

DOI: 10.18721/JEST.27205

УДК 66.091.3

Ю.З. Васильева, А.Я. Пак

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск, Россия

СИНТЕЗ КАРБИДА МОЛИБДЕНА В САМОЭКРАНИРУЮЩЕЙСЯ ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ ПЛАЗМЕ

В работе представлены результаты экспериментальных исследований, показывающие возможность реализации безвакуумного электродугового синтеза катализаторов на основе карбидов молибдена для реакции электрохимического разложения воды. Метод позволяет вести синтез карбидных фаз при горении дугового разряда постоянного тока в открытой воздушной среде за счет достижения эффекта самоэкранирования реакционного объема. По данным рентгеновской дифрактометрии в продукте синтеза идентифицированы две фазы карбидов молибдена: Mo_2C и $\text{Mo}_{1.2}\text{C}_{0.8}$, фаза исходного молибдена, а также фаза графита. В серии экспериментов удалось реализовать управление фазовым составом продукта синтеза путем изменения расстояния между исходными реагентами и зоной иницирования и горения дугового разряда. Оцененная каталитическая активность синтезированных образцов близка к активности катализаторов на основе карбидов молибдена, полученных другими методами.

Ключевые слова: карбид молибдена, электродуговая плазма, безвакуумный метод, электрокатализатор, получение водорода.

Ссылка при цитировании:

Васильева Ю.З., Пак А.Я. Синтез карбида молибдена в самоэкранирующейся электродуговой плазме // *Материаловедение. Энергетика.* 2021. Т. 27, № 2. С. 62–72. DOI: 10.18721/JEST.27205

Эта статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Yu.Z. Vassilyeva, A.Ya. Pak

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

SYNTHESIS OF MOLYBDENUM CARBIDE IN SELF-SHIELDING ELECTRIC ARC PLASMA

The paper presents the results of vacuum-free electric arc synthesis of catalysts based on molybdenum carbides, which can be used for hydrogen production by electrochemical water splitting. The synthesis of carbide phases is possible due to self-shielding effect of the reaction volume during DC arcing in open-air environment. According to X-ray diffractometry data, there are two phases of molybdenum carbides in the synthesized product: Mo_2C and $\text{Mo}_{1.2}\text{C}_{0.8}$, the phase of initial molybdenum, and the phase of graphite were identified. In a series of experiments, the authors were able to control the phase composition of the synthesis product by changing the distance between the initial reagents and the zone of initiation and combustion of the arc discharge. The estimated catalytic activity of the synthesized samples is close to the activity of catalysts based on molybdenum carbides obtained by other methods.

Keywords: molybdenum carbide, electric arc plasma, vacuum-free method, electrocatalyst, hydrogen production.

Citation:

Yu.Z. Vassilyeva, A.Ya. Pak, Synthesis of molybdenum carbide in self-shielding electric arc plasma, *Materials Science. Power Engineering*, 27 (02) (2021) 62–72, DOI: 10.18721/JEST.27205

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Введение. Одной из глобальных проблем человечества является переход на следующий уровень развития энергетических технологий. В этой связи в последние несколько десятилетий ведутся разработки в области возобновляемой энергетики. Одним из наиболее важных и технологически сложных направлений следует считать освоение и повсеместное применение водорода как экологически чистого энергоносителя [1]. Соответственно, развитие методов и устройств получения водорода является одной из глобальных приоритетных задач. В настоящее время широко распространённой технологией получения водорода является конверсия углеводородного топлива, к основным недостаткам которой можно отнести использование невозобновляемых ископаемых видов топлива и выделение большого количества парниковых газов [2]. Известным перспективным подходом является получение высокочистого водорода методом электрохимического разложения воды. При этом для ускорения реакции применяют различные катализаторы, преимущественно, на основе металлов платиновой группы (рутений, родий, палладий, осмий, иридий, платина). Однако высокая стоимость, особый порядок обращения, а также относительно небольшие запасы ограничивают их повсеместное использование [3]. Исследователями по всему миру предпринято множество попыток поиска составов альтернативных катализаторов, в частности, на основе карбидов переходных металлов [4–6]. Карбиды молибдена демонстрируют стабильность в кислотных и щелочных средах и относительно высокую активность в реакции выделения водорода (HER) благодаря схожей платиноподобной электронной структуре [7].

Существует множество методов получения карбидов молибдена, например, карботермическое восстановление оксида молибдена, пиролиз, механосинтез, лазерная абляция и др. [8–11]. Большинство методов требуют дорогостоящих и/или редких прекурсоров, сложных относительно опасных процедур, громоздкого оборудования, значительных затрат времени и энергии, что ограничивает их широкое практическое применение. Важным направлением в этой области является использование электроразрядной плазмы ввиду широких возможностей достижения высоких температур и скоростей реакций. В последние годы активно развивается метод электродугового синтеза ультрадисперсных материалов с использованием в качестве рабочей среды атмосферного или синтетического воздуха [12–13]. Существенным преимуществом метода является осуществление процесса получения заданного материала при нормальном давлении в открытой воздушной атмосфере, что позволяет значительно упростить конструкцию экспериментальной установки за счет отказа от баллонов с инертными газами, вакуумных насосов, газовых линий, запорной арматуры, а также герметичной камеры. Данный метод реализуется за счет создания автономной газовой среды в процессе эмиссии газов CO и CO₂, ограничивающих поступление атмосферного кислорода в реакционную зону.

Принципиальная возможность реализации синтеза катализатора на основе ультрадисперсного карбида молибдена в графитоподобной допированной азотом углеродной матрице безвакуумным электродуговым методом показана в работе [14]. Значительными недостатками изложенного метода [14] являются практически неконтролируемое загрязнение продукта графитом в следствие процесса эрозии анода, а также отсутствие возможности регулирования теплового режима обработки, что не позволяет контролировать фазовый состав.

В настоящей работе изложены результаты экспериментальных исследований, направленных на осуществление попытки синтеза катализатора для получения водорода из воды безвакуумным электродуговым методом и управления фазовым составом путем регулирования теплового воздействия на смесь исходных реагентов.

Методы и материалы

Экспериментальные исследования были выполнены на плазмохимическом электродуговом реакторе совмещенного типа [15]. В качестве электродов были использованы графитовые стержни круглого сечения, расположенные соосно горизонтально внутри графитового стакана, являющегося реакционной камерой. В качестве источника углерода использовали углеродный порошок «Сибунит» (производитель: ФГБОУН Институт проблем переработки углеводородов СО РАН), источником молибдена служил порошок, состоящий из кубической модификации металлического молибдена (производитель: ФГАОУ ВО НИ ГПУ; 10-100 нм; 99,95 %); также в смесь добавляли меламин $C_3H_6N_6$ (производитель: ЗАО «НПФ Технохим»; 40-60 мкм; 99,8 %) в качестве источника азота (что может положительно сказываться на свойствах получаемого катализатора за счет образования углерод-азотной графитоподобной матрицы [16]). Смесь исходных компонентов предварительно смешивали в шаровой мельнице в массовом соотношении $C : Mo : C_3H_6N_6 = 2 : 1 : 1$ и затем помещали на дно графитового стакана в количестве 0,5 г. В серии экспериментов варьировали расстояние от дна графитового стакана, покрытого смесью исходных реагентов, до зоны инициирования и горения дугового разряда в пределах от 10 мм до 20 мм с шагом 5 мм ($H = 10$ мм, $H = 15$ мм, $H = 20$ мм). Плазма дугового разряда осуществляла нагрев исходного сырья для реализации фазовых переходов в целях синтеза катализатора на основе карбида молибдена. Для создания дугового разряда источник постоянного тока настраивали на силу тока 200 А. Время поддержания дугового разряда было выбрано $10 \pm 0,1$ с, что обеспечивает количество подведенной энергии, достаточное для формирования карбида молибдена в рассматриваемой системе [14]. Вольтамперные характеристики дугового разряда фиксировались цифровым осциллографом марки DS1052E посредством датчика Холла, а также омического делителя напряжения. Температуру внешней стенки графитового стакана измеряли пирометром марки BENEZECH GM1850. Анализ состава генерирующейся газовой среды проводили с использованием газоанализатора ТЕСТ-1 (Бонэр, г. Новосибирск).

После проведения синтеза полученный порошок собирали с внутренней поверхности графитового стакана, измельчали в агатовой ступке и анализировали различными методами. Исследование структуры и фазового состава полученных образцов было выполнено с помощью рентгеновского дифрактометра марки Shimadzu-XRD 7000 (Япония, $CuK\alpha$ -излучение). Анализ элементного состава, морфологии и размера частиц был осуществлен на растровом электронном микроскопе марки Tescan-Vega 3 SBU (Чехия) с приставкой энергодисперсионного анализа Oxford X-Max-50, а также на просвечивающем электронном микроскопе марки Jeol JEM-2100F. Присутствие азота в продукте определяли методом элементного микроанализа с использованием CHNS анализатора Thermo Flash EA 2000 (Италия).

Электрохимические исследования проводились с использованием типичной электролитической трехэлектродной ячейки и рабочей станции марки CHI 604E. В качестве электрода сравнения выступал насыщенный каломельный электрод (SCE), противоэлектродом 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 минут. 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 элект-

трода предварительно 10 мг образца и 20 мкл раствора нафiona (5 масс. %) диспергировали в 980 мкл этанола с помощью обработки ультразвуком не менее 30 минут для образования гомогенного раствора. Затем 3 мкл раствора наносили на рабочую поверхность СУ электрода, после чего подвергли сушке при нормальных условиях окружающей среды. Оценка потенциалов в данной работе проводилась относительно обратимого водородного электрода (RHE) на основе уравнения Нернста: $E_{vs\ RHE} = E_{vs\ SCE} + E_{SCE}^{\circ} + 0,059\ pH$. $E_{SCE}^{\circ} = 0,241\ В$.

Результаты и их обсуждение

Согласно полученным типичным осциллограммам тока и напряжения количество выделившейся энергии в среднем составило 60 ± 5 кДж. С учетом фактического времени синтеза (~ 10 с) величина средней мощности составила $\sim 6,5$ кВт. По литературным данным, в зоне привязки дуги температура плазмы может составлять от $4\ 000\ ^{\circ}C$ до $10\ 000\ ^{\circ}C$ в зависимости от силы тока источника питания [17–18]. Ввиду известного градиента температурного поля по мере удаления от зоны привязки дуги температура существенно снижается: на расстоянии $H = 10$ мм температура поверхности материала, нагреваемого плазмой, составляет $\sim 1750\ ^{\circ}C - 2100\ ^{\circ}C$, на расстоянии $H = 15$ мм температура составляет $\sim 1200\ ^{\circ}C - 1300\ ^{\circ}C$, на расстоянии $H = 20$ мм – до $1000\ ^{\circ}C$ [17–18]. В соответствии с известной диаграммой состояний Мо-С [19] достигаемые в серии экспериментов параметры соответствуют условиям синтеза карбидов молибдена.

На рис. 1 представлены данные газового анализа формирующейся в процессе синтеза автономной самоэкранирующейся среды и фотограмма процесса синтеза. Как видно (рис. 1а-в), 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 $\sim 2,2$ об.%. В результате воздействия высоких температур в зоне горения разряда кислород воздуха вступает в реакцию с углеродом, образуя угарный газ, который доокисляется до углекислого газа, согласно уравнениям (1), (2).



Максимальная концентрация СО достигает ~ 21 об.%, $CO_2 \sim 7$ об.%. В результате термического разложения меламина происходит образование водорода (до $\sim 5,2$ об.%); также следует отметить, что в образующемся газе присутствует небольшое содержание метана ($CH_4 < 0,2$ об.%) и оксида азота ($NO_2 < 0,035$ об.%). Таким образом, в процессе синтеза при горении дугового разряда формируется неокислительная среда, что позволяет полагать возможным синтез карбидов.

По данным типичных рентгеновских дифрактограмм (рис. 2а) видно, что в образцах присутствуют фазы карбида молибдена, а именно, орторомбическая фаза Mo_2C (ICDD № 04-016-3695) и гексагональная фаза $Mo_{1,2}C_{0,8}$ (ICDD № 04-006-2272). В сравнении с проведенными ранее исследованиями [14] в настоящей работе удалось добиться доминирования обозначенных выше фаз карбидов молибдена, что видно по относительной интенсивности дифракционных максимумов. Также на дифрактограммах идентифицируются рефлексы исходных компонентов, соответствующих фазе графита (ICDD № 04-015-2407) и кубической фазе молибдена (ICDD № 01-077-8340). Как было отмечено ранее, в процессе безвакуумного электродугового синтеза в полости графитового стакана образуется экранирующая среда, состоящая из газов СО и CO_2 и подавляющая окисление получаемого продукта. Тем не менее, было обнаружено, что продукты синтеза, полученные при расстоянии $H = 10$ мм (от места расположения исходной смеси до зоны горения дугового разряда, рис. 2а, картина 1) характеризуются малым содержанием фазы оксида молибдена Mo_4O_{11} (ICDD № 04-012-4450), о чем свидетельствуют следы на углах $22,54$ град, $24,02$ град

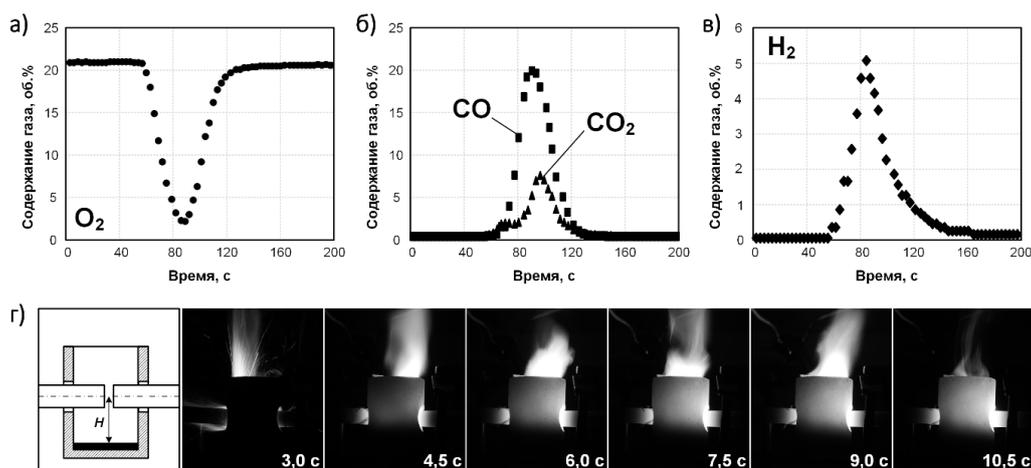


Рис. 1. Данные газового анализа образующейся атмосферы процесса синтеза (а-в) и фотограмма процесса синтеза (г)

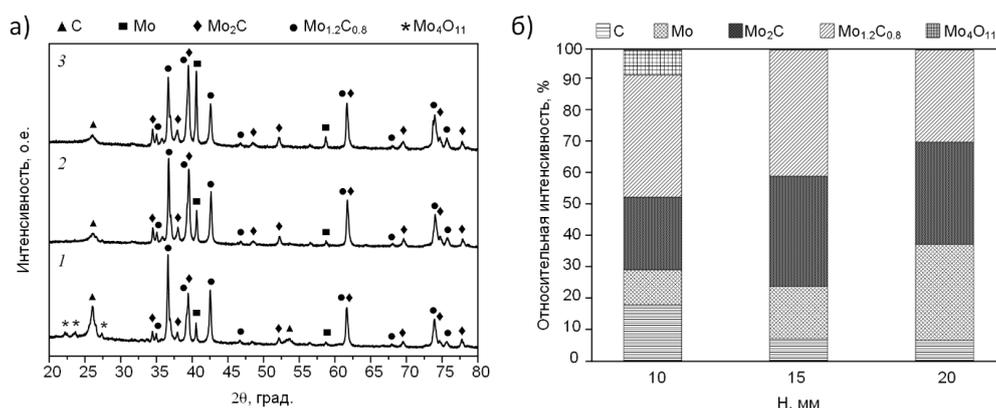


Рис. 2. Типичные результаты рентгенофазового анализа полученных образцов: (а) картины рентгеновской дифракции, (б) соотношение интенсивностей главных дифракционных максимумов идентифицированных фаз

и 27,75 град. Вероятно это связано попаданием кислорода воздуха в зону синтеза из отверстий в боковых стенках графитового стакана; при этом с увеличением расстояния от дна тигля с исходными реагентами до продольной оси электродов (то есть до оси отверстий в боковых стенках катода) на картинах рентгеновской дифракции следов оксидов молибдена не обнаружено. Эти данные позволяют сделать вывод о возможности достижения эффекта экранирования реакционного объема от кислорода воздуха в ходе горения дугового разряда в открытой воздушной среде при определенной геометрии электродной системы.

Как можно заметить из рис. 2б, с увеличением расстояния до зоны горения дугового разряда увеличивается интенсивность максимумов исходного молибдена в продукте, вероятно, ввиду снижения температуры в реакционной зоне на дне графитового стакана. Установлено, что, чем ближе дуговой разряд горит к исходной смеси, тем выше интенсивность главного максимума графита. Вероятно, это связано с интенсификацией процесса массообмена между анодом и другими элементами разрядного контура, в данном случае, с графитовым стаканом при уменьшении расстояния между ними.

На основании проведенного рентгенофазового анализа можно утверждать, что оптимальным расстоянием от зоны горения дугового разряда до места расположения исходной смеси в рассма-

триваемой системе следует считать $H = 15$ мм (рис. 2а, картина 2); т.к. при этом обеспечивается достижение эффекта экранирования реакционного объема от кислорода воздуха при наибольшем выходе искоемых фаз карбидов молибдена.

На рис. 3 представлены полученные типичные электронно-микроскопические снимки для образцов с $H = 10$ мм (рис. 3а,б) и для образцов с большей высотой (рис. 3в,г). Использование детектора обратно-рассеянных электронов (рис. 3б,г) позволяет рассмотреть структуру образца в режиме фазового контраста, так наиболее светлые частицы соответствуют более «тяжелым» элементам – молибдену, темные частицы соответствуют более легким элементам, в данном случае – углероду. Можно заметить, что большую часть составляют частицы карбида молибдена. Для рассмотрения топографии поверхности были сделаны снимки с использованием детектора вторичных электронов (рис. 3а,в). Как видно, значительную часть выделенной фракции составляют скопления новообразованных частиц карбида молибдена размером порядка 10 мкм; наиболее крупные частицы с размерностью 25-30 мкм соответствуют графиту. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии был оценен элементный состав синтезированных образцов. Установлено, что образцу, рентгеновская дифрактограмма которого представлена на рис.2а ($H = 10$ мм, картина 1) соответствует содержание в среднем $\sim 53,0$ масс.% молибдена, $\sim 36,7$ масс.% углерода, а также $\sim 6,3$ масс.% кислорода и $\sim 4,0$ масс.% различных примесей. Для образцов, полученных при увеличенном расстоянии между зоной горения дуги и исходным сырьем ($H = 15$ мм, $H = 20$ мм) основными химическими элементами являются молибден ($\sim 44,2$ %) и углерод ($\sim 49,8$ %), при этом содержание кислорода снижается до $\sim 4,0$ %, прочих примесей – до $\sim 2,0$ %, соответственно. Во всех образцах методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии азот не идентифицирован в значительных количествах, но присутствует на уровне следов. По данным элементного CHNS микроанализа удалось установить присутствие азота в синтезированных образцах до ~ 1 масс.%. Полученные результаты растровой электронной микроскопии подтверждают данные рентгеновской дифрактометрии.

По снимкам просвечивающей электронной микроскопии, изображенным на рис. 4, видно, что материал представляет собой углеродную матрицу с погруженными в нее частицами, вероятно, молибдена и/или карбида молибдена размерами преимущественно до ~ 100 нм. На электронном снимке высокого разрешения (рис. 4в) можно заметить частицы типа «ядро-оболочка». Ядро частиц характеризуется более высокой плотностью, чем оболочка, судя по картине дифракции электронов в ядре наблюдается двойникование структуры. При этом, определенные межплоскостные расстояния: $\sim 2,60 \pm 0,02$ Å и $\sim 2,28 \pm 0,02$ Å соответствуют структуре карбида молибдена Mo_2C ; оболочка частицы состоит из упорядоченных слоев с межплоскостным расстоянием $\sim 3,6 \pm 0,02$ Å, что соответствует графитоподобной структуре. Увеличенное межплоскостное расстояние относительно стандартного для фазы графита ($\sim 3,4$ Å) может быть вызвано допированием структуры графита атомами азота [20]. В среднем количество слоев в оболочке составляет $\sim 10-12$ шт. На картине электронной дифракции (рис. 4б) можно заметить два размытых кольца с межплоскостными расстояниями $\sim 3,6$ Å и $\sim 2,14$ Å, близких к графитоподобной углеродной структуре. Также идентифицируются отдельные рефлексы, соответствующие межплоскостным расстояниям $\sim 2,6$ Å; $\sim 1,83$ Å; $\sim 1,65$ Å; $\sim 1,35$ Å; $\sim 1,22$ Å и $\sim 1,1$ Å, принадлежащие фазе Mo_2C . Полученные результаты согласуются с данными рентгеновской дифрактометрии. Подобная структура материала описана в работе [21], в которой наночастицы карбида молибдена в углеродной матрице получены методом механической активации в инертной среде.

Для оценки возможности применения полученных материалов в качестве электрокатализаторов в реакции выделения водорода были проведены электрохимические исследования с использованием типичной трехэлектродной ячейки в 0,5 М растворе H_2SO_4 . На рис. 5а представлены снятые вольтамперограммы. Измеренное начальное перенапряжение для электрода №1 ($H = 10$ мм, картина дифракции 1, рис. 2а) составляет $\eta_1 = 287$ мВ, при этом для достижения плот-

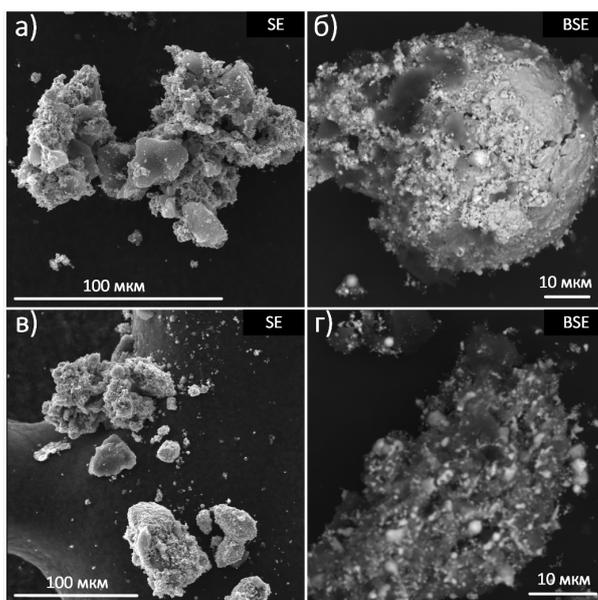


Рис. 3. Типичные снимки растровой электронной микроскопии в режиме обратно-рассеянных и вторичных электронов образцов, синтезированных при $H = 10$ мм (а, б); $H = 15$ мм и $H = 20$ мм (в, г)

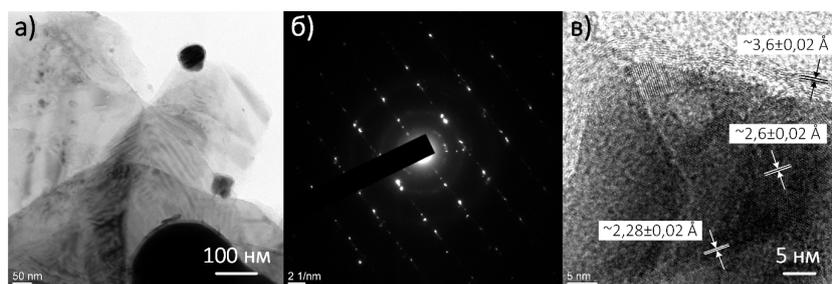


Рис. 4. Снимки просвечивающей электронной микроскопии (а, в) и картина электронной дифракции на выделенной области (б)

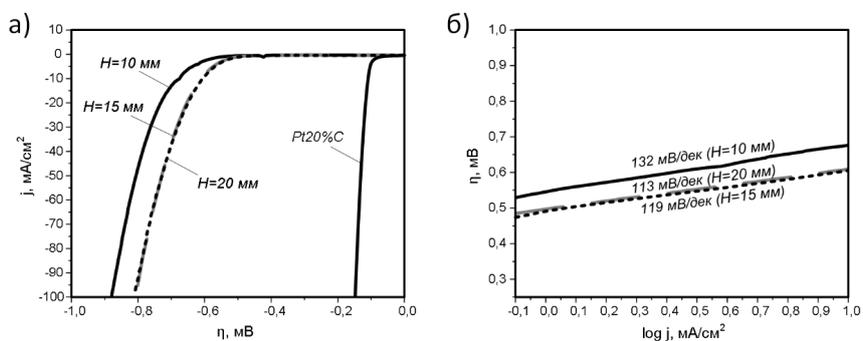


Рис. 5. Вольтамперограммы (а) и графики Тафеля (б)

ности тока 10 mA/cm^2 требуется перенапряжение $\eta_{10} = 416 \text{ mV}$. Среди всех образцов электрод № 3 ($H = 20$ мм, картина дифракции 3 на рис. 2а) демонстрирует лучшую активность в реакции HER: $\eta_1 = 232 \text{ mV}$, $\eta_{10} = 345 \text{ mV}$. При этом полученные значения перенапряжения для электрода № 2

($H = 15$ мм, картина дифракции 2, рис. 2а) практически совпадают с аналогичными значениями для электрода № 3 и составляют $\eta_1 = 238$ мВ, $\eta_{10} = 349$ мВ. Как известно, стандартному катализатору Pt(20%)/C для достижения плотности тока 10 мА/см² требуется перенапряжение менее 100 мВ. Также известно, что электрод, выполненный полностью из углерода, демонстрирует очень низкую активность в реакции HER. Это указывает на то, что каталитические характеристики синтезированных образцов связаны с присутствием карбида молибдена в составе катализатора. Полученные экспериментальные данные соответствуют активности других материалов на основе карбидов молибдена, описанных в литературе, например, в работах [22–23].

С помощью уравнения Тафеля, показывающего связь между скоростью химической реакции и перенапряжением, можно описать электрохимическую кинетику процесса на поверхности катализатора. На рис. 5б представлены тафелевские зависимости электродов. Значение наклона Тафеля для стандартного электрода на основе Pt(20%)/C составляет около 30 мВ/дек [24]. Аналогичные значения для исследуемых электродов № 1, 2, 3 составили: 132 мВ/дек, 113 мВ/дек и 119 мВ/дек, соответственно. Таким образом, электрод, изготовленный из синтезированного порошка с наибольшим содержанием фаз карбидов молибдена (дифрактограмма 2, рис. 2а), демонстрирует наилучшие показатели в реакции выделения водорода из воды.

Заключение

По совокупности представленных данных можно сделать вывод о возможности получения катализатора на основе карбида молибдена безвакуумным электродуговым методом для реакции электрохимического разложения воды. В отличие от проведенных ранее экспериментальных исследований в рамках заявленного метода удалось обеспечить доминирование в порошковом продукте синтеза фаз карбида молибдена. В работе достигнуты условия формирования автономной газовой среды, состоящей преимущественно из газов CO, CO₂ и H₂, предотвращающей окисление продуктов синтеза кислородом воздуха. Определены геометрические параметры системы электродов, при которых в пределах точности метода рентгеновской дифрактометрии, в продуктах синтеза отсутствует фаза оксида молибдена. Каталитическая активность полученных образцов ниже, чем у стандартного катализатора на основе платины и углерода, но сравнима с активностью других катализаторов на основе карбидов молибдена, полученных различными методами. Таким образом, предлагаемый безвакуумный электродуговой метод пригоден для синтеза катализаторов на основе карбидов молибдена, предназначенных для получения водорода из воды.

Благодарности: исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90088.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Thomas J.M., Edwards P.P., Dobson P.J., Owen G.P. Decarbonising energy: The developing international activity in hydrogen technologies and fuel cells. *Journal of Energy Chemistry*, 51 (2020) 405–415.
- [2] Holladay J.D., Hu J., King D.L., Wang Y. An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today*, 139 (2009) 244–260.
- [3] Qu K., Y. Zheng, Y. Jiao, et al. Polydopamine-Inspired, Dual Heteroatom-Doped Carbon Nanotubes for Highly Efficient Overall Water Splitting. *Advanced Energy Materials*, 7 (2017) 1602068.
- [4] Morales-Guio C.G., Stern L.A., Hu X. Nanostructured hydrotreating catalysts for electrochemical hydrogen evolution. *Chemical Society Review*, 43 (2014) 6555–6569.
- [5] Kim J.K., Park S.K., Kang S.K. Structure-optimized CoP-carbon nanotube composite microspheres synthesized by spray pyrolysis for hydrogen evolution reaction. *Journal of Alloys and Compounds* 763 (2018) 652–661.

[6] **Mahmood N., Yao Y., Zhang J.W., et al.** Electrocatalysts for Hydrogen Evolution in Alkaline Electrolytes: Mechanisms, Challenges, and Prospective Solutions. *Advanced Science*, 5 (2018) 1700464.

[7] **Wan C., Regmi Y.N., Leonard B.M.** Multiple phases of molybdenum carbide as electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Angewandte Chemie*, 53 (2014) 6407–6410.

[8] **Madrigal-Camacho M., Vilchis-Nestor A.R., Camacho-Lopez M., Camacho-Lopez M.A.** Synthesis of MoC@Graphite NPs by short and ultra-short pulses laser ablation in toluene under N₂ atmosphere. *Diamond and Related Materials* 82 (2018) 63–69.

[9] **Yosida Y., Oguro I.** Superconductivity in a high-temperature cubic phase of MoC_x encapsulated in the multiwall carbon nanocages. *Physica C*, 442 (2006) 97–100.

[10] **Vasilevich A.V., Baklanova O.N., Lavrenov A.V.** Molybdenum Carbides: Synthesis and Application in Catalysis. *Solid Fuel Chemistry*, 54 (6) (2020) 354–361.

[11] **Wang S., Wang J., Zhu M., et al.** Molybdenum carbide-modified nitrogen-doped carbon vesicle encapsulating nickel nanoparticles: A highly efficient, low-cost catalyst for hydrogen evolution reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 137 (2015) 15753–15759.

[12] **Berkmans A.J., Jagannatham M., Reddy D.R., et al.** Synthesis of thin bundled single walled carbon nanotubes and nanohorn hybrids by arc discharge technique in open air atmosphere. *Diamond and Related Materials*, 55 (2015) 12–15.

[13] **Zhao J., Wei L., Yang Z., et al.** Continuous and low-cost synthesis of high-quality multi-walled carbon nanotubes by arc discharge in air. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 44 (7-8) (2012) 1639–1643.

[14] **Vassilyeva Y.Z., Butenko D.S., Li S., et al.** Synthesis of molybdenum carbide catalyst by DC arc plasma in ambient air for hydrogen evolution. *Materials Chemistry and Physics*, 254 (2020) 123509.

[15] **Мартынов Р.С., Пак А.Я., Мамонтов Г. Я.** Устройство для получения порошка на основе карбида бора. Пат. 2700596 Российская Федерация, МПК С 01 В 32/991, В 22 F 9/14; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО НИ ТПУ. № 2019111857, заявл. 19.04.19; опубл. 18.09.19, Бюл. № 26. 8 с.: 2 ил.

[16] **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. *Chinese Chemical Letters*, 30 (2019) 192–196.

[17] **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*, 518 (2009) 952–956.

[18] **Wang X., Luo Y., Chi L., Fan D.** Numerical investigation of transport phenomena of arc plasma in argon-oxygen gas mixture. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 154 (2020) 119708.

[19] **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*, 135 (2018) 72–84.

[20] **Tang Y., Wang X., Chen J., et al.** PVP-assisted synthesis of g-C₃N₄-derived N-doped graphene with tunable interplanar spacing as high-performance lithium/sodium ions battery anodes. *Carbon*, 174 (2021) pp. 98–109.

[21] **Василевич А.В., Бакланова О.Н., Голинский Д.В., Тренихин М.В., Лавренов А.В.** Механохимический синтез высокодисперсных карбидсодержащих катализаторов для гидроконверсии тяжелых нефтяных остатков // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2018. № 4. С. 564–574.

[22] **Wang W., Liu C., Zhou D., et al.** In-situ synthesis of coupled molybdenum carbide and molybdenum nitride as electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *Journal of Alloys and Compounds*, 792 (2019) 230–239.

[23] **Regmi Y.N., Wan C., Duffee K.D., Leonard B.M.** Nanocrystalline Mo₂C as a Bifunctional Water Splitting Electrocatalyst. *ChemCatChem*, 7 (2015) 3911–3915.

[24] **Wang J., Xia H., Peng Z., et al.** Graphene Porous Foam Loaded with Molybdenum Carbide Nanoparticulate Electrocatalyst for Effective Hydrogen Generation. *ChemSusChem*, 9 (2016) 855–862.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ВАСИЛЬЕВА Юлия Захаровна – инженер-исследователь, *Национальный исследовательский Томский политехнический университет, без степени.*

E-mail: yzv1@tpu.ru

ПАК Александр Яковлевич – научный сотрудник, *Национальный исследовательский Томский политехнический университет, канд. техн. наук.*

E-mail: ayapak@tpu.ru

Дата поступления статьи в редакцию: 22.04.2021

REFERENCES

- [1] **J.M. Thomas, P.P. Edwards, P.J. Dobson, G.P. Owen**, Decarbonising energy: The developing international activity in hydrogen technologies and fuel cells. *Journal of Energy Chemistry*, 51 (2020) 405–415.
- [2] **J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, Y. Wang**, An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today*, 139 (2009) 244–260.
- [3] **K. Qu, Y. Zheng, Y. Jiao, et al.** Polydopamine-Inspired, Dual Heteroatom-Doped Carbon Nanotubes for Highly Efficient Overall Water Splitting. *Advanced Energy Materials*, 7 (2017) 1602068.
- [4] **C.G. Morales-Guio, L.A. Stern, X. Hu**, Nanostructured hydrotreating catalysts for electrochemical hydrogen evolution. *Chemical Society Review*, 43 (2014) 6555–6569.
- [5] **J.K. Kim, S.K. Park, Y.C. Kang**, Structure-optimized CoP-carbon nanotube composite microspheres synthesized by spray pyrolysis for hydrogen evolution reaction. *Journal of Alloys and Compounds* 763 (2018) 652–661.
- [6] **N. Mahmood, Y. Yao, J.W. Zhang, et al.** Electrocatalysts for Hydrogen Evolution in Alkaline Electrolytes: Mechanisms, Challenges, and Prospective Solutions. *Advanced Science*, 5 (2018) 1700464.
- [7] **C. Wan, Y.N. Regmi, B.M. Leonard**, Multiple phases of molybdenum carbide as electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Angewandte Chemie*, 53 (2014) 6407–6410.
- [8] **M. Madrigal-Camacho, A.R. Vilchis-Nestor, M. Camacho-Lopez, M.A. Camacho-Lopez**, Synthesis of MoC@Graphite NPs by short and ultra-short pulses laser ablation in toluene under N₂ atmosphere. *Diamond and Related Materials* 82 (2018) 63–69.
- [9] **Y. Yosida, I. Oguro**, Superconductivity in a high-temperature cubic phase of MoC_x encapsulated in the multiwall carbon nanocages. *Physica C*, 442 (2006) 97–100.
- [10] **A.V. Vasilevich, O.N. Baklanova, A.V. Lavrenov**, Molybdenum Carbides: Synthesis and Application in Catalysis. *Solid Fuel Chemistry*, 54 (6) (2020) 354–361.
- [11] **S. Wang, J. Wang, M. Zhu, et al.** Molybdenum carbide-modified nitrogen-doped carbon vesicle encapsulating nickel nanoparticles: A highly efficient, low-cost catalyst for hydrogen evolution reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 137 (2015) 15753–15759.
- [12] **A.J. Berkman, M. Jagannatham, D.R. Reddy, et al.** Synthesis of thin bundled single walled carbon nanotubes and nanohorn hybrids by arc discharge technique in open air atmosphere. *Diamond and Related Materials*, 55 (2015) 12–15.
- [13] **J. Zhao, L. Wei, Z. Yang, et al.** Continuous and low-cost synthesis of high-quality multi-walled carbon nanotubes by arc discharge in air. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 44 (7-8) (2012) 1639–1643.
- [14] **Y.Z. Vassilyeva, D.S. Butenko, S. Li, et al.** Synthesis of molybdenum carbide catalyst by DC arc plasma in ambient air for hydrogen evolution. *Materials Chemistry and Physics*, 254 (2020) 123509.

- [15] **R.S. Martynov, A.Ya. Pak, G.Ya. Mamontov**, Ustrojstvo dlya polucheniya poroshka na osnove karbida bora [Device for production of powder based on boron carbide], Russian Federation Patent, No. 2700596 (2019).
- [16] **K. Xia, J. Guo, C. Xuan, T. Huang, Z. Deng., L. Chen, D. Wang**, Ultrafine molybdenum carbide nanoparticles supported on nitrogen doped carbon nanosheets for hydrogen evolution reaction. *Chinese Chemical Letters*, 30 (2019) 192–196.
- [17] **T. Shimizu, S. Tashiro, M. Tanaka, T. Inaba**, Simulating effects of gas flow on arc plasma to anode heat transfer during incinerator ash treatment. *Thin Solid Films*, 518 (2009) 952–956.
- [18] **X. Wang, Y. Luo, L. Chi, D. Fan**, Numerical investigation of transport phenomena of arc plasma in argon-oxygen gas mixture. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 154 (2020) 119708.
- [19] **J. Guardia-Valenzuela, A. Bertarelli, F. Carra, N. Mariani, S. Bizzaro, R. Arenal**, Development and properties of high thermal conductivity molybdenum carbide – graphite composites. *Carbon*, 135 (2018) 72–84.
- [20] **Y. Tang, X. Wang, J. Chen, et al.** PVP-assisted synthesis of g-C₃N₄-derived N-doped graphene with tunable interplanar spacing as high-performance lithium/sodium ions battery anodes. *Carbon*, 174 (2021) pp. 98–109.
- [21] **A.V. Vasilevich, O.N. Baklanova, D.V. Golinskij, M.V. Trenihin, A.V. Lavrenov**, Mechanochemical Synthesis of Fine Carbide-Containing Catalysts for Hydroconversion of Heavy Oil Residues. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 4 (2018) 564–574.
- [22] **W. Wang, C. Liu, D. Zhou, et al.** In-situ synthesis of coupled molybdenum carbide and molybdenum nitride as electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *Journal of Alloys and Compounds*, 792 (2019) 230–239.
- [23] **Y.N. Regmi, C. Wan, K.D. Duffee, B.M. Leonard**, Nanocrystalline Mo₂C as a Bifunctional Water Splitting Electrocatalyst. *ChemCatChem*, 7 (2015) 3911–3915.
- [24] **J. Wang, H. Xia, Z. Peng, et al.** Graphene Porous Foam Loaded with Molybdenum Carbide Nanoparticulate Electrocatalyst for Effective Hydrogen Generation. *ChemSusChem*, 9 (2016) 855–862.

THE AUTHORS

VASSILYEVA Yuliya Z. – *National Research Tomsk Polytechnic University.*

E-mail: yzv1@tpu.ru

PAK Alexander Ya. – *National Research Tomsk Polytechnic University.*

E-mail: ayapak@tpu.ru

Received: 22.04.2021