

06.1;06.4;12.1

## Возможность синтеза наноразмерного карбида молибдена в атмосферной электроразрядной плазме

© А.Я. Пак

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия  
E-mail: ayarak@tpu.ru

Поступило в Редакцию 14 мая 2019 г.

В окончательной редакции 14 мая 2019 г.

Принято к публикации 20 мая 2019 г.

Изложены результаты экспериментальных исследований, свидетельствующие о возможности получения кристаллических фаз карбида молибдена в плазме дугового разряда постоянного тока, инициированного внутри полого графитового катода в воздушной газовой среде при нормальных атмосферных условиях. По данным рентгеновской дифрактометрии в порошковом продукте синтеза идентифицируются две фазы карбида молибдена:  $\text{Mo}_{1.2}\text{C}_{0.8}$  и  $\text{Mo}_2\text{C}$ , а также графит и металлический молибден. По данным просвечивающей электронной микроскопии частицы карбида молибдена находятся в углеродной матрице и характеризуются размерами, преимущественно не превышающими 5–10 нм.

**Ключевые слова:** карбид молибдена, электродуговой синтез, безвакуумный метод.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.17.48217.17877

Карбиды молибдена характеризуются комплексом важных для науки и техники свойств: высокая твердость, износостойкость, коррозионная стойкость, относительно высокая электропроводность и теплопроводность, каталитическая активность, сравнимая с таковой для металлов платиновой группы [1,2]. Комплекс свойств карбидов молибдена позволяет заменить ими металлы платиновой группы в ряде технологий [3], в частности в процессах производства водорода, а именно в составе катализаторов [4]. Получают порошковые материалы на основе карбида молибдена с помощью различных методик, в том числе электродуговых [5,6]. В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований, свидетельствующие о возможности получения кристаллических фаз карбида молибдена в плазме дугового разряда постоянного тока, инициированного в разрядном промежутке между графитовыми электродами, расположенными в открытой воздушной среде. Реализуемый в воздушной среде пониженного и нормального давления электродуговой метод в последние годы активно применяется для получения углеродных наноструктур [7,8], некоторых карбидов [9]. При этом сведений об успешном синтезе карбида молибдена в плазме дугового разряда постоянного тока, инициированного в открытой воздушной среде нормального давления, в научной литературе не обнаружено.

Экспериментальные исследования проводились на лабораторном электродуговом стенде. Графитовые анод и катод подключаются к источнику постоянного тока. Анод выполнен в виде сплошного цилиндра, катод — в виде тигля, на дно которого помещается исходная порошковая смесь ультрадисперсного графита и молибдена в различных массовых соотношениях ( $\text{Mo}/\text{C} = 3/1, 1/1, 1/3, 1/6$ ) в количестве  $0.50 \pm 0.05$  г.

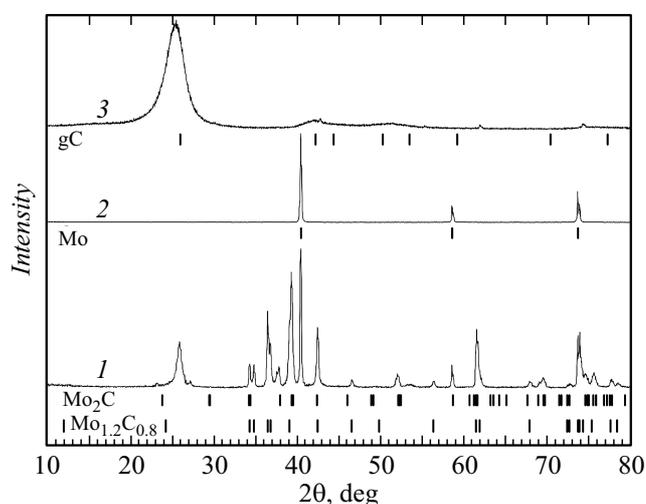
Дно катода, покрытое смесью исходных реагентов, и торец анода образуют разрядный промежуток, величина которого непосредственно после инициирования дуги устанавливается в пределах  $0.5 \pm 0.1$  мм. Сила тока контролируется широтно-импульсным модулятором в составе выпрямительно-инверторного модуля силового источника питания. В рассматриваемой серии экспериментов предварительно устанавливалось значение силы тока, равное 165 А; разряд поддерживался в течение  $10.0 \pm 0.2$  с в каждом эксперименте. Ток разрядного контура и напряжение на дуговом разряде измерялись цифровым двухканальным осциллографом Rigol DS1052E (50 MHz) при помощи датчика тока Honeywell CSLA2DJ и стандартного делителя напряжения (10 : 1). По полученным осциллограммам тока и напряжения рассчитывалась электрическая мощность разряда, а также количество подведенной энергии.

Полученный порошковый продукт электродугового синтеза собирался с внутренней поверхности тигля — катода — и анализировался методами рентгеновской дифрактометрии (Shimadzu XRD7000s,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение), растровой (Tescan Vega 3 SBU с энергодисперсионным анализатором Oxford X-Max-50) и просвечивающей (JEOL JEM 2100F) электронной микроскопии.

На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы типичного продукта электродугового синтеза, исходных порошков ультрадисперсного графита и кубической фазы молибдена. На дифрактограмме продукта синтеза идентифицируются максимумы, свидетельствующие о присутствии в составе продукта синтеза остатков исходных реагентов. Наиболее близкими кристаллическими фазами в пределах доступной базы структурных данных PDF4+ следует считать ICDD N 04-015-2407 (графит gC с параметрами решетки  $a = 2.4691$  Å,  $c = 6.8669$  Å),

Результаты расшифровки SAED (рис. 3) в сравнении с эталонами

№ п/п	$d_{exp}, \text{Å}$ (рис. 3)	$d_{refers}, \text{Å}$		
		(N 04-015-2407, gC)	(N 04-016-3695, Mo <sub>2</sub> C)	(N 04-006-2272, Mo <sub>1.2</sub> C <sub>0.8</sub> )
1	3.424	3.433	–	–
2	2.529	–	2.605	2.571
3	2.152	2.138	2.137	2.126
4	2.097	2.042	1.970	1.949
5	1.696	1.717	1.757	1.633
6	1.556	1.562	1.533	1.508
7	1.329	1.339	1.322	1.301
8	1.263	1.235	1.271	1.262
9	1.217	–	1.210	1.220
10	1.183	1.161	1.189	1.186

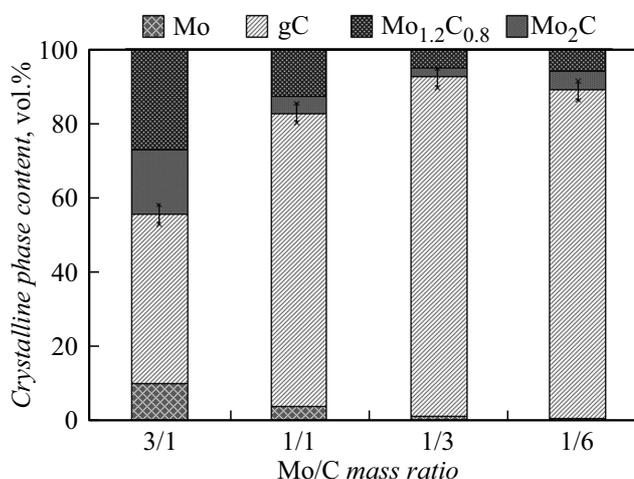


**Рис. 1.** Типичные рентгеновские дифрактограммы продукта синтеза (1) и исходных материалов (2,3) в сравнении с эталонными данными.

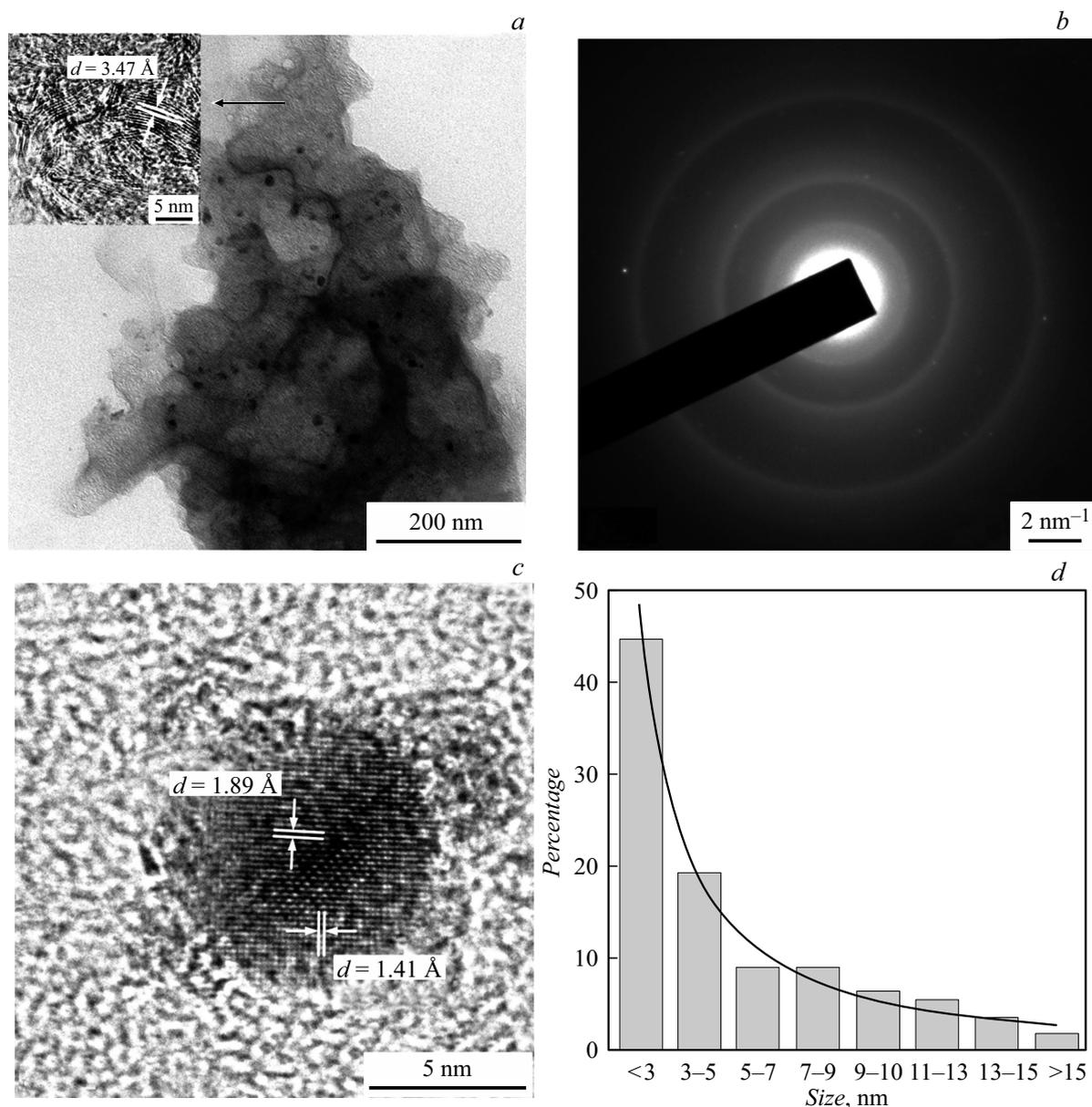
ICDD N 01-077-8340 (молибден кубической модификации с параметром решетки  $a = 3.1490 \text{ Å}$ ). Следует отметить наличие в базе данных множества близких карточек других фаз, незначительно различающихся с обозначенными эталонами (в пределах сотых долей ангстрема). Также на картине дифракции идентифицируется множество максимумов, соответствующих синтезированным кристаллическим фазам. В составе продукта идентифицировано две фазы карбида молибдена: орторомбическая модификация Mo<sub>2</sub>C (ICDD N 04-016-3695) с параметрами элементарной ячейки  $a = 4.7572 \text{ Å}$ ,  $b = 6.0169 \text{ Å}$ ,  $c = 5.2127 \text{ Å}$ ; гексагональный Mo<sub>1.2</sub>C<sub>0.8</sub> (ICDD N 04-006-2272) с параметрами элементарной ячейки  $a = 3.0160 \text{ Å}$ ,  $c = 14.6400 \text{ Å}$ . Совокупность обозначенных выше четырех кристаллических фаз позволяет идентифицировать практически все максимумы на картине рентгеновской дифракции, за исключением малоинтенсивных отражений около  $2\theta \sim 23$  и  $\sim 27 \text{ deg}$ , которые, вероятно, могут соответствовать

следам оксида или оксинитрида молибдена либо иным примесям в незначительных количествах.

На рис. 2 приведена зависимость фазового состава продукта синтеза от массового соотношения Mo/C в составе смеси исходных реагентов. Видно, что с увеличением доли углерода в исходной смеси до массового соотношения Mo/C = 1/6 можно добиться практически нулевого содержания в продукте исходного молибдена при неизменных параметрах разрядного контура и вольт-амперных характеристиках дуги. Получение материала, состоящего из углерода и карбида молибдена, является важным результатом на пути к получению чистого карбида молибдена ввиду наличия известных в мире методов очистки подобных смесей. С другой стороны, наличие углеродных примесей в составе синтезируемого порошкового карбида молибдена в форме матрицы или оболочки частиц положительно сказывается на характеристиках катализатора, реализуемого на основе рассматриваемого материала [10,11]. Таким образом, фазовый состав продукта синтеза позволяет полагать возможным



**Рис. 2.** Зависимость содержания кристаллических фаз в составе продукта синтеза от массового соотношения Mo/C в продукте.



**Рис. 3.** Результаты просвечивающей электронной микроскопии: *a, c* — светлопольные снимки высокого разрешения (HRTEM-снимки); *b* — SAED, *d* — распределение частиц карбида молибдена по размерам.

применение получаемого материала в составе катализаторов, а также выделение в будущем из его состава чистого карбида молибдена.

Согласно результатам энергодисперсионного анализа (по данным 30 измерений) полученных материалов на базе растрового электронного микроскопа, продукт преимущественно состоит из углерода и молибдена, может содержать примеси кислорода до  $\sim 6 \pm 1 \text{ mass\%}$ , других химических элементов (F, Na, Al, S, Fe) с суммарным содержанием до  $\sim 2 \text{ mass\%}$ . Наличие в продукте нескольких процентов кислорода (возможно, адсорбированного), а также других широко распространенных примесей представляется нормальным в силу несовершенства методов синтеза, хранения и обработки как ис-

ходных реагентов, так и продукта синтеза, хранения порошков в воздушной среде. Изучение морфологических типов объектов микроразмерного диапазона в составе продукта является предметом отдельной публикации; в настоящей работе основное внимание сосредоточено на морфологии наноразмерной составляющей, выделенной из состава продукта посредством приготовления спиртовой суспензии и исследованной с помощью просвечивающего электронного микроскопа (рис. 3). Основную массу выделенной фракции составляет углеродная матрица, в которую погружены частицы со средним размером преимущественно до  $\sim 5\text{--}10 \text{ nm}$ . Углеродной матрице на картине электронной дифракции (SAED) соответствуют три явно выраженных размытых коль-

ца; частицам карбида молибдена отвечают отдельные дифракционные максимумы. Для удобства сравнения полученных экспериментально данных с эталонными составлена таблица. Видно, что все идентифицированные максимумы могут быть отнесены как минимум к одной из обозначенных фаз. Снимок в режиме прямого разрешения подтверждает принадлежность углеродной матрицы к структуре графита, так как определенная величина межплоскостного расстояния близка к типичной для данной фазы (3,47 Å). Также снимок в режиме прямого разрешения показывает наличие в структуре отдельных наноразмерных частиц межплоскостных расстояний  $d = 1.89$  и  $1.41$  Å, которые одновременно близки к межплоскостным расстояниям структур  $\text{Mo}_2\text{C}$  и  $\text{Mo}_{1.2}\text{C}_{0.8}$  и однозначно не соответствуют структуре кубического молибдена и графита. К сожалению, ввиду близости эталонных межплоскостных расстояний, особенностей образца и инструментальных ограничений микроскопа не удалось зафиксировать различия в морфологии частиц  $\text{Mo}_2\text{C}$  и  $\text{Mo}_{1.2}\text{C}_{0.8}$ , однако исходя из совокупности приведенных данных можно однозначно утверждать, что рассматриваемые частицы в углеродной матрице являются карбидом молибдена.

На основе совокупности представленных данных можно сделать заключение о возможности получения наноразмерных частиц карбида молибдена в углеродной матрице безвакуумным электродуговым методом. При этом наличие в продукте синтеза одновременно более одной фазы карбида молибдена представляется вполне нормальным явлением [10], как и погружение частиц карбида молибдена в углеродную матрицу [11,12]. Формирование углеродной матрицы может быть объяснено избытком углерода в процессе синтеза согласно известной диаграмме состояний Mo–C [13] и является важной особенностью продукта синтеза, предотвращающей агломерацию частиц [14]. Согласно литературным данным, полученный материал со средним размером частиц карбида молибдена порядка 10 nm и менее может быть полезным в области создания катализаторов, характеризующихся высокой активностью, сравнимой с активностью платины [15].

## Финансирование работы

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

## Список литературы

- [1] Lin L., Zhou W., Gao R., Yao S., Zhang X., Xu W., Zheng S., Jiang Z., Yu Q., Li Y.-W., Shi C., Wen X.-D., Ma D. // *Nature*. 2017. V. 544. N 7648. P. 80–83. DOI: 10.1038/nature21672
- [2] Ma Y., Guan G., Hao X., Cao J., Abudula A. // *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2017. V. 75. P. 1101–1129. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.092>
- [3] Dantas S.L.A., Lopes-Moriyama A.L., Sena M.S., Souza C.P. // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. N 16. P. 20551–20555. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.08.054
- [4] Vitale G., Guzmán H., Frauwallner M.L., Scott C.E., Pereira-Almao P. // *Catalys. Today*. 2015. V. 250. P. 123–133. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.05.011>
- [5] Saito Y., Matsumoto T., Nishikubo K. // *J. Cryst. Growth*. 1997. V. 172. N 1-2. P. 163–170. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(96\)00709-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(96)00709-9)
- [6] Fu R.K.Y., Mei Y.F., Shen L.R., Siu G.G., Chu P.K., Cheung W.Y., Wong S.P. // *Surf. Coat. Technol.* 2004. V. 186. N 1. P. 112–117. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2004.04.024
- [7] Arora N., Sharma N.N. // *Diamond Related Mater.* 2014. V. 50. P. 135–150. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2014.10.001>
- [8] Su Y., Wei H., Li T., Geng H., Zhang Y. // *Mater. Res. Bull.* 2014. V. 50. P. 23–25. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.10.013>
- [9] Пак А.Я., Мамонтов Г.Я. // *Письма в ЖТФ*. 2018. Т. 44. В. 14. С. 26–33. DOI: 10.21883/PJTf.2018.14.46341.17056
- [10] Huang Y., Wang C., Song H., Bao Y., Lei X. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2018. V. 43. N 28. P. 12610–12617. [doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.03.233](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.03.233)
- [11] Wei H., Xi Q., Chen X., Guo D., Ding F., Yang Z., Wang S., Li J., Huang S. // *Adv. Sci.* 2018. V. 5. N 3. P. 1700733. DOI: 10.1002/advs.201700733
- [12] 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., Likhobolov V.A., Nizovskii A.I., Kalinkin A.V. // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 698. P. 1018–1027. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.186>
- [13] Guardia-Valenzuela J., Bertarelli A., Carra F., Mariani N., Bizzaro S., Arenal R. // *Carbon*. 2018. V. 135. P. 72–84. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.04.010>
- [14] Madrigal-Camacho M., Vilchis-Nestor A.R., Camacho-López M., Camacho-López M.A. // *Diamond Related Mater.* 2018. V. 82. P. 63–69. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2017.12.019>
- [15] Xia K., Guo J., Xuan C., Huang T., Deng Z., Chen L., Wang D. // *Chin. Chem. Lett.* 2019. V. 30. N 1. P. 192–196. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2018.05.009>