



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C01B 32/949 (2021.02); B82B 3/00 (2021.02); B82Y 40/00 (2021.02)

(21)(22) Заявка: 2020137001, 11.11.2020

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
11.11.2020Дата регистрации:
01.06.2021

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 11.11.2020

(45) Опубликовано: 01.06.2021 Бюл. № 16

Адрес для переписки:

634050, Российская Федерация, Томская обл.,
г. Томск, пр-кт Ленина, 30, Отдел правовой
охраны результатов интеллектуальной
деятельности, ФГАОУ ВО "Национальный
исследовательский Томский политехнический
университет", Батурина Оксана Николаевна

(72) Автор(ы):

Сивков Александр Анатольевич (RU),
Шаненков Иван Игоревич (RU),
Никитин Дмитрий Сергеевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования «Национальный
исследовательский Томский
политехнический университет» (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете

о поиске: RU 2489351 C2, 10.08.2013. О.
MATSUMOTO et al., Formation of Molybdenum
and Tungsten Carbides by Heating in Plasma Jet,
DENKI KAGAKU OYOBI KOGYO BUTSURI
KAGAKU, 1976, 44(12), pp. 815-817. RU 2716694
C1, 13.03.2020. CN 102583380 A, 18.07.2012.(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КУБИЧЕСКОГО КАРБИДА
МОЛИБДЕНА

(57) Реферат:

Изобретение относится к области получения неорганических функциональных материалов, а именно к способу получения нанокристаллического кубического карбида молибдена, который может найти применение в качестве каталитического материала в реакциях получения водорода. Способ включает использование спрессованной смеси порошков молибденсодержащего и углеродсодержащего компонентов, вакуумирование камеры-реактора, генерирование плазменной струи для возгонки исходных компонентов, распыление и закалку полученного продукта в камере-реакторе. Способ характеризуется тем, что после вакуумирования камеру-реактор заполняют азотом комнатной

температуры до давления $2 \cdot 10^5$ Па, затем при зарядном напряжении 2,5 кВ конденсаторной батареи емкостью 6 мФ генерируют молибден- и углеродсодержащую электроразрядную плазму с помощью коаксиального магнитоплазменного ускорителя с графитовым стволом и составным центральным электродом, включающим хвостовик из стали и наконечник с электрически плавкой перемычкой из спрессованной смеси молибдена и сажи в атомном соотношении Mo:C от 0,70:0,30 до 0,50:0,50, размещенной между графитовым стволом и графитовым наконечником. Предлагаемый способ позволяет получать нанокристаллический кубический карбид молибдена. 3 ил., 1 табл., 3 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C01B 32/949 (2017.01)
B82B 3/00 (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C01B 32/949 (2021.02); B82B 3/00 (2021.02); B82Y 40/00 (2021.02)(21)(22) Application: **2020137001**, 11.11.2020(24) Effective date for property rights:
11.11.2020Registration date:
01.06.2021

Priority:

(22) Date of filing: 11.11.2020

(45) Date of publication: 01.06.2021 Bull. № 16

Mail address:

634050, Rossijskaya Federatsiya, Tomskaya obl.,
g. Tomsk, pr-kt Lenina, 30, Otdel pravovoj okhrany
rezultatov intellektualnoj deyatel'nosti, FGAOU
VO "Natsionalnyj issledovatel'skij Tomskij
politekhničeskij universitet", Baturina Oksana
Nikolaevna

(72) Inventor(s):

**Sivkov Aleksandr Anatolevich (RU),
Shanenkov Ivan Igorevich (RU),
Nikitin Dmitrii Sergeevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniia «Natsionalnyj issledovatel'skij
Tomskij politekhničeskij universitet» (RU)**

(54) **METHOD FOR PRODUCING NANOCRYSTALLINE CUBIC MOLYBDENUM CARBIDE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to the field of obtaining inorganic functional materials, namely to a method for producing nanocrystalline cubic molybdenum carbide, which can be used as a catalytic material in reactions for producing hydrogen. The method includes using a compressed mixture of powders of molybdenum-containing and carbon-containing components, evacuating the reactor chamber, generating a plasma jet to sublime the initial components, spraying and quenching the resulting product in the reactor chamber. The method is characterized in that after evacuation, the reactor chamber is filled with nitrogen at room temperature to a pressure of $2 \cdot 10^5$ Pa,

then at a charging voltage of 2.5 kV of a capacitor bank with a capacity of 6 mF molybdenum and carbon-containing electric discharge plasma is generated using a coaxial magnetoplasma accelerator with a graphite barrel and a composite central electrode, including a steel shank and a tip with an electrically fusible bridge made of a compressed mixture of molybdenum and carbon black in an atomic ratio of Mo:C from 0.70:0.30 to 0.50:0.50, placed between the graphite barrel and the graphite tip.

EFFECT: invention allows obtaining nanocrystalline cubic molybdenum carbide.

1 cl, 3 dwg, 1 tbl, 3 ex

Изобретение относится к области получения неорганических функциональных материалов, а именно к получению нанокристаллического кубического карбида молибдена и может быть использовано в качестве каталитического материала в реакциях получения водорода.

5 Известен способ получения наночастиц карбида молибдена [RU 2489351 C2, МПК C01B31/34 (2006.01), опубл. 10.04.2013], который включает растворение пентахлорида молибдена в этаноле в соотношении, равном 1:(1-3). В полученный раствор добавляют мочевины. Затем проводят отжиг в две стадии. На первой стадии нагрев осуществляют в вакууме со скоростью не более 5°C/мин до температуры 430-450°C. На второй стадии
10 нагревают в атмосфере азота до температуры 550-600°C с последующей выдержкой при этой температуре в течение 2,5-3 часов.

Этот способ позволяет получить частицы кубического карбида молибдена α -Mo₂C размерами 5-10 нм.

15 Известен способ получения нанокристаллического кубического карбида молибдена MoC_{1-x} методом электровзрыва [Song H. J. et al. Ultrafine α -Phase Molybdenum Carbide Decorated with Platinum Nanoparticles for Efficient Hydrogen Production in Acidic and Alkaline Media //Advanced Science. - 2019. - Т. 6. - №. 8. - С. 1802135]. Электрически перегретую молибденовую проволоку подвергают многократному испарению в результате взрыва, рассеяния и конденсации. Образующийся материал диспергируют в среде органического
20 растворителя C₁₈H₃₄O₂, фильтруют, промывают и обрабатывают при 550 и 600 °C в восстановительной атмосфере.

Конечный продукт представлял собой наночастицы MoC_{1-x} со средним размером 18,2 нм.

25 Известные способы являются многоступенчатыми и требуют длительного процесса обработки полученного материала.

Известен способ получения нанокристаллического кубического карбида молибдена [Matsumoto O., Mitarai Y. Formation of Molybdenum and Tungsten Carbides by Heating in Plasma Jet //Denki Kagaku oyobi Kogyo Butsuri Kagaku. - 1976. - Т. 44. - №. 12. - С. 815-817],
30 принятый за прототип, который осуществляют в два этапа. На первом этапе смешивают исходные порошки оксида молибдена и графита, прессуют из них таблетку, помещают её в устройство-измельчитель, где таблетку измельчают с помощью дугового разряда постоянного тока, поджигаемого в атмосфере аргона при температуре около 3000 °C, до размеров частиц менее 44 мкм. На втором этапе вакуумируют камеру-реактор,
35 создают аргоновую плазменную струю мощностью 2,2 кВт, перемещают измельченный порошок через податчик со скоростью 0,5 г/мин в зону горения плазменной струи. При этом происходят реакция карбонизации, распыление и закалка полученного продукта в камере-реакторе.

Этот способ позволяет получить наноразмерные частицы кубического карбида молибдена α -MoC_{1-x} в углеродной матрице, однако является технически сложным в силу двустадийности процесса и приводит к образованию продукта, загрязненного оксидными соединениями.

Техническим результатом предложенного изобретения является создание способа получения нанокристаллического кубического карбида молибдена.

45 Предложенный способ получения нанокристаллического кубического карбида молибдена, также как в прототипе, включает использование спрессованной смеси порошков молибденсодержащего и углеродсодержащего компонентов, вакуумирование камеры-реактора, генерирование плазменной струи для возгонки исходных компонентов,

распыление и закалку полученного продукта в камере-реакторе.

Согласно изобретению после вакуумирования камеру-реактор заполняют азотом комнатной температуры до давления $2 \cdot 10^5$ Па. Затем при зарядном напряжении 2,5 кВ конденсаторной батареи емкостью 6 мФ генерируют молибден- и углеродсодержащую электроразрядную плазму с помощью коаксиального магнитоплазменного ускорителя с графитовым стволом и с составным центральным электродом, содержащим хвостовик из стали и наконечник с электрически плавкой перемычкой из спрессованной смеси порошков молибдена и сажи в атомном соотношении Mo:C от 0,70:0,30 до 0,50:0,50, размещенной между графитовым стволом и графитовым наконечником.

При формировании гиперзвуковой струи молибден- и углеродсодержащей электроразрядной плазмы таким способом происходит возгонка в плазменное состояние спрессованной смеси порошков молибдена и сажи, их реакция в жидкофазном виде с образованием кубического карбида молибдена MoC_{1-x} и распыление в азотной атмосфере камеры-реактора при скоростях более 3 км/с, что обеспечивает высокую скорость кристаллизации материала как необходимое условие для образования MoC_{1-x} .

Преимуществами предложенного способа является формирование наноразмерных частиц кубического карбида молибдена MoC_{1-x} со средним размером 40 ± 5 нм в едином кратковременном экспериментальном цикле длительностью до ~1 мс и отсутствие примесных оксидных фаз.

Увеличение зарядного напряжения конденсаторной батареи более 2,5 кВ приводит к чрезмерному разогреву материала и переходу в гексагональные модификации карбида молибдена за счет остаточного теплового эффекта, а зарядное напряжение менее 2,5 кВ не обеспечивает полную возгонку спрессованной смеси порошков молибдена и сажи, что приводит к загрязнению продукта примесными фазами.

Предложенный способ позволил получить продукты с содержанием нанокристаллического кубического карбида молибдена от 96,3 до 99,0 мас. %.

На фиг. 1 показана установка для получения нанокристаллического кубического карбида молибдена.

На фиг. 2 представлена рентгеновская дифрактограмма полученного продукта по примеру 1.

На фиг. 3 приведен просвечивающий микроснимок полученного продукта по примеру 1.

В таблице 1 представлены условия получения кубического карбида молибдена и результаты количественного рентгеноструктурного анализа полученных продуктов.

Получение нанокристаллического кубического карбида молибдена было реализовано с использованием установки (фиг. 1), содержащей коаксиальный магнитоплазменный ускоритель, в котором цилиндрический электропроводящий ствол выполнен из двух электропроводящих цилиндров: внутреннего цилиндра 1 из графита и внешнего цилиндра 2 из прочного немагнитного материала (из нержавеющей стали), центрального электрода, состоящего из графитового наконечника 3 и хвостовика 4 из стали. Ствол и центральный электрод соединены электрически плавкой перемычкой 5, выполненной из спрессованной смеси порошков молибдена (чистота 99,5 мас. %, Aladdin Industrial Corp.) и сажи (K-354, ПКФ ЭкоПольза) в атомном соотношении Mo:C от 0,70:0,30 до 0,50:0,50 со средним размером частиц не более 1 мкм, помещенной поверх токопроводящего углеродного слоя, нанесенного на поверхность изолятора 6, отделяющего электропроводящий ствол от центрального электрода. Корпус 7 выполнен из магнитного материала, сопряжен с внешним металлическим цилиндром 2 и

перекрывает зону размещения плавкой перемычки 5. Длина части, перекрывающей зону размещения плавкой перемычки 5, составляет $40 \div 50$ мм, а ее внешняя поверхность выполнена конусообразной. Соленоид 8 выполнен за одно целое с фланцем 9 и цилиндрической частью 10, в которой размещен корпус 7 и укреплен резьбовой заглушкой 11. Соленоид 8 укреплен прочным стеклопластиковым корпусом 12 и стянут мощными токопроводящими шпильками 13 между фланцем 9 и стеклопластиковым упорным кольцом 14. Токопроводящие шпильки 13 электрически соединены токопроводящим кольцом 15, а к токопроводящим шпилькам 13 присоединен шинопровод 16 внешней схемы электропитания. Второй шинопровод 17 схемы электропитания присоединен к хвостовику 4. Ко второму шинопроводу 17 последовательно присоединены ключ 18 и конденсаторная батарея 19, связанная с шинопроводом 16.

Свободный конец ствола ускорителя вставлен в камеру-реактор 20, через осевое отверстие в первой металлической боковой крышке 21 и герметично зафиксирован с помощью уплотнительных колец 22, расположенных между фланцем 9 и боковой крышкой 21, и шпилек 23, соединяющих кольцо 24, упирающееся во фланец 9, и первую боковую крышку 21. Камера-реактор 20 через первый вентиль 25 соединена с форвакуумным насосом. Камера-реактор 20 через второй вентиль 26 соединена с баллоном, наполненным азотом и снабженным манометром. Объем камеры-реактора 20 ограничен двумя боковыми крышками 21 и 27, которые прикреплены к ней болтовыми соединениями.

Между внутренним цилиндром 1 ствола ускорителя и наконечником центрального электрода 3 помещают электрически плавкую перемычку 5, выполненную из прессованной смеси порошкообразного молибдена и сажи в атомном соотношении Mo:C от 0,70:0,30 до 0,50:0,50 с размерами частиц не более 1 мкм, закладываемой поверх токопроводящего углеродного слоя предварительно нанесенного на поверхность изолятора 6 путем распыления углеродного спрея марки Graphit 33. Ускоритель плотно состыковывают с внешней стороной первой крышки 21 с помощью кольца 24 и уплотнительных колец 22. Первую крышку 21 с зафиксированным на ней ускорителем плотно состыковывают с помощью болтовых соединений с камерой-реактором 20. Противоположную сторону камеры-реактора 20 закрывают второй крышкой 27. После этого камеру-реактор 20 вакуумируют через первый вентиль 25, после чего через второй вентиль 26 заполняют азотом при давлении $2 \cdot 10^5$ Па и при комнатной температуре.

Конденсаторную батарею 19 емкостью 6 мФ емкостного накопителя энергии заряжают до величины зарядного напряжения 2,5 кВ. Ключ 18 замыкают, после чего в контуре электропитания ускорителя начинает протекать ток от конденсаторной батареи 19 по шинопроводу 16, токопроводящему кольцу 15, шпилькам 13, фланцу 9, виткам соленоида 8, корпусу 7, внешнему металлическому цилиндру 2, внутреннему цилиндру 1, плавкой перемычке 5, графитовому наконечнику 3, хвостовику 4, второму шинопроводу 17. При этом плавкая перемычка 5 разогревается, плавится, и ее материал переходит в плазменное состояние с образованием дугового разряда. Конфигурация плазменной структуры типа Z-пинч с круговой плазменной перемычкой задается формой плавкой перемычки 5 и наличием цилиндрического канала в изоляторе 6. Далее плазма разряда сжимается магнитным полем собственного тока и аксиальным полем соленоида 8 и существует в ускорительном канале в виде удлиняющегося Z-пинча с круговой плазменной перемычкой на конце, через которую ток переходит на цилиндрическую поверхность ускорительного канала внутреннего цилиндра 1, в процессе ускорения плазменной перемычки под действием силы Лоренца. Плазменная струя истекает из

ускорительного канала внутреннего цилиндра 1 в камеру-реактор 20, заполненную азотом, распыляется со свободной границы головной ударной волны и происходит закалка полученного продукта. После осаждения синтезированного материала на внутренней поверхности камеры-реактора 20, открывают крышку 27 и производят

5 сбор продукта плазмодинамического синтеза.

Результаты получения нанокристаллического кубического карбида молибдена при использовании рассматриваемого способа приведены в таблице 1.

Полученный продукт плазмодинамического синтеза исследовали с помощью методов рентгеновской дифрактометрии, просвечивающей электронной микроскопии.

10 Рентгеновская дифрактограмма полученного продукта (фиг. 2), результаты количественного рентгеноструктурного анализа (таблица 1) и микроснимок (фиг. 3) показали преимущественное содержание нанокристаллического кубического карбида молибдена MoC_{1-x} от 96,3 до 99,0 мас. % со средним размером 40 ± 5 нм при минимальном содержании побочных фаз на основе углерода и молибдена.

15 **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КУБИЧЕСКОГО КАРБИДА МОЛИБДЕНА**

Таблица 1

№ примера п/п	Атомное соотношение Mo:C	Амплитуда тока дугового разряда, кА	Мощность дугового разряда, МВт	Длительность импульса, мкс	Содержание MoC_{1-x} , %	Содержание MoC , Mo_2C , Mo, %
1	0,60:0,40	100	132	310	99,0	1,0
2	0,70:0,30	98	128	320	96,3	3,7
3	0,50:0,50	103	136	320	97,2	2,8

25 (57) Формула изобретения

Способ получения нанокристаллического кубического карбида молибдена, включающий использование спрессованной смеси порошков молибденсодержащего и углеродсодержащего компонентов, вакуумирование камеры-реактора, генерирование плазменной струи для возгонки исходных компонентов, распыление и закалку

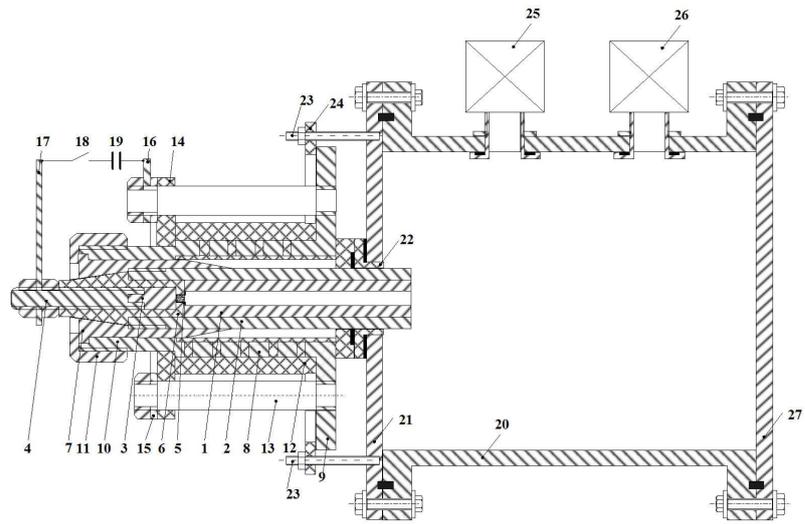
30 полученного продукта в камере-реакторе, отличающийся тем, что после вакуумирования камеру-реактор заполняют азотом комнатной температуры до давления $2 \cdot 10^5$ Па, затем при зарядном напряжении 2,5 кВ конденсаторной батареи емкостью 6 мФ генерируют молибден- и углеродсодержащую электроразрядную плазму с помощью коаксиального магнитоплазменного ускорителя с графитовым стволом и составным центральным электродом, включающим хвостовик из стали и наконечник с электрически плавкой

35 перемычкой из спрессованной смеси молибдена и сажи в атомном соотношении Mo:C от 0,70:0,30 до 0,50:0,50, размещенной между графитовым стволом и графитовым наконечником.

40

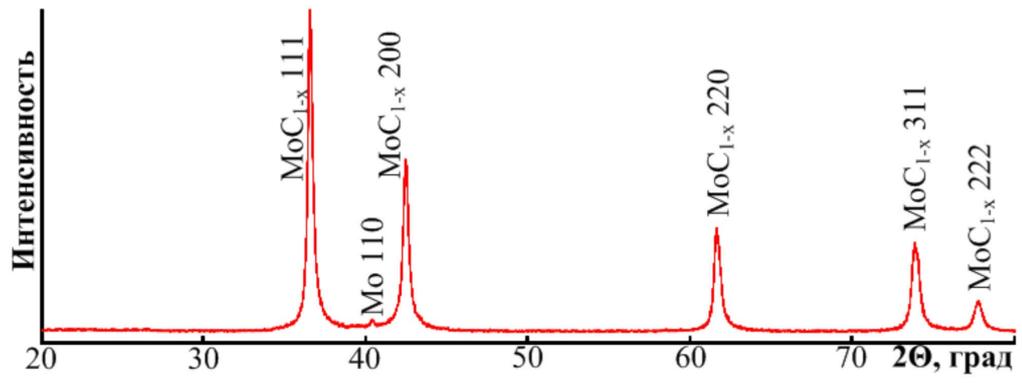
45

1

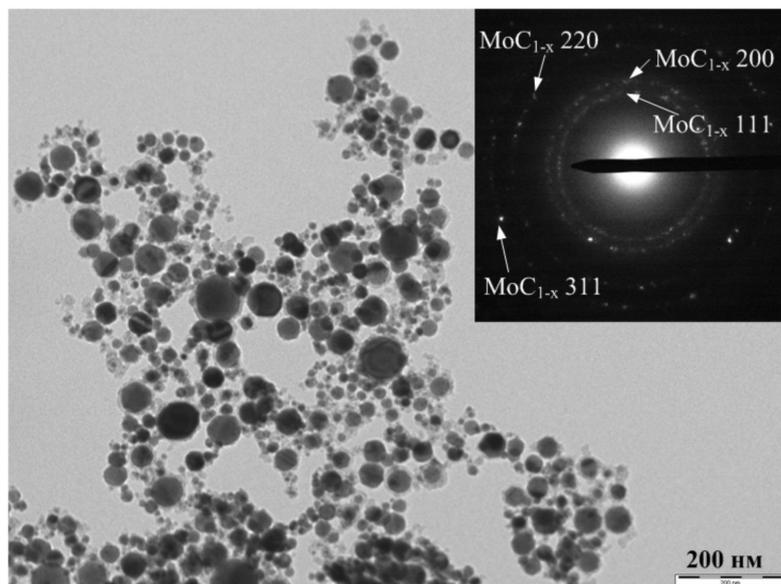


Фиг. 1

2



Фиг. 2



Фиг. 3