120648.
2. Li R., Li Y., Yang P., Wang D., Xu H., Wang B., Meng F., Zhang J., An M. Electrodeposition: Synthesis of advanced transition metal-based catalyst for hydrogen production via electrolysis of water // J. Energ. Chem. – 2021. – V. 57. – P. 547–566.
3. Abdin Z., Zafaranloo A., Rafiee A., Mérida W., Lipinski W., Khalilpour K.R. Hydrogen as an energy vector // Renew. Sustain. Energy Rev. – 2020. – V. 120. – № 109620.
4. Sordakis K., Tang C., Vog L.K., Junge H., Dyson P.J., Beller M., Laurenczy G. Homogeneous catalysis for sustainable hydrogen storage in formic acid and alcohols // Chem. Rev. – 2018. – V. 118. – P. 372–433.
5. European Commission. Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European economic and social committee and the committee of the regions. A hydrogen strategy for a climate-neutral Europe. Brussels, 8.7.2020. COM (2020) 301 final. – URL: https://ec.europa.eu/energy/sites/ener/files/hydrogen_strategy.pdf
6. Dawood F., M. Anda, Shafiullah G.M. Hydrogen production for energy: An overview // Int. J. Hydrogen Energy. – 2020. – V. 45. – P. 3847–3869.
7. Nikolaidis P., Poullikkas A. A comparative overview of hydrogen production processes // Renew. Sustain. Energy Rev. – 2017. – V. 67. – P. 597–611.
8. Lu Q., Zhang J., Zhao L., Liu M., Yin Y. Research progress on hydrogen production through biomass gasification in supercritical water // Mod. Chem. Ind. – 2018. – V. 38. – P. 29-33.
9. Wang J.L., Yin Y.N. Principle and application of different pretreatment methods for enriching hydrogen-producing bacteria from mixed cultures // Int. J. Hydrogen Energy. – 2017. – V. 42. – P. 4804–4823.

10. Baykara S.Z. Hydrogen: a brief overview on its sources, production and environmental impact // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2018. – V. 43. – P. 10605–10614.
11. El-Emam R.S., Özcan H. Comprehensive review on the techno-economics of sustainable large-scale clean hydrogen production // *J. Clean Prod.* – 2019. – V. 220. – P. 593-609.
12. Ji M., Wang J. Review and comparison of various hydrogen production methods based on costs and life cycle impact assessment indicators // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2021. – V. 46. – P. 38612–38635.
13. Zhang X.Y., Yu W.L., Zhao J., Dong B., Liu C.G., Chai Y.M. Recent development on self-supported transition metal-based catalysts for water electrolysis at large current density // *Applied Materials Today*. – 2021. – V. 22. – № 100913.
14. Levene J.I., Mann M.K., Margolis R.M., Milbrandt A. An analysis of hydrogen production from renewable electricity sources// *Sol. Energy*. – 2007. – V. 81(6). – P. 773-780.
15. Sun Y., Liao H., Wang J., Chen B., Sun S., Ong S.J.H., Xi S., Diao C., Du Y., Wang J., Breese M.B.H., Li S., Zhang H., Xu Z.J. Covalency competition dominates the water oxidation structure-activity relationship on spinel oxides // *Nature Catal.* – 2020. – V. 3. – P. 554-563.
16. Zhang H., Jin M., Xia Y. Enhancing the catalytic and electrocatalytic properties of Pt-based catalysts by forming bimetallic nanocrystals with Pd // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – V. 41. – P. 8035–8049.
17. Kim J.K., Park S.-K., Kang Y.C. Structure-optimized CoP-carbon nanotube composite microspheres synthesized by spray pyrolysis for hydrogen evolution reaction // *J. Alloys Compd.* – 2018. – V. 763. – P. 652–661.
18. Qu K., Zheng Y., Jiao Y., Zhang X., Dai S., Qiao S.-Z. Polydopamine-inspired, dual heteroatom-doped carbon nanotubes for highly efficient overall water splitting // *Adv. Energy Mater.* – 2017. – V. 7. – № 1602068.
19. Ma Y., Guan G., Hao X., Cao J., Abudula A. Molybdenum carbide as alternative catalyst for hydrogen production – a review // *Renew. Sustain. Energy Rev.* – 2017. – V. 75. – P. 1101–1129.

20. Yang X., Feng X., Tan H., Zang H., Wang X., Wang Y., Wang E., Li Y. N-Doped graphene-coated molybdenum carbide nanoparticles as highly efficient electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction // *J. Mater. Chem. A.* – 2016. – V. 4. – P. 3947–3954.
21. Morales-Guio C.G., Stern L.A., Hu X. Nanostructured hydrotreating catalysts for electrochemical hydrogen evolution // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – V. 43. – P. 6555–6569.
22. Regmi Y.N., Wan C., Duffee K.D., Leonard B.M. Nanocrystalline Mo₂C as a bifunctional water splitting electrocatalyst // *ChemCatChem.* – 2015. – V. 7. – P. 3911–3915.
23. Liu Y., Yu G., Li G.D., Sun Y., Asefa T., Chen W., Zou X. Coupling Mo₂C with nitrogen-rich nanocarbon leads to efficient hydrogen-evolution electrocatalytic sites// *Chem. Int. Ed.* – 2015. – V. 54. – P. 10752–10757.
24. Huo L., Liu B., Zhang G., Zhang J. A universal strategy to fabricate twodimensional layered mesoporous Mo₂C electrocatalyst hybridized on graphene sheets with high activity and durability for hydrogen generation // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2016. – V. 8. – P. 18107–18118.
25. Yin J., Fan Q., Li Y., Cheng F., Zhou P., Xi P., Sun S. Ni–C–N nanosheets as catalyst for hydrogen evolution reaction // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. – V. 138. – P. 14546–14549.
26. Xie J., Li S., Zhang X., Zhang J., Wang R., Zhang H., Pan B., Xie Y. Atomically-thin molybdenum nitride nanosheets with exposed active surface sites for efficient hydrogen evolution // *Chem. Sci.* – 2014. – V. 5. – P. 4615–4620.
27. Gong S., Jiang Z., Shi P., Fan J., Xu Q., Min Y. Noble-metal-free heterostructure for efficient hydrogen evolution in visible region: molybdenum nitride/ultrathin graphitic carbon nitride // *Appl. Catal. B Environ.* – 2018. – V. 238. – P. 318–327.
28. Vrubel H., Hu X. Molybdenum boride and carbide catalyze hydrogen evolution in both acidic and basic solutions // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2012. – V. 51. – P. 12703–12706.

29. Gao S., Liu Y., Li G.D., Guo Y., Zou Y., Zou X. General urea-assisted synthesis of carbon-coated metal phosphide nanoparticles for efficient hydrogen evolution electrocatalysis // *Electrochim. Acta.* – 2016. – V. 199. – P. 99–107.
30. Ma Y.Y., Wu C.X., Feng X.J., Tan H.Q., Yan L.K., Liu Y., Kang Z.H., Wang E.B., Li Y.G. Highly efficient hydrogen evolution from seawater by a low-cost and stable CoMoP@C electrocatalyst superior to Pt/C // *Energy Environ. Sci.* – 2017. – V. 10. – P. 788–798.
31. Li J., Wei G., Zhu Y., Xi Y., Pan X., Ji Y., Zatonovsky I.V., Han W. Hierarchical NiCoP nanocone arrays supported on Ni foam as an efficient and stable bifunctional electrocatalyst for overall water splitting // *J. Mater. Chem. A.* – 2017. – V. 5. – P. 14828–14837.
32. Lu M., Li L., Chen D., Li J., Klui N.I., Han W. MOF-derived nitrogen-doped CoO@CoP arrays as bifunctional electrocatalysts for efficient overall water splitting // *Electrochim. Acta.* – 2020. – V. 330. – № 135210.
33. Feng L.L., Yu G., Wu Y., Li G.D., Li H., Sun Y., Asefa T., Chen W., Zou X. High-Index faceted Ni₃S₂ nanosheet arrays as highly active and ultrastable electrocatalysts for water splitting // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – V. 137. – P. 14023–14026.
34. Jiang J., Zhu L., Chen H., Sun Y., Lin H., Han S. Effect of nickel-doped FeS₂ nanoparticles-reduced graphene oxide electrocatalysts for efficient hydrogen evolution // *J. Alloy Compd.* – 2019. – V. 775. – P. 1293–1300.
35. Li R., Li Y., Yang P., Wang D., Xu H., Wang B., Meng F., Zhang J., An M. Electrodeposition: Synthesis of advanced transition metal-based catalyst for hydrogen production via electrolysis of water // *J. Energy Chem.* – 2021. – Vol. 57. – P. 547–566.
36. Wan C., Regmi Y.N., Leonard B.M. Multiple phases of molybdenum carbide as electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2014. – Vol. 53. – P. 6407–6410.
37. Karaca E., Bağcı S., Tütüncü H.M., Uzunok H.Y., Srivastava G.P. Theoretical investigation of electron-phonon interaction in the orthorhombic phase of Mo₂C // *J. Alloys Compd.* – 2019. – Vol. 788. – P. 842–851.

38. Wu K., Yang C., Zhu Y., Wang J., Wang X., Liu C., Liu Y., Lu H., Liang B., Li Y. Synthesis-Controlled α - and β -Molybdenum Carbide for Base-Promoted Transfer Hydrogenation of Lignin to Aromatic Monomers in Ethanol // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2019. – Vol. 58. – P. 20270–20281.
39. Tao Y., Zhu S., Pan Z., Qiu S., Shen X. Preparation and process investigation of molybdenum carbide and their N-doped analogue by calcination // *J. Solid State Chem.* – 2019. – Vol. 280. – № 120961.
40. Li Y., Yin Z., Liu X., Cui M., Chen S., Ma T. Current progress of molybdenum carbide-based materials for electrocatalysis: potential electrocatalysts with diverse applications // *Mater. Today Chem.* – 2021. – Vol. 19. – № 100411.
41. Guo J., Wang J., Wu Z., Lei W., Zhu J., Xia K., Wang D. Controllable synthesis of molybdenum-based electrocatalysts for a hydrogen evolution reaction // *J. Mater. Chem. A.* – 2017. – Vol. 5. – P. 4879–4885.
42. Wu C., Li J. Unique Hierarchical Mo₂C/C Nanosheet Hybrids as Active Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2017. – Vol. 9. – P. 41314–41322.
43. Wu H.B., Xia B.Y., Yu L., Yu X.-Y., Lou X.W. Porous molybdenum carbide nano-octahedrons synthesized via confined carburization in metal-organic frameworks for efficient hydrogen production // *Nat. Commun.* – 2015. – Vol. 6. – P. 6512–6519.
44. Du C., Huang H., Wu Y., Song W. Ultra-efficient electrocatalytic hydrogen evolution at one-step carbonization generated molybdenum carbide nanosheets/N-doped carbon // *Nanoscale.* – 2016. – Vol. 8. – P. 16251–16258.
45. Wang H., Xu X., Ni B., Li H., Bian W., Wang X. 3D self-assembly of ultrafine molybdenum carbide confined in N-doped carbon nanosheets for efficient hydrogen production // *Nanoscale.* – 2017. – Vol. 9. – P. 15895–15900.
46. Yang H., Chen X., Hu G., Chen W.-T., Bradley S.J., Zhang W., Verma G., Nann T., Jiang A., Kruger P.E., Wang X., Tian H., Waterhouse G.I.N., Telfer S.G., Ma S. Highly efficient electrocatalytic hydrogen evolution promoted by O–Mo–C interfaces of ultrafine β -Mo₂C nanostructures // *Chem. Sci.* – 2020. – Vol. 11. – P. 3523–3530.

47. Gao W., Shi Y., Zhang Y., Zuo L., Lu H., Huang Y., Fan W., Liu T. Molybdenum carbide anchored on graphene nanoribbons as highly efficient All-pH hydrogen evolution reaction electrocatalyst // *ACS Sustainable Chem. Eng.* – 2016. – Vol. 4. – P. 6313–6321.
48. Kuznetsov D.A., Chen Z., Kumar P.V., Tsoukalou A., Kierzkowska A., Abdala P.M., Safonova O.V., Fedorov A., Müller C.R. Single site cobalt substitution in 2D molybdenum carbide (MXene) enhances catalytic activity in the hydrogen evolution reaction // *J. Am. Chem. Soc.* – 2019. – Vol. 141. – P. 17809–17816.
49. Ojha K., Saha S., Kolev H., Kumar B., Ganguli A.K. Composites of graphene-Mo₂C rods: highly active and stable electrocatalyst for hydrogen evolution reaction // *Electrochim. Acta.* – 2016. – Vol. 193. – P. 268–274.
50. Lin H.L., Shi Z.P., He S., Yu X., Wang S.N., Gao Q.S., Tang Y. Heteronanowires of MoC–Mo₂C as efficient electrocatalysts for hydrogen evolution reaction // *Chem. Sci.* – 2016. – Vol. 7. – P. 3399–3405.
51. Fan X., Liu Y., Peng Z., Zhang Z., Zhou H., Zhang X., Yakobson B.I., Goddard III W. A., Guo X., Hauge R.H., Tour J.M. Atomic H-induced Mo₂C hybrid as an active and stable bifunctional electrocatalyst // *ACS Nano.* – 2017. – Vol. 11. – P. 384–394.
52. Zhang L.N., Li S.H., Tan H.Q., Khan S.U., Ma Y.Y., Zang H.Y., Wang Y.H., Li Y.G. MoP/Mo₂C@C: a new combination of electrocatalysts for highly efficient hydrogen evolution over the entire pH range // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2017. – Vol. 9. – P. 16270–16279.
53. Yu Z.Y., Duan Y., Gao M.R., Lang C.C., Zheng Y.R., Yu S.H. One-dimensional porous carbon-supported Ni/Mo₂C dual catalyst for efficient water splitting // *Chem. Sci.* – 2017. – Vol. 8. – P. 968–973.
54. Jing S., Zhang L., Luo L., Lu J., Yin S., Shen P.K., Panagiotis T. N-doped porous molybdenum carbide nanobelts as efficient catalysts for hydrogen evolution reaction // *Appl. Catal. B Environ.* – 2018. – Vol. 224. – P. 533–540.

55. Zheng Y., Jiao Y., Zhu Y., Li L.H., Han Y., Chen Y., Du A., Jaroniec M., Qiao S.Z. Hydrogen evolution by a metal-free electrocatalyst // *Nat. Commun.* – 2014. – Vol. 5. – P. 1–8.
56. Zheng Y., Jiao Y., Li L.H., Xing T., Chen Y., Jaroniec M., Qiao S.Z. Toward design of synergistically active carbon-based catalysts for electrocatalytic hydrogen evolution // *ACS Nano*. – 2014. – Vol. 8. – P. 5290–5296.
57. He C., Tao J. Synthesis of nanostructured clean surface molybdenum carbides on graphene sheets as efficient and stable hydrogen evolution reaction catalysts // *Chem. Commun.* – 2015. – Vol. 51. – P. 8323–8325.
58. Baklanova O.N., Vasilevich A.V., Lavrenov A.V., Drozdov V.A., Muromtsev I.V., Arbuzov A.B., Trenikhin M.V., Sigaeva S.S., Temerev V.L., Gorbunova O.V., Likholobov V.A., Nizovskii A.I., Kalinkin A.V. Molybdenum carbide synthesized by mechanical activation in an inert medium // *J. Alloys Compd.* – 2017. – Vol. 698. – P. 1018–1027.
59. Clougherty E.V., Lothrop K.H., Kafalas J.A. A new phase formed by high-pressure treatment: face-centered cubic molybdenum monocarbide // *Nature*. – 1961. – Vol. 191. – P. 1194.
60. Ivanovskii A.L., Anisimov V.I., Gubanov V.A. Effect of structural defects on the electronic structure and stability of cubic molybdenum carbide // *J. Structural Chem.* – 1989. – Vol. 30. – P. 184–189.
61. Kaye G. Face centered cubic molybdenum monocarbide // *Nature*. – 1962. – Vol. 4847. – P. 1195–1196.
62. Sathish C.I., Guo Y., Wang X., Tsujimoto Y., Li J., Zhang A., Matsushita Y., Shi Y., Tian H., Yang H., Li J., Yamaura K. Superconducting and structural properties of δ -MoC_{0.681} cubic molybdenum carbide phase // *J. Solid State Chem.* – 2012. – Vol. 196. – P. 279–585.
63. De Bonis A., Santagata A., Sansone M., Rau J.V., Mori T., Teghil R. Femtosecond pulsed laser ablation of molybdenum carbide: Nanoparticles and thin film characteristics // *Appl. Surf. Sci.* – 2013. – Vol. 278. – P. 321–324.

64. Teghil R., De Bonis A., Galasso A., Villani P., Santagata A., Ferro D., Barinov S.M. Nanostructured thin films obtained by ultra-short pulse laser deposition of vanadium carbide // *Appl. Surf. Sci.* – 2009. – Vol. 255. – P. 5220.
65. Madrigal-Camacho M., Vilchis-Nestor A.R., Camacho-López M., Camacho-López M.A. Synthesis of MoC@Graphite NPs by short and ultra-short pulses laser ablation in toluene under N₂ atmosphere // *Diamond Relat. Mater.* – 2018. – Vol. 82. – P. 63–69.
66. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling // *Prog. Mater. Sci.* – 2001. – Vol. 46. – P. 1–184.
67. Paolo M., Caër G.L. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1991. – Vol. 74. – P. 1382.
68. Paolo M., Caër G.L. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – Vol. 75. – P. 2749.
69. Xia Z.P., Shen Y.Q., Shen J.J., Li Z.Q. Mechanochemical synthesis of molybdenum carbides by ball milling at room temperature // *J. Alloys Compd.* – 2008. – Vol. 453. – P. 185–190.
70. Torabi O., Golabgir M.H., Tajizadegan H., Torabi H. A study on mechanochemical behavior of MoO₃–Mg–C to synthesize molybdenum carbide // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 2014. – Vol. 47. – P. 18–24.
71. Vasilevich A.V., Baklanova O.N., Golinskij D.V., Trenihin M.V., Lavrenov A.V. Mechanochemical Synthesis of Fine Carbide-Containing Catalysts for Hydroconversion of Heavy Oil Residues // *J. Sib. Fed. Univ.* – 2018. – Vol. 11 (4). – P. 564–574.
72. Vasilevich A.V., Baklanova O.N., Lavrenov A.V., Knyazheva O.A., Gulyaeva T.I., Trenikhin M.V., Likholobov V.A. Synthesis and characterization of massive molybdenum carbides and supported carbide-containing catalysts Mo₂C/C prepared through mechanical activation // *Catalogue Index.* – 2014. – Vol. 6. – P. 8–16.
73. Vasilevich A.V., Baklanova O.N., Lavrenov A.V. Molybdenum Carbides: Synthesis and Application in Catalysis // *Solid Fuel Chemistry.* – 2020. – Vol. 54. – P. 354–361.

74. Gavrilova N., Myachina M., Nazarov V., Skudin V. Simple synthesis of molybdenum carbides from molybdenum blue nanoparticles // *Nanomaterials*. – 2021. – Vol. 11. – P. 873.
75. Lan K., Gong L., Yang M., Huang X., Jiang P., Wang K., Ma L., Li R. Nitrogen and phosphorus dual-doping carbon shells encapsulating ultrafine Mo₂C particles as electrocatalyst for hydrogen evolution // *J. Colloid Interface Sci.* – 2019. – Vol. 553. – P. 148–155.
76. Tang C., Hu Q., Li F., He C., Chai X., Zhu C., Liu J., Zhang Q., Zhu B., Fan L. Coupled molybdenum carbide and nitride on carbon nanosheets: an efficient and durable hydrogen evolution electrocatalyst in both acid and alkaline media // *Electrochim. Acta*. – 2018. – Vol. 280. – P. 323–331.
77. An K., Xu X., Liu X. Mo₂C-Based electrocatalyst with biomass-derived sulfur and nitrogen Co-doped carbon as a matrix for hydrogen evolution and organic pollutant removal // *ACS Sustain. Chem. Eng.* – 2017. – Vol. 6. – P. 1446–1455.
78. Guo T., Zhang X., Liu T., Wu Z., Wang D. Co-activated biochar-derived molybdenum carbide as efficient electrocatalysts for hydrogen evolution // *Appl. Surf. Sci.* – 2020. – Vol. 509. – P. 144879.
79. Kang Q., Li M., Wang Z., Lu Q., Gao F. Agaric-derived N-doped carbon nanorod arrays@nanosheet networks coupled with molybdenum carbide nanoparticles as highly efficient pH-universal hydrogen evolution electrocatalysts // *Nanoscale*. – 2020. – Vol. 12. – P. 5159–5169.
80. Li G., Yu J., Zhou Z., Li R., Xiang Z., Cao Q., Zhao L., Wang X., Peng X., Liu H., Zhou W. N-doped Mo₂C nanobelts/graphene nanosheets bonded with hydroxyl nanocellulose as flexible and editable electrode for hydrogen evolution reaction // *iScience*. – 2019. – Vol. 19. – P. 1090–1100.
81. Jia J., Xiong T., Zhao L., Wang F., Liu H., Hu R., Zhou J., Zhou W., Chen S. Ultrathin N-doped Mo₂C nanosheets with exposed active sites as efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reactions // *ACS Nano*. – 2017. – Vol. 11. – P. 12509–12518.

82. Xiong T., Jia J., Wei Z., Zeng L., Deng Y., Zhou W., Chen S. N-doped carbonwrapped Mo_xC heterophase sheets for high-efficiency electrochemical hydrogen production // *Chem. Eng. J.* – 2019. – Vol. 358. – P. 362–368.
83. Ren J.-T., Chen L., Yang D.-D., Yuan Z.-Y. Molybdenum-based nanoparticles (Mo_2C , MoP and MoS_2) coupled heteroatoms-doped carbon nanosheets for efficient hydrogen evolution reaction // *Appl. Catal. B Environ.* – 2020. – Vol. 263. – P. 118352.
84. Zhao L., Yuan H., Sun D., Jia J., Yu J., Zhang X., Liu X., Liu H., Zhou W. Active facet regulation of highly aligned molybdenum carbide porous octahedrons via crystal engineering for hydrogen evolution reaction // *Nano Energy.* – 2020. – Vol. 77. – P. 105056.
85. Ma R., Zhou Y., Chen Y., Li P., Liu Q., Wang J. Ultrafine molybdenum carbide nanoparticles composited with carbon as a highly active hydrogen-evolution electrocatalyst // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2015. – Vol. 54. – P. 14723–14727.
86. Arora N., Sharma N.N. Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review // *Diamond Relat. Mater.* – 2014. – Vol. 50. – P. 135–150.
87. Agawal A., Yi G.-C. Chapter Two - Sample pretreatment with graphene materials // *Compr. Anal. Chem.* – 2020. – Vol. 91. – P. 21–47.
88. Zaikovskii A., Novopashin S. Effects of the arc-discharge parameters on the morphology and the electrical conductivity of the synthesized carbon materials // *Materials today: proceedings.* – 2017. – Vol. 4 (11). – P. 11406–11410.
89. Pak A.Y., Kokorina A.I. Effect of Energy on the Phase Composition of the Product of Arc Discharge Synthesis in the Tungsten–Carbon System Obtained in a Self-Shielding Autonomous Gas Environment // *Inorg. Mater. Appl. Research,* – 2021, – Vol. 12(2). – P. 544–550.
90. Pak A.Y., Mamontov G.Y. Boron Carbide Synthesis in Low-Voltage DC Electric Arc Initiated in Open Air // *Techn. Phys. Lett.* – 2018. – Vol. 44(7). – P. 615–617.
91. Pak A.Ya., Grinchuk P.S., Gumovskaya A.A., Vassilyeva Yu.Z. Synthesis of transition metal carbides and high-entropy carbide TiZrNbHfTaC_5 in self-shielding DC arc discharge plasma // *Ceram. Int.* – 2021. – V. 48. – № 3. – P. 3818–3825.

92. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // *Nature*. – 1991. – Vol. 354. – P. 56–58.
93. Saito Y., Matsumoto T., Nishikubo K. Encapsulation of carbides of chromium, molybdenum and tungsten in carbon nanocapsules by arc discharge // *J. Cryst. Growth*. – 1997. – Vol. 172. – P. 163–170.
94. Yosida Y., Oguro I. Superconductivity in a high-temperature cubic phase of MoC_x encapsulated in the multiwall carbon nanocages // *Phys. C Superconductivity*. – 2006. – Vol. 442. – P. 97–100.
95. Berkman J.A., Jagannatham M., Reddy R.D., Haridoss P. Synthesis of thin bundled single walled carbon nanotubes and nanohorn hybrids by arc discharge technique in open air atmosphere // *Diam. Relat. Mater.* – 2015. – Vol. 55. – P. 12–15.
96. Joshi R., Engstler J., Nair P.K., Haridoss P., Schneider J. High yield formation of carbon nanotubes using a rotating cathode in open air // *Diam. Relat. Mater.* – 2008. – Vol. 18. – P. 913–919.
97. Zhao J., Su Y., Yang Z., Wei L., Wang Y., Zhang Y. Arc synthesis of double-walled carbon nanotubes in low pressure air and their superior field emission properties // *Carbon*. – 2013. – Vol. 53. – P. 92–98.
98. Li N., Wang Z., Zhao K., Shi Z., Gu Z., Xu S. Synthesis of single-wall carbon nanohorns by arc-discharge in air and their formation mechanism // *Carbon*. – 2010. – Vol. 48. – P. 1580–1585.
99. Su Y., Wei H., Li T., Geng H., Zhang Y. Low-cost synthesis of single-walled carbon nanotubes by low-pressure air arc discharge // *Mater. Research Bull.* – 2014. – V. 50. – P. 23–25.
100. Chiu S.-C., Huang C.-W., Li Y.-Y. Synthesis of High-Purity Silicon Carbide Nanowires by a Catalyst-Free Arc-Discharge Method // *J. Phys. Chem. C*. – 2007. – Vol. 111. – P. 10294–10297.
101. Pak A.Y., Shanenkov I.I., Mamontov G.Y., Kokorina A.I. Vacuumless synthesis of tungsten carbide in a self-shielding atmospheric plasma of DC arc discharge // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 2020. – Vol. 93. – P. 105343.

102. Патент № 2731094 Российская Федерация, МПК C01B 32/963 (2017. 01), C04B 35/52 (2006. 01), C04B 35/565 (2006. 01), C04B 35/581 (2006. 01). Способ получения порошка, содержащего карбид кремния и нитрид алюминия из золы природного угля: № 2020111641: заявл. 20. 03. 2020: опубл. 28. 08. 2020 / Пак А. Я., Мамонтов Г. Я., Губин В. Е., Васильева Ю. З.; заявитель ФГАОУ ВО НИ ТПУ. – 4 с.: ил. – Текст: непосредственный.

103. Pak A. Y., Ivashutenko A. S., Zakharova A. A., Vassilyeva Y. Z. Cubic SiC nanowire synthesis by DC arc discharge under ambient air conditions // Surf. Coat. Technol. – 2020. – V. 387. – № 125554.

104. Pak A.Ya., Yakich T.Yu., Mamontov G.Ya., Rudmin M.A., Vassilyeva Yu.Z. Obtaining Titanium Carbide in an Atmospheric Electric Discharge Plasma // Technical Physics. – 2020. – V. 65. – № 5. – P. 771–776.

105. Патент № 191334 U1 Российская Федерация, МПК B22F 9/14(2006. 01), B22F 1/00(2006. 01), C01B 32/949(2017. 01), C01G 41/00(2006. 01). Устройство для получения порошка на основе карбида вольфрама: № 2019111856: заявл. 19. 04. 2019: опубл. 01. 08. 2019. / Пак А.Я., Васильева Ю.З.; заявитель ФГАОУ ВО НИ ТПУ. – 9 с.: ил. – Текст: непосредственный.

106. Герасимов Р. Д., Васильева Ю. З., Пак А. Я. Управление и мониторинг параметров рабочего цикла двухосевого электродугового реактора в автоматическом и ручном режимах. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2021662706 от 03.08.2021.

107. Larionov K.B., Gromov A.A. Non-isothermal oxidation of coal with $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ additives // Int. J. Coal. Sci. Technol. – 2019. –V. 6(1). – P. 37–50.

108. Shimizu T., Tashiro S., Tanaka M., Inaba T. Simulating effects of gas flow on arc plasma to anode heat transfer during incinerator ash treatment // Thin Solid Films. – 2009. – V. 518. – P. 952–956.

109. Wang X., Luo Y., Chi L., Fan D. Numerical investigation of transport phenomena of arc plasma in argon-oxygen gas mixture // Int. J. Heat Mass Transfer. – 2020. – V. 154. – № 119708.

110. Zhong L., Gu Q., Wu B. Deep learning for thermal plasma simulation: Solving 1-D arc model as an example // *Comput. Phys. Commun.* – 2020. – V. 257. – № 107496.
111. Guardia-Valenzuela J., Bertarelli A., Carra F., Mariani N., Bizzaro S., Arenal R. Development and properties of high thermal conductivity molybdenum carbide - graphite composites // *Carbon.* – 2018. – V. 135. – P. 72–84.
112. Toth L. Transition metal carbides and nitrides. – Москва: Изд-во Мир, 1974. – С. 770.
113. Фиалко М.Б., Кумок В.Н. Лекции по планированию эксперимента. – Томск: Издательство Томского университета, 1977. – 132 с.
114. Плаксин Г. В., Бакланова О. Н., Лавренов А. В., Лихолобов В. А. Углеродные материалы семейства СИБУНИТ и некоторые методы регулирования их свойств // *Химия твердого тела.* – 2014. – № 6. – С. 26–32.
115. Пак А.Я., Васильева Ю.З. Синтез заполненных карбидом вольфрама многостенных углеродных нанотрубок в атмосферной плазме дугового разряда постоянного тока // *Российские нанотехнологии.* 2019. – Т. 14, № 11-12. – С. 23-27. ПЕРЕВОДНАЯ ВЕРСИЯ: Pak A.Ya., Vassilyeva Yu.Z. Synthesis of tungsten carbide-filled multiwalled carbon nanotubes by DC arc discharge plasma in ambient air // *Nanotechnologies in Russia.* – 2019. – Vol. 14. – P. 531–535.
116. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены. – М.: Логос, 2006. – 376 с.
117. Fang L., Sheng L., An K., Yu L., Ren W., Ando Y., Zhao Y. Effect of adding W to Fe catalyst on the synthesis of SWCNTs by arc discharge // *Physica E.* – 2013. – Vol. 50. – P. 116–121.
118. Зефиоров Н.С. Успехи химии пернитрилов / Зефиоров Н.С., Махоньков Д.И. // *Успехи химии.* – 1980. – Т. XLIX, вып. 4. – С. 637–678.
119. Cohen M.L. Calculation of bulk moduli of diamond and zinc-blende solids // *Phys. Rev. B, Condens. Matter.* – 1985. – V. 32, № 12. – P. 7988–7991.
120. Mattesini M., Matar S.F., Snis A., Etoureau J., Mavromaras A. Relative stabilities, bulk moduli and electronic structure properties of different ultra-hard

materials investigated within the local spin density functional approximation // *J. Mater. Chem.* – 1999. – № 9. – P. 3151–3158.

121. Goglio G., Foy D., Demazeau G. State of Art and recent trends in bulk carbon nitrides synthesis // *Materials Science and Engineering R.* – 2008. – № 58. – P. 195–227.

122. Fang L., Ohfuji H., Shinmei T., Irifune T. Experimental study on the stability of graphitic C_3N_4 under high pressure and high temperature // *Diamond Relat. Mater.* – 2011. – V. 20. – P. 819–825.

123. Wen J., Xie J., Chen X., Li X. A review on g- C_3N_4 -based photocatalysts // *Appl. Surf. Sci.* – 2017. – Vol. 391. – P. 72–123.

124. Khazaei M., Liang Y., Bahramy M.S., Pichierri F., Esfarjani K., Kawazoe Y. High-pressure phases of hydrogen cyanide: formation of hydrogenated carbon nitride polymers and layers and their electronic properties // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2011. – V. 23. – P. 1–12.

125. Zinin P.V., Ming L.C., Sharma S.K., Hong S.M., Xie Y., Irifune T., Shinmei T. Synthesis of new cubic C_3N_4 and diamond-like BC_3 phases under high pressure and high temperature // *J. Phys. Conf. Ser.* – 2008. – № 121. – P. 1–9.

126. Komatsu T. Shock synthesis and characterization of new diamond-like carbon nitrides // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2004. – № 6. – P. 878–880.

127. Collins C., Thadhani N., Iqbal Z. Shock-compression of C-N precursors for possible synthesis of β - C_3N_4 // *Carbon.* – 2001. – № 39. – P. 1175–1181.

128. Zhang J., Li Y., Zhu P., Huang D., W S., Cui Q., Zou G. Graphitic carbon nitride materials synthesized via reactive pyrolysis routes and their properties // *Diamond Relat. Mater.* – 2011. – 20. – P. 385–388.

129. Zhao Y.C., Yu D. L., Zhou H.W., Tian Y. J. Turbostatic carbon nitride prepared by pyrolysis of melamine // *J. Mater. Sci.* – 2005. – 40. – P. 2645–2647.

130. Goglio G., Foy D., Pechnev S., Majimel J., Demazeau G., Guignot N., Andrault D. Evidence for a low-compressibility carbon nitride polymorph elaborated at ambient pressure and mild temperature // *Diamond Relat. Mater.* – Vol. 18, № 4. – P. 627–631.

131. Yin L.-W., Li M.-S., Liu Y.-X., Sui J.-L., Wang J.-M. Synthesis of beta carbon nitride nanosized crystal through mechamochemical reaction // J. Phys.: Condens. Matter. – 2003. – №15. – P. 309–314.
132. Jiang J., Cheng W., Zhang Y., Zhu H., Shen D. Crystalline carbon nitride films prepared by microvave plasma chemical vapor deposition // J. Mater Sci. – 2006. – № 41. – P. 4117–4121.
133. Matsumoto O., Kotaki T., Shikano H., Takemura K., Tanaka S. Synthesis of carbon nitride in plasma arc // J. Electrochem. Soc. – 1994. – Vol. 141 (2). – P. L16–L18.
134. Yan S.C., Li Z. S., Zou Z.G. Photodegradation Performance of g-C₃N₄ Fabricated by Directly Heating Melamine // Langmuir. – 2009. – Vol. 25. – P. 10397–10401.
135. Wu M., Yan J. -M., Zhang X. -W., Zhao M. Synthesis of g-C₃N₄ with heating acetic acid treated melamine and its photocatalytic activity for hydrogen evolution // Appl. Surf. Sci. – 2015. – Vol. 354. – P. 196–200.
136. Rempel A. A. Nanotechnologies. Properties and applications of nanostructured materials // Russ. Chem. Rev. – 2007. – Vol. 76 (5). – P. 435–461.
137. Cullity B.D. & Stock S.R. Elements of X-Ray Diffraction. 3rd Ed. Prentice-Hall Inc. – 2001. – ISBN 0-201-61091-4, pp.149.
138. Шаров М.К., Кабанова К.А. Микродеформация кристаллической решетки твердых растворов PbTe_{1-x}Br_x // Физика и техника полупроводников. – 2014. – Т. 48. – № 11. – С. 1441–1443.
139. Gong S., Jiang Z., Shi P., Fan J., Xu Q., Min Y. Noble-metal-free heterostructure for efficient hydrogen evolution in visible region: Molybdenum nitride/ultrathin graphitic carbon nitride// Appl. Catal. B Environ. – 2018. – Vol. 238. – P. 318–327.
140. Zhao G., Yang H., Liu M., Xu X. Metal-Free Graphitic Carbon Nitride Photocatalyst Goes Into Two-Dimensional Time // Front. Chem. – 2018. – Vol. 10.

141. Han Q., Wang B., Zhao Y., Hu C. G., Qu L. T. A graphitic-C₃N₄ “Seaweed” architecture for enhanced hydrogen evolution// *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2015. – Vol. 54. – P. 11433.
142. Lin Q.Y., Li L., Liang S.J., Liu M.H., Bi J.H., Wu L. Efficient synthesis of monolayer carbon nitride 2D nanosheet with tunable concentration and enhanced visible-light photocatalytic activities // *Appl. Catal. B.* – 2015. – Vol. 163. – P. 135.
143. Sun K., Shen J., Liu Q., Tang H., Zhang M., Zulfigar S., Lei C. Synergistic effect of Co(II)-hole and Pt-electron cocatalysts for enhanced photocatalytic hydrogen evolution performance of P-doped g-C₃N₄ // *Chinese J. Catal.* – 2020. – Vol. 41. – P. 72-81.
144. Патент № 2687423 С1 Российская Федерация, МПК C01B 32/921 (2017.01), C01G 23/00 (2006.01), B22F 9/14 (2006.01), B22F 9/16 (2006.01). Способ получения порошка на основе карбида титана: № 2018130646: заявл. 26.09.2018: опубл. 13.05.2019. / Пак А.Я.; заявитель ФГАОУ ВО НИ ТПУ. – 9 с.: ил. – Текст: непосредственный.
145. Патент № 2700596 С1 Российская Федерация, МПК C01B 32/991(2017.01), B22F 9/14(2006.01). Устройство для получения порошка на основе карбида бора: № 2019111857: заявл. 19.04.2019: опубл. 18.09.2019. / Мартынов Р. С., Пак А. Я., Мамонтов Г.Я.; заявитель ФГАОУ ВО НИ ТПУ. – 9 с.: ил. – Текст: непосредственный.
146. Alexandrou I., Sano N., Burrows A., Meyer R.R., Wang H., Kirkland A.I., Kiely C.J., Amaratunga G.A.J. Structural investigation of MoS₂ core-shell nanoparticles formed by an arc discharge in water // *Nanotechnology.* – 2003. – Vol. 14. – P. 913.
147. Zhang X.F., Guan P.F., Dong X.L. Multidielectric polarizations in the core/shell Co/graphite nanoparticles // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – Vol. 96. – No. 223111.
148. Vassilyeva Y.Z., Pak A.Y., Yakich T.Y., Mamontov G.Y. Morphology features of molybdenum carbide synthesized by DC arc discharge plasma in air // *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* – 2020. – Vol. 971(3). – No. 032045.

149. Xing J., Guo S., Jin T., Li H., Wang Y., Jiao L. Molybdenum carbide in-situ embedded into carbon nanosheets as efficient bifunctional electrocatalysts for overall water splitting // *Electrochim. Acta.* – 2019. – Vol. 298. – P. 305–312.
150. Li J.-S., Wang Y., Liu C., Li S.-L., Wang Y.-G., Gong L.-Z., Dai Z.-H., Li Y.-F., Lan Y.-Q. Coupled molybdenum carbide and reduced graphene oxide electrocatalysts for efficient hydrogen evolution // *Nat. Commun.* – 2016. – Vol. 7. – No. 11204.
151. Deng J., Ren P., Deng D., Bao X. Enhanced electron penetration through an ultrathin graphene layer for highly efficient catalysis of the hydrogen evolution reaction // *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* – 2015. – Vol. 54. – P. 2100–2104.
152. Huang Y., Wang C., Song H., Bao Y., Lei X. Carbon-coated molybdenum carbide nanosheets derived from molybdenum disulfide for hydrogen evolution reaction // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2018. – Vol. 43. – P. 12610–12617.
153. Gao H.F., Yao Z.W., Shi Y., Jia R.R., Liang F.X., Sun Y., Mao W., Wang H.Y. Simple and large-scale synthesis of β -phase molybdenum carbides as highly stable catalysts for dry reforming of methane // *Inorg. Chem. Front.* – 2018. – Vol. 5. – P. 90–99.
154. Yuan S., Xu S., Liu Z., Huang G., Zhang C., Ai J., Li X., Li N. Ultra-small molybdenum carbide nanoparticles in situ entrapped in mesoporous carbon sphere as an efficient catalyst for hydrogen evolution // *ChemCatChem.* – 2019. – Vol. 11. – P. 2643–2648.
155. Li R., Wang S., Cao M., Wang W., Cao M. Ultrafine Mo_2C nanoparticles encapsulated in N-doped carbon nanofibers with enhanced lithium storage performance // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – Vol. 30. – P. 24803–24809.
156. Luo Y., Jin C., Wang Z., Wei M., Yang C., Yang R., Yang R., Chen Y., Liu M. A high-performance oxygen electrode for Li-O_2 batteries: Mo_2C nanoparticles grown on carbon fibers // *J. Mater. Chem. A.* – 2017. – Vol. 5. – P. 5690–5695.
157. Jiang J., Liu Q., Zeng C., Ai L. Cobalt/molybdenum carbide@N-doped carbon as a bifunctional electrocatalyst for hydrogen and oxygen evolution reactions // *J. Mater. Chem. A.* – 2017. – Vol. 5. – P. 16929–16935.

158. Butenko D.S., Zhang X., Zatovsky I.V., Fesych I.V., Li S., Chen R., Chufarov M., Symonenko O., Klyui N.I., Han W. Bi(nanoparticles)/CN_x(nanosheets) nanocomposites as high capacity and stable electrode materials for supercapacitors: the role of urea // Dalton Trans. – 2020. – Vol. 49. – P. 12197–12209.
159. Liu C.H., Tang Y.J., Wang X.L., Huang W., Li S.L., Dong L.Z., Lan Y.Q. Highly active Co–Mo–C/NRGO composite as an efficient oxygen electrode for water–oxygen redox cycle // J. Mater. Chem. A. – 2016. – Vol. 4. – P. 18100–18106.
160. Vassilyeva Y.Z., Butenko D.S., Li S., Han W., Pak A.Y. Synthesis of molybdenum carbide catalyst by DC arc plasma in ambient air for hydrogen evolution // Mater. Chem. Phys. – 2020. – Vol. 254. – No. 123509.
161. Politi J.R.S., Vines F., Rodriguez J.A., Illas F. Atomic and electronic structure of molybdenum carbide phases: bulk and low Miller-index surfaces // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2013. – Vol. 15. – P. 12617–12625.
162. Xia K., Guo J., Xuan C., Huang T., Deng Z., Chen L., Wang D. Ultrafine molybdenum carbide nanoparticles supported on nitrogen doped carbon nanosheets for hydrogen evolution reaction // Chin. Chem. Lett. – 2019. – Vol. 30. – P. 192–196.
163. Васильева Ю.З., Пак А.Я., Кононенко П.Н., Якич Т.Ю., Мостовщиков А.В., Шаненков И.И. Синтез порошков, содержащих карбиды молибдена, безвакуумным электродуговым методом с изменением силы тока // Неорганические материалы. – 2022. – Т. 58, № 3. – С. 277–282.
164. Šljukić B., Santos D.M., Vujković M., Amaral L., Rocha R.P., Sequeira C.A., Figueiredo J.L. Molybdenum carbide nanoparticles on carbon nanotubes and carbon xerogel: low-cost cathodes for hydrogen production by alkaline water electrolysis // ChemSusChem. – 2016. – Vol. 9. – P. 1200–1208.
165. Wang J., Xia H., Peng Z., Lv C., Jin L., Zhao Y., Huang Z., Zhang C. Graphene porous foam loaded with molybdenum carbide nanoparticulate electrocatalyst for effective hydrogen generation // ChemSusChem. – 2016. – Vol. 9. – P. 855–862.

166. Sljukic B., Vujkovic M., Amaral L., Santos D.M.F., Rocha R.P., Sequeira C.A.C., Figueiredo J.L. Carbon-supported Mo_2C electrocatalysts for hydrogen evolution reaction // *J. Mater. Chem. A.* – 2015. – P. 15505–15512.
167. Wang F., Deng W., Li Y., Min S., Zhang Z. In situ embedding of $\text{Mo}_2\text{C}/\text{MoO}_{3-x}$ nanoparticles within a carbonized wood membrane as a self-supported pH-compatible cathode for efficient electrocatalytic H_2 evolution // *Dalton Trans.* – 2020. – Vol. 49. – P. 8557–8565.
168. Morales-Guio C.G., Thorwarth K., Niesen B., Liardet L., Patscheider J., Ballif C., Hu X. Solar hydrogen production by amorphous silicon photocathodes coated with a magnetron sputter deposited Mo_2C catalyst // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2015. – Vol. 137. – P. 7035–7038.
169. Chi J.Q., Shang X., Lu S.S., Dong B., Liu Z.Z., Yan K.L., Gao W.K., Chai Y.M., Liu C.G. $\text{Mo}_2\text{C}@ \text{NC}@ \text{MoS}_x$ porous nanospheres with sandwich shell based on MoO_4^{2-} -polymer precursor for efficient hydrogen evolution in both acidic and alkaline media // *Carbon.* – 2017. – Vol. 124. – P. 555–564.
170. Zhang S., Wang C., Qiu H., Bao Y., Long T., Cai W., Huang Y. Highly graphitic carbon shell on molybdenum carbide nanosheets by iron doping for stable hydrogen evolution // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2020. – Vol. 45. – P. 14368–14374.
171. Yan Q., Yang X.Y., Wei T., Zhou C.L., Wu W., Zeng L.Z., Zhu R.J., Cheng K., Ye K., Zhu K., Yan J., Cao D.X., Wang G.L. Porous $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ nanoparticle clusters supported on walnut shell powders derived carbon matrix for hydrogen evolution reaction // *J. Colloid Interface Sci.* – 2020. – Vol. 563. – P. 104–111.
172. Liu R., Anjass M., Greiner S., Liu S., Gao D., Biskupek J., Kaiser U., Zhang G., Streb C. Bottom-up design of bimetallic cobalt–molybdenum carbides/oxides for overall water splitting // *Chem. Eur. J.* – 2020. – Vol. 26. – No. 4157.
173. Zhu J., Sakaushi K., Clavel G., Shalom M., Antonietti M., Feller T.P. A general salt-templating method to fabricate vertically aligned graphitic carbon nanosheets and their metal carbide hybrids for superior lithium ion batteries and water splitting // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – Vol. 137. – P. 5480–5485.

174. Tao Y.H., Wang X.G., Yue S.N., Li F., Huang H.G., Lu X.G. Molybdenum carbide nanoparticles supported on nitrogen-doped carbon as efficient electrocatalysts for hydrogen evolution reaction // *J. Electroanal. Chem.* 2019. – Vol. 842. – P. 89–97.
175. Li X., Yang L., Su T., Wang X., Sun C., Su Z. Graphene-coated hybrid electrocatalysts derived from bimetallic metal–organic frameworks for efficient hydrogen generation // *J. Mater. Chem. A.* – 2017. – Vol. 5. – P. 5000–5006.
176. Ma L., Ting L.R.L., Molinari V., Giordano C., Yeo B.S. Efficient hydrogen evolution reaction catalyzed by molybdenum carbide and molybdenum nitride nanocatalysts synthesized via the urea glass route // *J. Mater. Chem. A.* – 2015. – Vol. 3. – P. 8361–8368.
177. Zhao X.R., He X.B., Yin F.X., Chen B.H., Li G.R., Yin H.Q. Cobalt-molybdenum carbide@graphitic carbon nanocomposites: metallic cobalt promotes the electrochemical hydrogen evolution reaction // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2018. – Vol. 43. – P. 22243–22252.
178. Xiao P., Yan Y., Ge X., Liu Z., Wang J.Y., Wang X. Investigation of molybdenum carbide nano-rod as an efficient and durable electrocatalyst for hydrogen evolution in acidic and alkaline media // *Appl. Catal. B. Environ.* – 2014. – Vol. 154. – P. 232–237.
179. Lee G.H., Lee M.H., Kim Y.K., Lim H.K., Youn D.H. Facile synthesis of nanostructured molybdenum carbide/nitrogen-doped CNT-RGO composite via a modified urea glass route for efficient hydrogen evolution // *J. Alloys Compd.* – 2019. – Vol. 805. – P. 113–119.
180. Zhang H., Ma Z., Liu G., Shi L., Tang J., Pang H., Wu K., Takei T., Zhang J., Yamauchi Y., Ye J. Highly active nonprecious metal hydrogen evolution electrocatalyst: ultrafine molybdenum carbide nanoparticles embedded into a 3D nitrogen-implanted carbon matrix // *NPG Asia Mater.* – 2016. – Vol. 8. – P. 293.
181. Lin H., Shi Z., He S., Yu X., Wang S., Gao Q., Tang Y. Heteronanowires of MoC–Mo₂C as efficient electrocatalysts for hydrogen evolution reaction // *Chem. Sci.* – 2016. – Vol. 7. – P. 3399–3405.

182. Ma F.X., Wu H.B., Xia B.Y., Xu C.Y., Lou X.W. Hierarchical β -Mo₂C nanotubes organized by ultrathin nanosheets as a highly efficient electrocatalyst for hydrogen production // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2015. – Vol. 54. – P. 15395–15399.

Приложения



Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation
Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education
«National Research Tomsk Polytechnic University» (TPU)
30, Lenin ave., Tomsk, 634050, Russia
Tel. +7-3822-606333, +7-3822-701779,
Fax +7-3822-606444, e-mail: tpu@tpu.ru, tpu.ru
OKPO (National Classification of Enterprises and Organizations):
02069303,
Company Number: 027000890168,
VAT/KPP (Code of Reason for Registration)
7018007264/701701001, BIK 016902004

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский
Томский политехнический университет» (ТПУ)
Ленина, пр., д. 30, г. Томск, 634050, Россия
тел.: +7-3822-606333, +7-3822-701779,
факс +7-3822-606444, e-mail: tpu@tpu.ru, tpu.ru
ОКПО 02069303, ОГРН 1027000890168,
ИНН/ОГП 7018007264/701701001, БИК 016902004



«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по образовательной деятельности
Томского политехнического университета

М.А. Соловьев

2022 г.

АКТ

Настоящим актом подтверждается использование результатов диссертационной работы Васильевой Ю.З. на тему: «Получение ультрадисперсных кристаллических материалов системы Mo-C-N в плазме атмосферного дугового разряда постоянного тока» в учебной и научной деятельности Томского политехнического университета.

Предложенные в работе методика и электродуговое устройство используются при освоении учебной программы студентов в рамках дисциплин «УИРС», «НИРС», обучающихся по ряду направлений подготовки магистров: «Физика», «Теплоэнергетика и теплотехника», «Автоматизация технологических процессов и производств». С использованием результатов диссертационного исследования Васильевой Ю.З. выполнено 2 магистерские диссертации.

Начальник
учебно-методического управления

М.А. Александрова



Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation
Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education
«National Research Tomsk Polytechnic University» (TPU)
30, Lenin ave., Tomsk, 634050, Russia
Tel. +7-3822-606333, +7-3822-701779,
Fax +7-3822-606444, e-mail: tpu@tpu.ru, tpu.ru
ОКПО (National Classification of Enterprises and Organizations):
02069303,
Company Number: 027000890168,
VAT/KPP (Code of Reason for Registration):
7018007264/701701001, БИК 016902004

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский
Томский политехнический университет» (ТПУ)
Ленина, пр., д. 30, г. Томск, 634050, Россия
тел.: +7-3822-606333, +7-3822-701779,
факс: +7-3822-606444, e-mail: tpu@tpu.ru, tpu.ru
ОКПО 02069303, ОГРН 1027000890168,
ИНН/КПП 7018007264/701701001, БИК 016902004



«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по науке и трансферу технологий
Томского политехнического университета

Л.Г. Сухих

» 01 2022 г.

АКТ ИСПЫТАНИЯ

Настоящим актом подтверждается использование результатов диссертационной работы Васильевой Ю.З. на тему: «Получение ультрадисперсных кристаллических материалов системы Mo-C-N в плазме атмосферного дугового разряда постоянного тока» в научной и инновационной деятельности Томского политехнического университета.

Полученный предложенным в диссертационной работе методом материал на основе карбида молибдена успешно прошел испытания в качестве носителя катализатора в водородной топливной ячейке. В ходе испытаний, проведенных на базе Научной лаборатории радиоактивных веществ и технологий Томского политехнического университета исследовалась топливная водородовоздушная ячейка с активной площадью 4 см² и каталитическими слоями, состоящими из наночастиц платины Pt, нанесенных на ультрадисперсные частицы карбида молибдена и углерода. Ячейка испытывалась в течение 20 часов непрерывной работы при выходной мощности ячейки 1 Вт и напряжении 1,2 В. Катализатор такого состава, позволил уменьшить платиновую загрузку и продемонстрировал повышенные показатели стабильности и химической стойкости.

и.о. руководителя научной лаборатории
радиоактивных веществ и технологий

И.В. Ломов

научный сотрудник
научной лаборатории
радиоактивных веществ и технологий

В.В. Сохорева