

Научная статья
1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)
УДК 66.091.3
doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.01.009

О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КАРБИДА МОЛИБДЕНА, ПОЛУЧЕННОГО БЕЗВАКУУМНЫМ ЭЛЕКТРОДУГОВЫМ МЕТОДОМ, ВОДОРОДНОЙ ТОПЛИВНОЙ ЯЧЕЙКЕ

Юлия Захаровна Васильева^{1†}, Александр Яковлевич Пак², Валентина Викторовна Сохорева³

^{1, 2, 3} Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, 634050, Томск, Россия

¹ yzvl@tpu.ru[†], <https://orcid.org/0000-0002-6196-639X>

² ayapak@tpu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8447-1309>

³ sokhoreva@tpu.ru

Аннотация. В работе представлены результаты экспериментальных исследований порошковых материалов, полученных в плазме дугового разряда постоянного тока, инициированного в открытой воздушной среде. Согласно результатам анализа продукта методами рентгеновской дифрактометрии в составе продукта синтеза идентифицируется графитоподобная углеродная фаза, фаза кубического молибдена и две фазы карбида молибдена Mo_2C и $\text{Mo}_{1,2}\text{C}_{0,8}$. Согласно результатам растровой микроскопии в продукте идентифицируется микроразмерная и наноразмерная составляющие, продукт состоит из 52 ± 16 вес.% молибдена, 36 ± 18 вес. % углерода, 4 ± 1 вес. % кислорода и менее чем 1 вес. % других химических элементов. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии углеродная составляющая представлена графитоподобной матрицей, в которую погружены частицы молибдена и карбида молибдена. В работе проведены испытания полученного порошка карбида молибдена в качестве носителя катализатора в составе водородной топливной ячейки.

Ключевые слова: электродуговая плазма, безвакуумный метод, карбид молибдена, водородная топливная ячейка.

Благодарности: Синтез материалов на основе карбида молибдена выполнен при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания ВУЗам (проект № FSWW-2022-0018). Исследование каталитических свойств в топливной ячейке выполнено при поддержке Томского политехнического университета (Приоритет-2030-НИП/ЭБ-051-1308-2022).

Для цитирования: Васильева Ю.З., Пак А.Я., Сохорева В.В. О возможности применения карбида молибдена, полученного безвакуумным электродуговым методом, в водородной топливной ячейке // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20, № 1. С. 76–82. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.01.009.

Original article

ON THE POSSIBILITY OF APPLICATION OF MOLYBDENUM CARBIDE PRODUCED BY NON-VACUUM ELECTRIC ARC METHOD IN A HYDROGEN FUEL CELL

Yuliya Z. Vassilyeva^{1†}, Alexander Ya. Pak², Valentina V. Sokhoreva³

^{1, 2, 3} Tomsk Polytechnic University, Lenin Pr., 30, 634050, Tomsk, Russia

¹ yzvl@tpu.ru[†], <https://orcid.org/0000-0002-6196-639X>

² ayapak@tpu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8447-1309>

³ sokhoreva@tpu.ru

Abstract. This paper introduces the experimental results of powder materials synthesized by electric arc discharge plasma under ambient air condition. According to X-ray diffraction, the synthesized product contains several phases, such as graphite-like carbon phase, cubic molybdenum phase and two phases of molybdenum carbide Mo_2C

and Mo_{1,2}C_{0,8}. According to scanning electron microscopy results, the product identifies the micro-size and nano-scale components; the product consist from 52 ± 16 mass.% molybdenum, 36 ± 18 mass.% carbon, 4 ± 1 mass.% oxygen and less than 1 mass.% other chemical elements. Transmission electron microscopy data analysis shows the carbon component is represented by a graphene-like matrix into which particles of molybdenum and molybdenum carbide are embedded. In this work, the obtained molybdenum carbide powder was tested as a catalyst support for a hydrogen fuel cell.

Keywords: arc plasma, non-vacuum method, molybdenum carbide, hydrogen fuel cell.

Acknowledgements: The synthesis of materials based on molybdenum carbide was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. FSWW-2022-0018). The study of the catalytic properties in the fuel cell was supported by Tomsk Polytechnic University (Priority-2030-NIP/EB-051-1308-2022).

For citation: Vassilyeva, Yu. Z., Pak, A. Ya. & Sokhoreva, V. V. (2023). On the possibility of application of molybdenum carbide produced by non-vacuum electric arc method in a hydrogen fuel cell. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(1), 76–82. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.01.009.

Введение

Карбид молибдена является известным материалом, способным заменить металлы платиновой группы в ряде реакций, например, в электрохимических реакциях получения водорода из воды [1]. Соответственно, данный материал стратегически важен для развития возобновляемых источников энергии, в частности, в области водородной энергетики. Получают карбид молибдена с использованием различных подходов: карботермическое восстановление оксида молибдена, механосинтез, генерация ионных и электронных пучков, химическое осаждение из газовой фазы (CVD), генерация плазменных струй и др. [2-4]. Одним из методов является синтез в плазме дугового разряда постоянного тока [5-6]. В последние годы электродуговой синтез развивается по пути его реализации в открытой воздушной среде, что согласно известным литературным данным может быть экономически эффективно [8-11]. Данный вопрос изучен на примере получения углеродных нанотрубок в открытой воздушной среде [8-11]. Однако исследование продуктов синтеза на основе карбида молибдена, полученных безвакуумным в качестве элемента катализатора в водородной топливной ячейке не производилось. Этот вопрос представляется важным и целесообразным, т.к. безвакуумный электродуговой метод в сравнении с прямыми аналогами отличается простотой реализации, пониженными капитальными и эксплуатационными затратами по меньшей мере на уровне лабораторных установок. Соответственно, целью данной работы является проведение анализа порошкового продукта синтеза на основе

карбида молибдена, полученного в плазме дугового разряда постоянного тока, инициированного в открытой воздушной среде для установления возможностей его использования в составе катализатора водородной топливной ячейки.

Материалы и методы

Синтез образцов. Серия экспериментов по получению карбида молибдена заявленным методом проводилась на оригинальном экспериментальном электродуговом ректоре постоянного тока, конструкция и особенности работы которого описаны ранее в работе [12]. Возможность синтеза карбида молибдена в атмосферной плазме дугового разряда, а также влияние количества подводимой энергии на электрокаталитические свойства продукта обсуждались ранее в нашей работе [13].

В данной работе в качестве анода использовался графитовый стержень диаметром 8 мм и длиной 100 мм, в качестве катода использовался цилиндрический графитовый тигель с диаметром 30 мм и высотой 30 мм. Графитовые электроды подключались к силовому источнику постоянного тока марки Condor Colt 220, предназначенному для проведения сварочных работ. На дно графитового тигля помещалась и равномерно распределялась порошковая смесь графита и молибдена в количестве 0,50 ± 0,01 г. Дуговой разряд инициировался в полости графитового катода непосредственно над его дном. В рассматриваемой серии экспериментов сила тока поддерживалась ~220 А; напряжение на разряде в рабочем режиме составило 30-35 В при величине разрядного промежутка ~0,5 мм. Время обработки исходной смеси дуговым раз-

рядом было равно $20,0 \pm 0,2$ с. После окончания горения дугового разряда порошковый продукт собирался с внутренних стенок графитового катода – тигля.

Анализ продукта. Полученный порошковый продукт был проанализирован методом рентгеновской дифрактометрии (Shimadzu XRD7000, $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,54060$ Å), растровой (SEM, Tescan Vega 3 SBU с приставкой Oxford X-Max 50 для энергодисперсионного анализа (EDS)) и просвечивающей (TEM, JEOL JEM 2100F) электронной микроскопии.

Анализ каталитической активности образцов и проводился при исследовании мембранно-электродных блоков одиночных ячеек топливных элементов. Процесс приготовления катализатора на основе синтезированного карбида молибдена для топливной ячейки проводился следующим образом. Сначала готовили суспензию, состоящую из наночастиц платины Pt, синтезированного электродуговым методом порошка, содержащего карбиды молибдена Mo_2C , $\text{Mo}_{1,2}\text{C}_{0,8}$ (далее MoC_x), углерода C, жидкого протонпроводящего полимера и растворителя. Затем суспензию Pt/ MoC_x /C тщательно перемешивали и наносили на поверхность протоннообменной мембраны с помощью аэрографа. Загрузка платины составляла $0,05$ мг/см².

Результаты и их обсуждение

По данным рентгеновской дифрактометрии, представленной на рис.1, в продукте синтеза идентифицируется 4 кристаллические фазы: углеродная графитоподобная структура (ICDD № 04-015-2407), кубическая фаза молибдена (ICDD № 01-077-8340), карбид молибдена Mo_2C (ICDD № 04-016-3695), карбид молибдена $\text{Mo}_{1,2}\text{C}_{0,8}$ (ICDD № 04-006-2272). Данный фазовый состав типичен для продукта, получаемого заявленным методом безвакуумным электродуговым методом с использованием шихты на основе молибдена и углерода. Судя по количеству дифракционных максимумов и их интенсивностям, исходный молибден практически полностью перерабатывается в карбиды молибдена, что свидетельствует об оптимальном подборе параметров процесса синтеза и соотношении исходных компонентов. В продукте также присутствует небольшое количество графита, вероятно не прореагировавшего или образовавшегося ввиду переноса части массы углерода с графитовых электродов в процессе их эрозии в ходе горения дугового разряда. Явление электроэрозии является известным, изученным, не требует отдельного обсуждения.

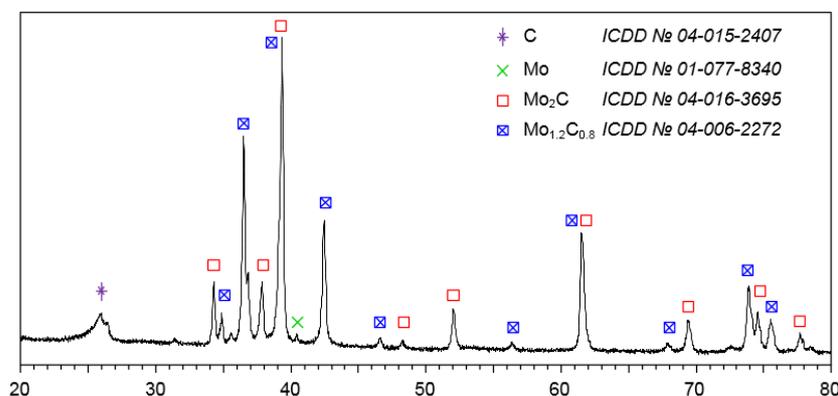


Рис.1. Типичная картина рентгеновской дифракции образцов, полученных при обработке смеси молибдена и углерода атмосферной электродуговой плазмой

Fig.1. Typical XRD-pattern of a samples obtained by treating a mixture of molybdenum and carbon with atmospheric electric arc plasma

Согласно результатам растровой электронной микроскопии (рис.2) в продукте идентифицируется микроразмерная фракция и наноразмерная. Структура образца рыхлая, содержит крупные агломерированные частицы. При этом размер агломератов порядка 100 мкм, также наблюдаются отдельные субмикронные частицы. Полуколичественный элементный анализ,

выполненный методом ЭДС, показал присутствие молибдена (52 ± 16 вес.%) и углерода (36 ± 18 вес.%), а также кислорода (4 ± 1 вес.%) и других примесей (не более 1 вес.%). Элементный состав соответствует составу полученных ранее материалов на основе карбида молибдена безвакуумным методом [14].

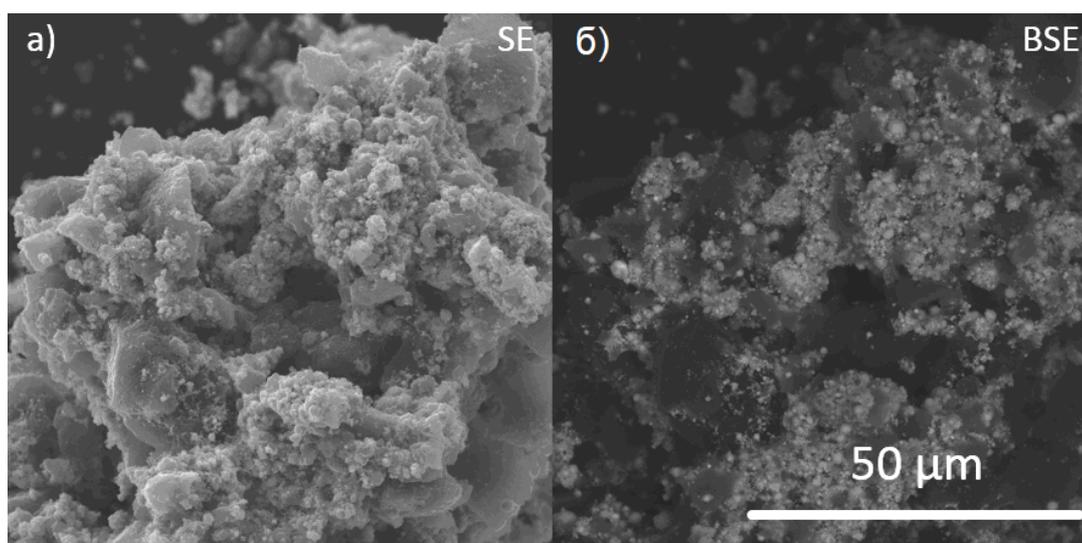


Рис.2. РЭМ-снимки образца: а) в режиме SE; б) в режиме BSE

Fig.2. SEM images of the sample: a) SE mode; b) BSE mode

По данным просвечивающей электронной микроскопии, представленным на рис.3, образец содержит в значительном количестве углеродную матрицу, в которую вкраплены частицы карбида молибдена. По картинам электронной дифракции на выделенной области можно идентифицировать следующие межплоскостные расстояния: 3,530 Å, 2,147 Å, 1,249 Å, которые могут соответствовать углеродной графитоподобной структуре. На картине дифракции на выделенной области однозначно иден-

тифицируются три кольца, являющихся отражением графитоподобной структуры. Также идентифицируются отражения плоскостей ~2,519 Å, ~1,758 Å, ~1,324 Å, которые могут, соответствовать структуре Mo₂C. Снимок в режиме прямого разрешения позволяет увидеть в частице, которая, судя по плотности, содержит молибден, межплоскостные расстояния равные ~2,7 Å, что с учетом возможных погрешностей также может соответствовать структуре Mo₂C.

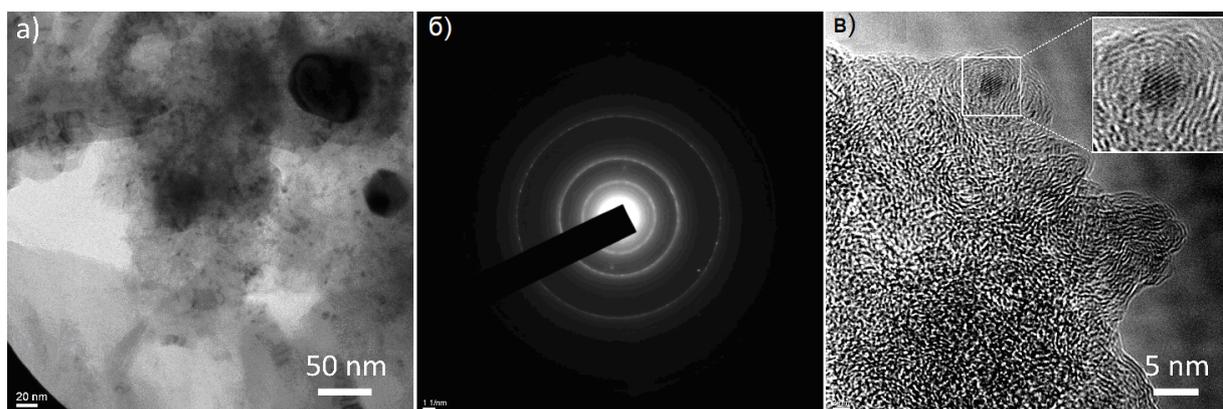


Рис.3. Результаты просвечивающей электронной микроскопии: а) ПЭМ-снимок; б) электронограмма; в) ПЭМ-снимок высокого разрешения

Fig.3. Transmission electron microscopy results: a) TEM image; b) SAED image; c) High resolution TEM image

Поскольку катализатор в топливном элементе выполняет функцию ускорения процессов диссоциации топлива, то он должен иметь высокие значения электронной проводимости, удельной поверхности и химической стойкости

к пероксидам. Основным недостатком таких катализаторов является деградация в процессе эксплуатации из-за углеродной коррозии во влажной среде, что необходимо для функционирования мембраны топливной ячейки. Ката-

лизатор для топливной ячейки обычно состоит из платины на углеродном носителе. При длительном цикле работы ячейки углеродный носитель может окисляться в результате образования пероксида водорода с катодной стороны протонообменной мембраны. Для повышения каталитической активности катализаторов и предотвращения окисления углерода в катализатор топливной ячейки добавляли синтезированный порошок, на основе карбида молибдена MoC_x . На рис.4 показана фотография элемента блока топливного элемента с нанесенным на

поверхность слоем $\text{Pt/MoC}_x/\text{C}$ (а), а также РЭМ-снимки катализатора (б, в). Испытаний проводились в течение 20 ч при выходной мощности ячейки 1 Вт и напряжении 1,2 В. Выходная мощность топливного элемента площадью 4 см^2 увеличилась на 20 %. Кроме того, топливные элементы с катализатором $\text{Pt/MoC}_x/\text{C}$ показали высокую стойкость при испытаниях в течение 9000 ч. Катализатор $\text{Pt/MoC}_x/\text{C}$ позволил уменьшить платиновую загрузку и продемонстрировал повышенные показатели стабильности и химической стойкости.

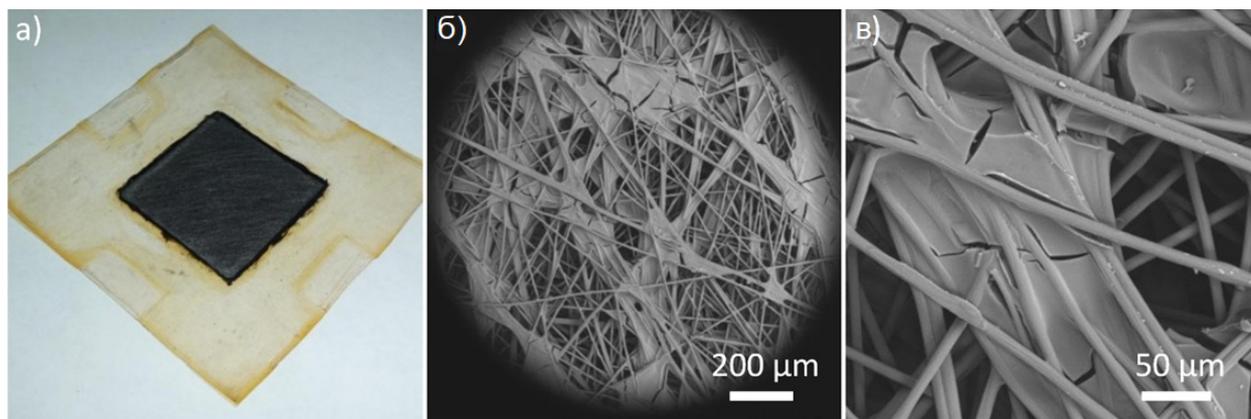


Рис.4. а) Топливный элемент с нанесенным на поверхность слоем $\text{Pt/MoC}_x/\text{C}$; б-в) РЭМ-снимки нанесенного слоя катализатора $\text{Pt/MoC}_x/\text{C}$

Fig.4. a) Single fuel cell with a catalytic composition layer $\text{Pt/MoC}_x/\text{C}$; b-c) SEM-images of carbon electrode fuel cell with $\text{Pt/MoC}_x/\text{C}$

Заключение

В настоящей работе порошок на основе карбида молибдена в углеродной матрице, полученный безвакуумным электродуговым методом, успешно прошел апробацию в качестве компонента катализатора водородной топливной ячейки. В сравнении с эталонным образцом (платина на углероде) модифицированный катализатор показал повышенные эксплуатационные характеристики. Соответственно, можно сделать вывод о целесообразности использования порошков карбида молибдена для повышения технико-экономических характеристик водородных топливных элементов, работающих в настоящее время на стандартных катализаторах. В дальнейшем требуется рассмотрение возможностей масштабирования методики синтеза порошка, а также испытания его в составе водородных топливных элементов большей мощности или их батарей.

Список литературы

1. Ma Y., Guan G., Hao X., Cao J., Abudula A. Molybdenum carbide as alternative catalyst for hydrogen production—A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017. V. 75. P. 1101–1129.
2. Baklanova O.N., Vasilevich A.V., Lavrenov A.V., Drozdov V.A., Muromtsev I.V., Arbuzov A.B., Kalinkin A.V. Molybdenum carbide synthesized by mechanical activation in an inert medium // *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. V. 698. P. 1018–1027.
3. Khabbaz S., Honarbakhsh-Raouf A., Ataie A., Saghafi M. Effect of processing parameters on the mechanochemical synthesis of nanocrystalline molybdenum carbide // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2013. V. 41. P. 402–407.
4. Kumar D.D., Kumar N., Panda K., Kirubakaran A.K., Kuppasami P. Tribochemistry of contact interfaces of nanocrystalline molybdenum carbide films // *Applied Surface Science*. 2018. V. 447. P. 677–686.

5. Saito Y., Matsumoto T., Nishikubo K. Encapsulation of carbides of chromium, molybdenum and tungsten in carbon nanocapsules by arc discharge // *Journal of crystal growth*. 1997. V. 172, N 1–2. P. 163–170.

6. Yosida Y., Oguro I. Superconductivity in a high-temperature cubic phase of MoC_x encapsulated in the multiwall carbon nanocages // *Physica C: Superconductivity*. 2006. V. 442, N 2. P. 97–100.

7. Arora N., Sharma N.N. Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review // *Diamond and related materials*. 2014. V. 50. P. 135–150.

8. Su Y., Wei H., Li T., Geng H., Zhang Y. Low-cost synthesis of single-walled carbon nanotubes by low-pressure air arc discharge // *Materials Research Bulletin*. 2014. V. 50. P. 23–25.

9. 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. V. 58. P. 92–98.

10. Joshi R., Engstler J., Nair P.K., Haridoss P., Schneider J.J. High yield formation of carbon nanotubes using a rotating cathode in open air // *Diamond and Related Materials*. 2008. V. 17, N 6. P. 913–919.

11. Zhao J., Wei L., Yang Z., Zhang Y. Continuous and low-cost synthesis of high-quality multi-walled carbon nanotubes by arc discharge in air // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2012. V. 44, N 7–8. P. 1639–1643.

12. Pak A.Y., Grinchuk P.S., Gumovskaya A.A., Vassilyeva Y.Z. Synthesis of transition metal carbides and high-entropy carbide TiZrNbHfTaC₅ in self-shielding DC arc discharge plasma // *Ceramics International*. 2022. V. 48, N 3. P. 3818–3825.

13. 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 // *Materials Chemistry and Physics*. 2020. V. 254. P. 123509.

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

Информация об авторах

Ю. З. Васильева – кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории пер-

спективных материалов энергетической отрасли Томского политехнического университета.

А. Я. Пак – кандидат технических наук, заведующий лабораторией перспективных материалов энергетической отрасли Томского политехнического университета.

В. В. Сохорева – научный сотрудник научной лаборатории радиоактивных веществ и технологий Томского политехнического университета.

References

1. Ma, Y., Guan, G., Hao, X., Cao, J. & Abudula, A. (2017). Molybdenum carbide as alternative catalyst for hydrogen production—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 75, 1101–1129.

2. Baklanova, O. N., Vasilevich, A. V., Lavrenov, A. V., Drozdov, V. A., Muromtsev, I. V., Arbuzov, A. B. & Kalinkin, A. V. (2017). Molybdenum carbide synthesized by mechanical activation in an inert medium. *Journal of Alloys and Compounds*, 698, 1018–1027.

3. Khabbaz, S., Honarbakhsh-Raouf, A., Ataie, A. & Saghafi, M. (2013). Effect of processing parameters on the mechanochemical synthesis of nanocrystalline molybdenum carbide. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 41, 402–407.

4. Kumar, D. D., Kumar, N., Panda, K., Kirubakaran, A. K. & Kuppasami, P. (2018). Tribochemistry of contact interfaces of nanocrystalline molybdenum carbide films. *Applied Surface Science*, 447, 677–686.

5. Saito, Y., Matsumoto, T. & Nishikubo, K. (1997). Encapsulation of carbides of chromium, molybdenum and tungsten in carbon nanocapsules by arc discharge. *Journal of crystal growth*, 172(1–2), 163–170.

6. Yosida, Y. & Oguro, I. (2006). Superconductivity in a high-temperature cubic phase of MoC_x encapsulated in the multiwall carbon nanocages. *Physica C: Superconductivity*, 442(2), 97–100.

7. Arora, N. & Sharma, N. N. (2014). Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review. *Diamond and related materials*, 50, 135–150.

8. Su, Y., Wei, H., Li, T., Geng, H. & Zhang, Y. (2014). Low-cost synthesis of single-walled

carbon nanotubes by low-pressure air arc discharge. *Materials Research Bulletin*, 50, 23–25.

9. Zhao, J., Su, Y., Yang, Z., Wei, L., Wang, Y. & Zhang, Y. (2013). Arc synthesis of double-walled carbon nanotubes in low pressure air and their superior field emission properties. *Carbon*, 58, 92–98.

10. Joshi, R., Engstler, J., Nair, P. K., Haridoss, P. & Schneider, J. J. (2008). High yield formation of carbon nanotubes using a rotating cathode in open air. *Diamond and Related Materials*, 17(6), 913–919.

11. Zhao, J., Wei, L., Yang, Z. & Zhang, Y. (2012). 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), 1639–1643.

12. Pak, A. Y., Grinchuk, P. S., Gumovskaya, A. A. & Vassilyeva, Y. Z. (2022). Synthesis of transition metal carbides and high-entropy carbide TiZrNbHfTaC_5 in self-shielding DC arc discharge plasma. *Ceramics International*, 48(3), 3818–3825.

13. Vassilyeva, Y. Z., Butenko, D. S., Li, S., Han, W. & Pak, A. Y. (2020). Synthesis of molybdenum carbide catalyst by DC arc plasma in ambient air for hydrogen evolution. *Materials Chemistry and Physics*, 254, 123509.

14. Vassilyeva, Y. Z. & Pak, A. Y. (2021). Synthesis of molybdenum carbide in self-shielding arc plasma. *Materials Science. Energy*, 27(2), 62–72. (In Russ.).

Information about the authors

Yu. Z. Vassilyeva – Candidate of Technical Sciences, Researcher, Laboratory of Advanced Materials for Energy Industry, Tomsk Polytechnic University.

A. Ya. Pak – Candidate of Technical Sciences, Head of Laboratory of Advanced Materials of Energy Industry, Tomsk Polytechnic University.

V. V. Sokhoreva – Researcher, Scientific Laboratory of Radioactive Substances and Technologies of the Tomsk Polytechnic University.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 08.12.2022; одобрена после рецензирования 11.01.2023; принята к публикации 31.01.2023.

The article was received by the editorial board on 08 Dec. 22; approved after reviewing 11 Jan. 23; accepted for publication 31 Jan. 23.