



ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Васильева Юлия Захаровна

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Томск – 2022

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель:

Пак Александр Яковлевич

кандидат технических наук, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», научный сотрудник научно-исследовательского центра «Экоэнергетика 4.0»

Официальные оппоненты:

Клопотов Анатолий Анатольевич

доктор физико-математических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Томский государственный архитектурно-строительный университет» (г. Томск), профессор кафедры прикладной механики и материаловедения

Логачёва Алла Игоревна

доктор технических наук, АО «Композит» (г. Королёв), начальник отделения металлических материалов и металлургических технологий

Защита состоится «29» июня 2022 года в 15:00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.03 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634028, г. Томск, пр. Ленина, 2а, строение 4, аудитория 245.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru.

Автореферат разослан «___» _____ 2022 года

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.03
доктор технических наук



Гынгазов С.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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.

Степень разработанности темы исследования. Исследования возможности применения материалов на основе карбидов молибдена в качестве катализаторов различных реакций начались с 1980-х годов. При этом с 2010-х годов существенно увеличилось количество работ, посвященных синтезу катализаторов различной морфологии и состава на основе карбидов молибдена

преимущественно для процессов фото- и электрокатализа. Наиболее значимые в этой области результаты получены научными коллективами под руководством О.Н. Баклановой, А.В. Лавренова, В.В. Скудина, Н. Vrubel, H.W. Lou, A. Peterson, J.S. Hu, E.A. Ticianelli, Y. Yamauchi, J.M. Lee, H. Wang, X.W.D. Lou, G. Yu. Несмотря на то, что в последние годы многочисленные усилия были направлены на улучшение каталитических характеристик карбидов молибдена путем регулирования их фазового, морфологического и гранулометрического составов, актуальным является вопрос разработки простого способа получения материалов для электрокатализаторов на основе карбидов молибдена. Следует отметить, что до настоящего времени, согласно проведенному анализу литературы, упоминания о безвакуумном электродуговом методе синтеза карбидов молибдена не встречались.

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 , CO_2 , H_2 и достигаются температуры (не менее $1500\text{ }^{\circ}C$), 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 ($Mo:C:C_3N_6H_6 = 2:1:1$ 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 $Mo:C:C_3N_6H_6 = 1:2:1$ 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 $Mo:C:C_3N_6H_6 = 2:1:1$ 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.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, проведен анализ степени ее разработанности, сформулированы цель, задачи, научная новизна, практическая значимость, приведены положения и результаты, выносимые на защиту.

В первой главе проведен анализ литературных источников. В частности, рассмотрены составы и каталитическая активность катализаторов для получения водорода, исходное сырье, параметры и особенности современных методов получения материалов на основе карбидов молибдена. Из анализа результатов опубликованных исследований установлено, что плазменные методы следует считать перспективными в области синтеза катализаторов на основе карбидов молибдена для получения водорода из воды. При этом электродуговые методы характеризуются высокими скоростями и температурой протекания реакций, а их реализация в открытой воздушной среде существенно упрощает процесс синтеза. Показано, что безвакуумный электродуговой метод, реализуемый в воздушной среде при нормальных условиях, характеризуется повышенными показателями энерго- и ресурсоэффективности, простой реализации, позволяет вести синтез различных материалов, содержащих карбиды металлов и неметаллов. Сделан вывод о целесообразности проведения экспериментальных исследований для установления характеристик и пороговых значений регулируемых параметров синтеза каталитических материалов на основе карбидов молибдена безвакуумным электродуговым методом.

Во второй главе приведено описание использованных методов, материалов и экспериментального оборудования.

Известен способ и группа электродуговых устройств для плазменной обработки различных материалов на основе карбидов металлов и неметаллов [Патент № 2731094; Патент № 2700596; Pak A. Ya., et. al. Nanotechnologies in Russia. 2019. V. 14. P. 531–535; Pak A. Y., et. al. Surf. Coat. Technol. 2020. V. 387. № 125554].

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 в качестве источника азота вводился меламин ($C_3H_6N_6$) 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 [Патент № 191334, Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2021662706]; 2) для расширения возможностей управления фазовым составом продуктов синтеза возникла необходимость изменения 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 [Патент № 2700596]. Эти особенности нашли отражение в использовании двух схем разрядного контура (рис. 1): «вертикальной» и «горизонтальной».

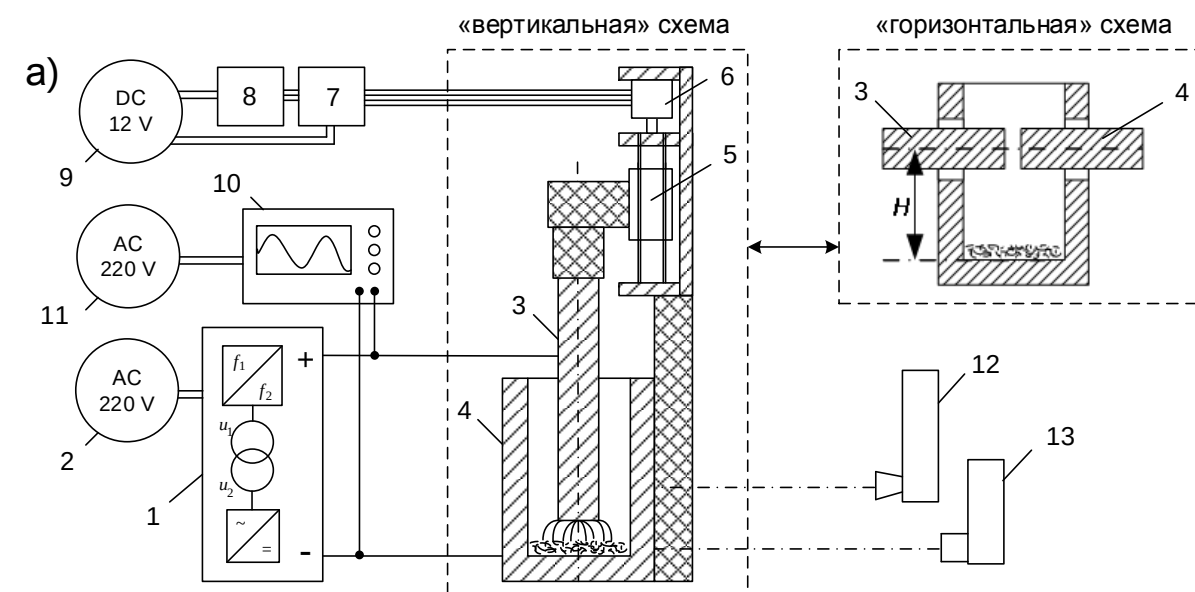


Рисунок 1 – Упрощенная принципиальная схема (а) и фотография (б) собранного электродугового реактора постоянного тока: управляемый источник питания (1), сеть 220 В (2), анод (3), катод (4), автоматизированная система перемещения анода (5), шаговый двигатель (6), драйвер (7), контроллер (8), источник постоянного напряжения 12 В (9), цифровой осциллограф (10), источник постоянного напряжения (11), высокотемпературный пирометр (12), фотокамера с нейтральным светофильтром (13)

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.

В отличие от проведенных ранее исследований, по результатам газового анализа состава формирующейся в процессе синтеза автономной среды (рис. 2а,б) (ТЕСТ-1, Бонэр) установлено, что в процессе горения дугового разряда выделяются следующие газы: CO (до ~ 20,1 об.%), CO₂ (до ~ 7 об.%) и H₂ (до ~ 5,2 об.%). Также зафиксировано присутствие незначительного количества метана (CH₄ < 0,2 об.%) и оксидов азота (NO < 0,0001 об.%, NO₂ < 0,035 об.%). Такой состав газовой среды является восстановительным по отношению к искомым кристаллическим фазам. Таким образом, достигаются условия, позволяющие предотвратить окисление продуктов синтеза при горении дугового разряда постоянного тока в полости графитового стакана, расположенного в открытой воздушной среде.

Другим необходимым условием и важным параметром процесса синтеза является диапазон температур, до которых необходимо нагреть исходную смесь. В зоне привязки дуги локально температура плазмы может достигать порядка 10 000 °С при применяемых конфигурациях разрядного контура. При этом температура поверхности электродов (и обрабатываемого сырья) интегрально существенно ниже. Известные теоретические и экспериментальные литературные данные о градиенте температурного поля позволили определить расстояние от зоны привязки дуги до точки, в которой температура снижается до уровня необходимого для образования карбида молибдена (1400 – 1600 °С). По мере удаления от зоны привязки дуги вдоль радиуса круговой поверхности дна полости графитового стакана температура поверхности снижается до указанных выше значений на расстоянии 8-10 мм (при силе тока 200 А). С целью подтверждения литературных данных был произведен замер температуры в этой

области при помощи вольфрам-рениевой термопары. Из рис. 2в видно, что максимальная температура достигает величины свыше 1500 °С, что соответствует результатам анализа литературы и необходимым условиям получения искоемых материалов.

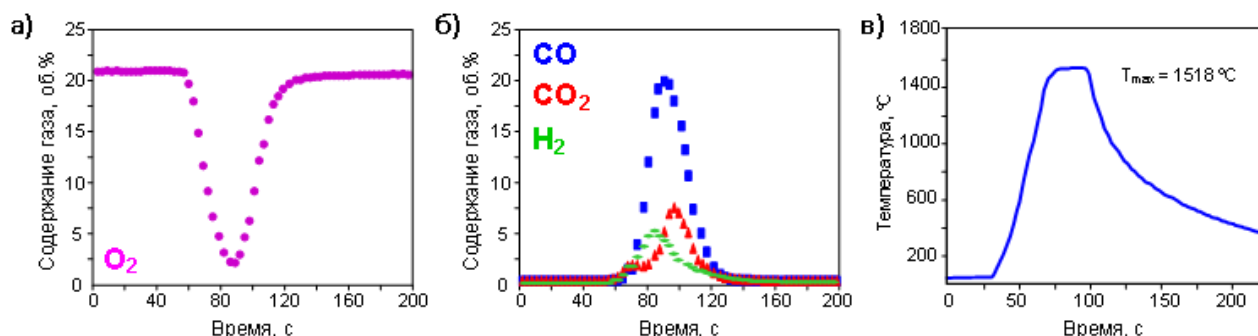


Рисунок 2 – Данные газового анализа автономной самоэкранирующей среды (а,б) и зависимость температуры от времени воздействия дугового разряда (в)

Согласно описанной выше методике проведены серии экспериментов для отработки режимов работы модернизированного устройства, а также для получения трех различных типов продуктов: 1) углеродных нанотрубок, получаемых авторами ряда работ при горении дугового разряда при нормальных атмосферных условиях – для подтверждения работоспособности используемого реактора и методики; 2) углерод-азотных графитоподобных кристаллических структур, формирующихся при термическом разложении меламина – для определения условий синтеза матрицы с развитой поверхностью требуемого химического состава, необходимого для изготовления катализатора предложенным методом; 3) электрокаталитического материала на основе ультрадисперсного карбида молибдена в углерод-азотной матрице.

Полученные материалы анализировали современными методами: рентгенофазовый анализ был выполнен с помощью рентгеновских дифрактометров Shimadzu XRD 7000s (Япония) и DX-2700B (Китай) ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$), для расшифровки применяли базу данных PDF4+ и программный пакет Powder Cell 2.4; просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) была выполнена при помощи микроскопа JEOL JEM-2100F, полученные снимки были проанализированы в программном пакете Digital.Micrograph «Gatan»; растровая электронная микроскопия (РЭМ) и энергодисперсионная спектроскопия были выполнены на микроскопе TescanVega 3 SBU с энергодисперсионной приставкой Oxford X-Max-50; рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) выполнена на фотоэлектронном спектрометре фирмы SPECS с использованием монохроматизированного излучения AlK* ($h^* = 1486,74 \text{ эВ}$); удельную поверхность полученных образцов измеряли с использованием

методики сорбции азота, основанной на методе Брунаэра-Эммета-Теллера, на анализаторе JW-BK132F.

В третьей главе представлены результаты экспериментальных исследований по получению углеродных кристаллических материалов, а также материалов в системе с углеродом и азотом в атмосферной плазме дугового разряда постоянного тока.

В серии экспериментов, посвященной получению углеродных нанотрубок, в исходную смесь в качестве катализатора добавлялся порошок вольфрама. По данным рентгеновской дифрактометрии идентифицируются максимумы, соответствующие графитоподобной углеродной структуре, а также фазе карбида вольфрама. По снимкам просвечивающей электронной микроскопии, представленным на рис. 3, в составе продукта синтеза можно однозначно идентифицировать присутствие углеродных многостенных нанотрубок (MWCNT). При этом внутри MWCNT запечатаны кристаллические объекты с большей плотностью, представляющие собой карбид вольфрама. На типичном снимке электронной дифракции на выделенной области (рис. 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 MWCNT: $d_{002} = 3,4348$, $d_{100} = 2,1037$, $d_{004} = 1,7177$, $d_{110} = 1,2146$ Å (MWCNT, ICDD № 00-058-1638). В то время как отдельные рефлексы с $d \sim 1,45$; $\sim 1,15$ Å соответствуют эталонным для фазы гексагонального карбида вольфрама WC: $d_{110}=1,453$; $d_{201}=1,150$ Å (WC, ICDD № 00-025-1047).

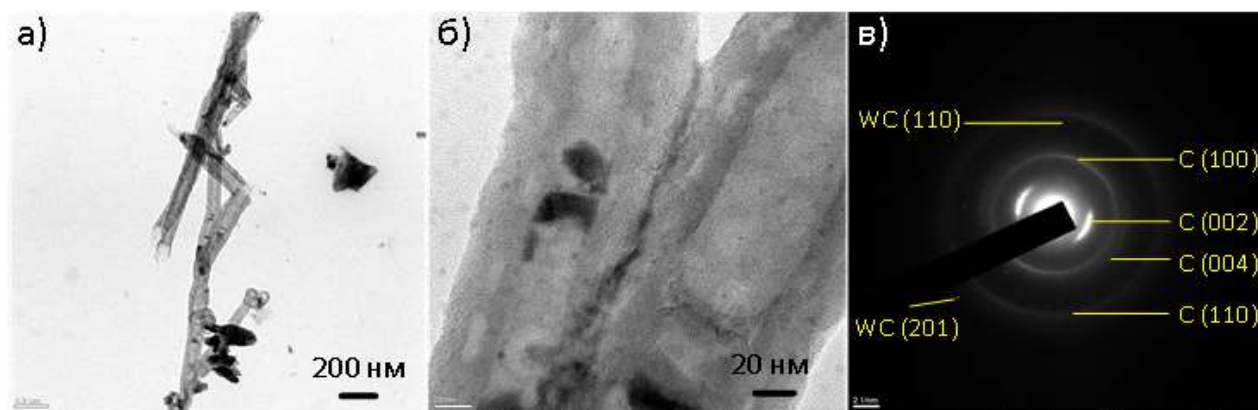


Рисунок 3 – Результаты просвечивающей электронной микроскопии

Представленные результаты экспериментальных исследований согласуются с известными представлениями о возможности синтеза MWCNT в условиях горения дугового разряда в воздушной среде и демонстрируют работоспособность применяемой методики и реализованного устройства.

Во второй части третьей главы был реализован синтез углерод-азотных квазидвумерных материалов, как матрицы для катализаторов получения

водорода из воды. Известные кристаллические фазы нитридов углерода и углеродные ультрадисперсные материалы, допированные азотом, считаются потенциально важной основой каталитических материалов, обеспечивающих синергетический эффект с нанесенными на них частицами катализатора.

Для определения условий синтеза, необходимых для получения углерод-азотного материала, была проведена серия экспериментов при варьировании времени воздействия электродуговой плазмы от 2,0 до 9,5 с. В качестве источника азота был выбран меламин ($C_3H_6N_6$) ввиду его доступности и минимальных требований, обеспечивающих его безопасное использование. По результатам экспериментов установлено, что среднее значение тока на рабочем интервале составляет $140 \text{ A} \pm 5 \%$, среднее значение напряжения – $30 \text{ В} \pm 5 \%$, оцененное количество подведенной энергии при увеличении времени синтеза возрастает с ~ 9 до ~ 35 кДж.

По данным рентгенофазового анализа (рис. 4) в совокупности с данными энергодисперсионного анализа 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 меламин полностью разлагается, при этом продукт синтеза, согласно данным рентгеновской дифрактометрии, характеризуется структурой наиболее близкой к графиту.

По данным растровой электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии выявлен ряд морфологических типов частиц, сформировавшихся в процессе воздействия плазмы дугового разряда постоянного тока на исходную смесь, содержащую графит и меламин (рис. 5а,б): 1 – сферулы; 2 – плотные частицы со скошенными гранями; 3 – слоистые частицы; 4 – мелкие объекты с неразличимой на данном микроскопе морфологией. Причиной разнообразия морфологических типов объектов продуктов синтеза может быть высокий градиент температурного поля дугового разряда и, как следствие, широкий диапазон реализуемых условий синтеза. Данные энергодисперсионного анализа (рис. 5в) образца, полученного при энергии ~ 16 кДж, подтверждают, что материал преимущественно состоит из углерода и азота, а также может

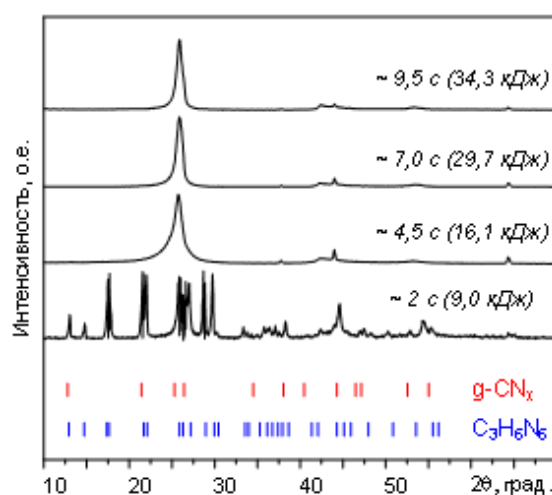


Рисунок 4 – Картины рентгеновской дифракции продуктов серии

содержать кислород до $\sim 10\%$ (масс.) и другие химические элементы, такие как, сера, натрий с суммарным содержанием до $0,4\%$ (масс.).

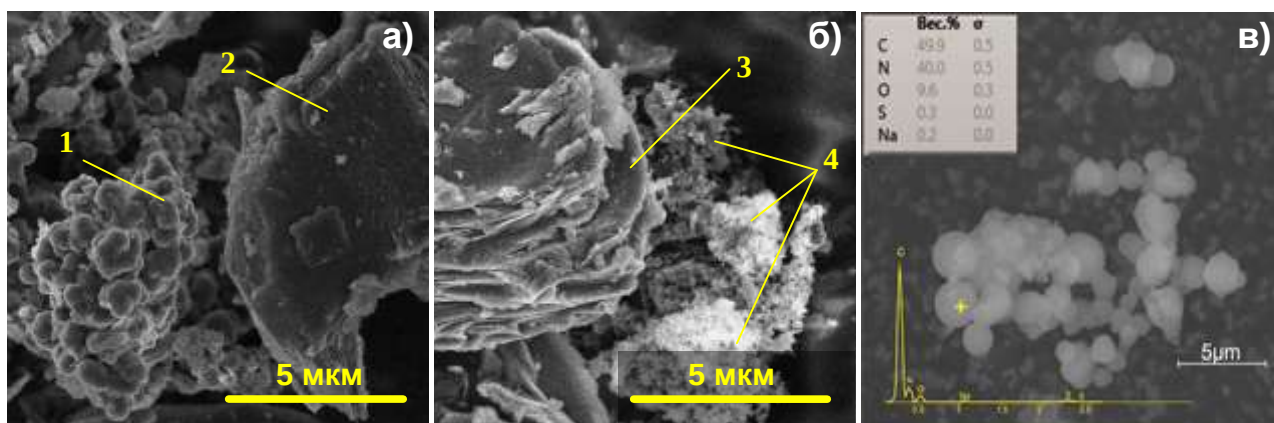


Рисунок 5 – РЭМ-снимки частиц разных морфологических типов в продукте (а,б) и типичный снимок объектов морфологического типа 1 с результатами ЭДС (в)

По данным просвечивающей электронной микроскопии (рис. 6), продукт характеризуется квазидвумерной слоистой структурой, схожей с описанной в ряде работ морфологией графитоподобного нитрида углерода $g\text{-CN}_x$. На снимке можно увидеть наличие нескольких слоев, количество которых в разных областях варьируется от 2 до 5 шт. Как видно на рис. 6а, 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. Снимок в режиме прямого разрешения (рис. 6б) подтверждает принадлежность данной структуры к структуре графитоподобного $g\text{-CN}_x$, так как определенная величина межплоскостного расстояния близка к типичной для данной фазы – $3,504 \text{ \AA}$. На картине электронной дифракции (рис. 6в) видны 4 размытых кольца, соответствующих семействам плоскостей (101), (200), (202) и (302) эталонной фазы $g\text{-CN}_x$ с межплоскостными расстояниями $3,52 \text{ \AA}$, $2,08 \text{ \AA}$, $1,71 \text{ \AA}$, $1,21 \text{ \AA}$.

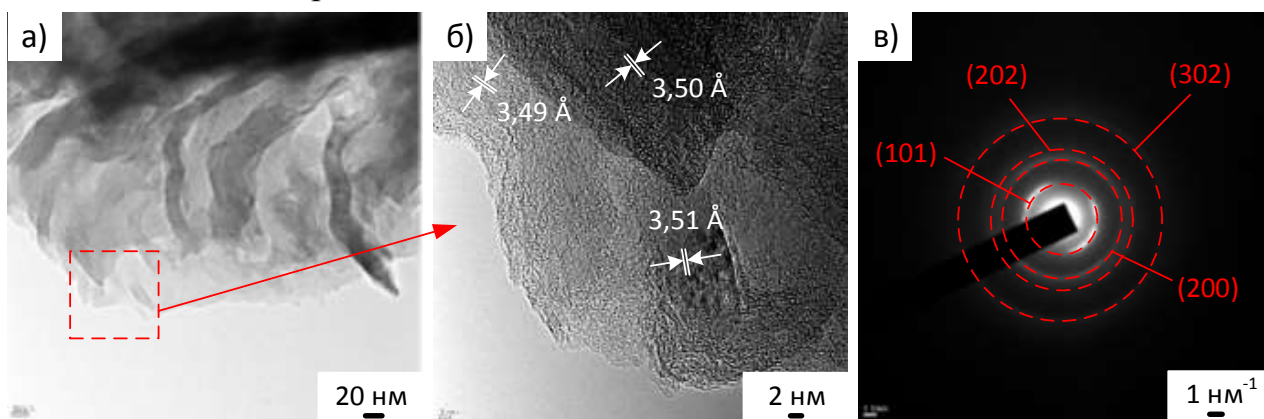


Рисунок 6 – Типичные ПЭМ-снимки (а,б) и картина дифракции на выделенной области (в) углерод-азотного материала, полученного при энергии синтеза $\sim 16 \text{ кДж}$

Таким образом, полученные результаты доказывают возможность синтеза углерод-азотных материалов в плазме атмосферного дугового разряда постоянного тока, которые можно использовать в качестве матрицы/носителя частиц катализатора на основе карбида молибдена для получения водорода из воды методом электролиза.

В четвертой главе представлены результаты экспериментальных исследований по определению характеристик процесса и их пороговых значений, влияющих на фазовый, химический составы продуктов синтеза и морфологические особенности частиц, получаемых в системе с углеродом, азотом, молибденом безвакуумным электродуговым методом в атмосферной плазме.

Экспериментальные исследования были проведены с использованием «горизонтальной» схемы разрядного контура (рис. 1), обеспечивающей организацию горения дугового разряда на некотором регулируемом расстоянии (H) от исходной смеси. Было проведено несколько серий экспериментов, в каждой из которых варьировали один регулируемый параметр электродугового реактора. В частности, плотность потока энергии изменяли за счет регулирования силы тока разрядного контура ($I = 80\text{--}200$ А), количество подведенной энергии – путем изменения продолжительности горения дугового разряда ($t = 5\text{--}20$ с), влияние теплового воздействия плазмы на исходное сырье (смесь порошков меламина, рентгеноаморфного углерода, кубического молибдена) исследовали путем изменения расстояния от зоны закладки исходной смеси до зоны горения дугового разряда ($H = 10\text{--}20$ мм).

Согласно качественному рентгенофазовому анализу (рис. 7) в образцах идентифицируется присутствие графитоподобной фазы (со структурой близкой к эталону С, ICDD № 04-015-2407), кубического молибдена (Mo, ICDD № 01-077-8340), карбидов молибдена – орторомбической (Mo_2C , ICDD № 04-016-3695) и гексагональной ($\text{Mo}_{1.2}\text{C}_{0.8}$, ICDD № 04-006-2272) модификаций. Установлено, что 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. В результате, созданные условия

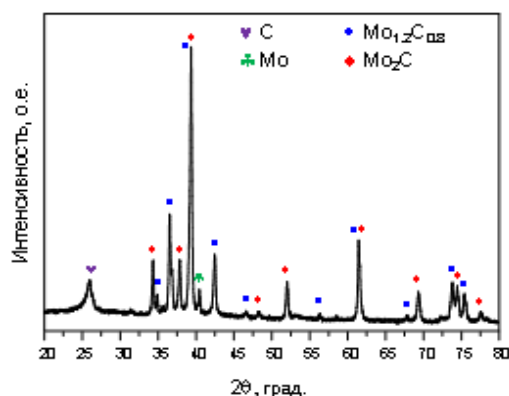


Рисунок 7 – Типичная картина рентгеновской дифракции продукта синтеза ($I=200$ А, $t=20$ с, $H=15$ мм)

достаточны для фазового перехода исходного 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.

Как было отмечено ранее, в процессе электродугового синтеза на воздухе в полости графитового стакана образуется автономная самоэкранирующаяся среда, позволяющая 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, а именно, расстоянии $H > 10$ мм. При увеличении расстояния H от 10 до 20 мм увеличивается доля исходного молибдена, поскольку температура в зоне реакции снижается с $\sim 2000^\circ\text{C}$ до $\leq 1000^\circ\text{C}$, и теплового воздействия плазменной дуги недостаточно для обеспечения фазовых переходов во всем объеме исходной смеси. Наибольшее содержание карбида молибдена, согласно картинам дифракции, наблюдается в образце, полученном при $H = 15$ мм.

По снимкам растровой электронной микроскопии (рис. 8) можно выделить несколько морфологических типов микроразмерных объектов в составе продуктов. Например, в серии с изменением времени воздействия электродуговой плазмы 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

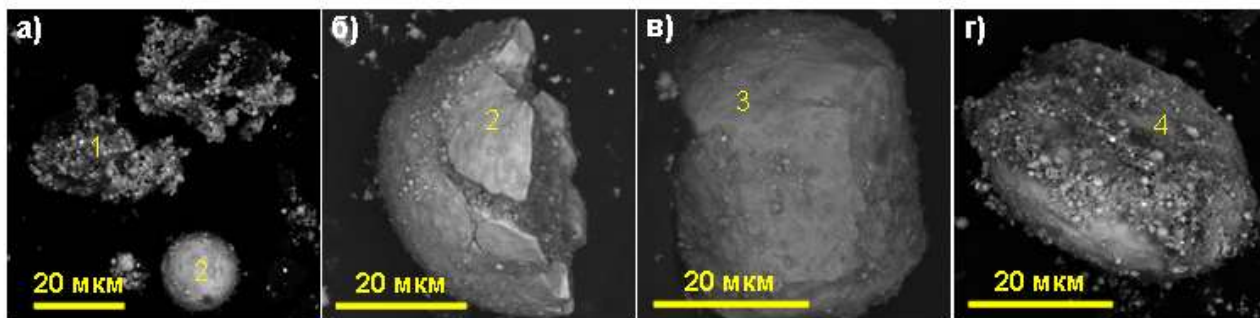


Рисунок 8 – Типичные РЭМ-снимки микроразмерных типов объектов в продукте

энергодисперсионному анализу в их составе содержатся следующие элементы: Мо (~ 59,0 масс.%), С (~ 35,8 масс.%), О (~ 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. 8б), 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.%). Исследования показали, 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 вблизи него, в полости графитового стакана. Причем, объекты с наибольшим содержанием кислорода характеризуются близкой к сферической морфологии. 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.

По результатам просвечивающей растровой электронной микроскопии (рис. 9), определено, 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

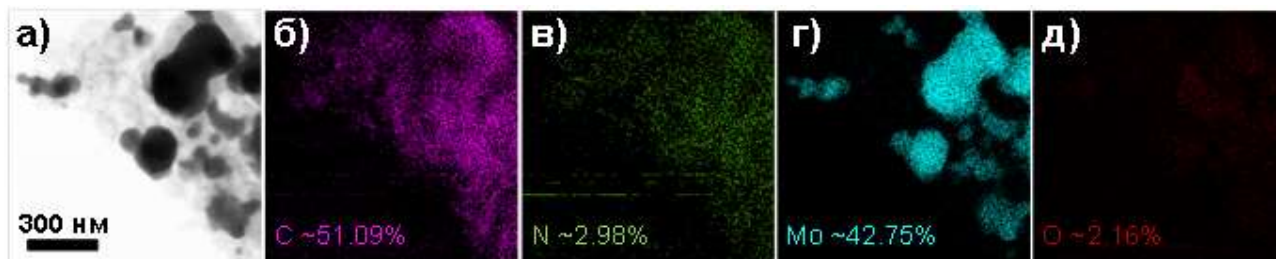


Рисунок 9 – Типичный снимок просвечивающей растровой электронной микроскопии скопления объектов (а) и карт распределения основных химических элементов (б-д) материалов, полученных в системе элементов Мо-С-N

углерода ($\sim 51,09$ масс.%), молибдена ($\sim 42,75$ масс.%), азота ($\sim 2,98$ масс.%) и адсорбированного кислорода ($\sim 2,16$ масс.%).

Исследование наноразмерной фракции синтезированных образцов также было выполнено методом просвечивающей электронной микроскопии. Типичные результаты представлены на рис. 10. По картине дифракции на выделенной области (рис. 10б) были определены межплоскостные расстояния присутствующих в выделенной фракции фаз. При этом 4 размытых кольца, соответствующие $d \sim 3,52$ Å; $2,04$ Å; $1,55$ Å; $1,34$ Å в пределах погрешности, соотносятся с эталонными для углеродной графитоподобной фазы. Увеличенное значение ($3,52$ Å) относительно эталонного ($3,44$ Å) для данной фазы может объясняться увеличением кристаллической решетки за счет допирования атомами азота. По снимкам 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. При этом более темные на снимке частицы 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. 10в), равные $2,28$ Å и $2,60$ Å, соотносятся с эталонными d_{103} и $d_{100/101}$ для гексагональной фазы карбида молибдена $\text{Mo}_{1.2}\text{C}_{0.8}$, соответственно. Межплоскостное расстояние, идентифицированное в оболочке частиц ($\sim 3,6$ Å) принадлежит к графитоподобной углеродной структуре.

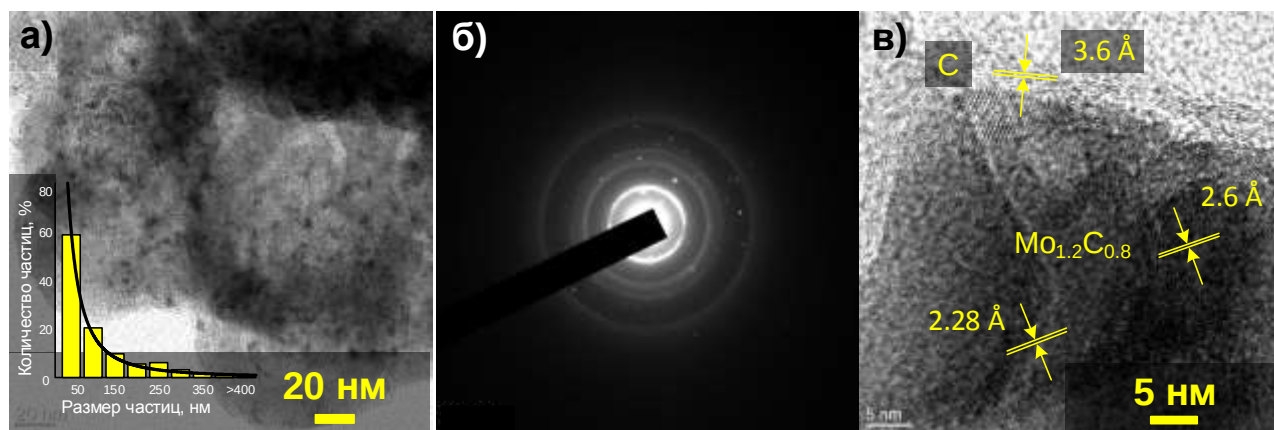


Рисунок 10 – Типичный обзорный светлопольный ПЭМ-снимок и распределение частиц по размерам (а), картина электронной дифракции на выделенной области (б), ПЭМ-снимок высокого разрешения отдельной частицы продукта синтеза (в)

Таким образом, по результатам экспериментальных исследований были определены пороговые значения 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, которые обеспечивают достижение эффекта экранирования реакционного объема и необходимые условия для синтеза карбида молибдена. Также было выбрано соотношение исходных компонентов ($\text{Mo}:\text{C}:\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6 = 2:1:1$), обеспечивающее доминирование фаз карбида молибдена в продукте. Кроме того, были проведены исследования с увеличением количества исходной смеси, и, соответственно, большего количества получаемого продукта. В результате удалось увеличить массу исходной смеси с 0,5 до 2 г при тех же параметрах разрядного контура, следовательно, удельное количество энергии относительно исходной массы уменьшилось в 4 раза (с 520 до 130 кДж/г).

В пятой главе представлены результаты экспериментальных исследований, полученных с использованием «вертикальной» схемы разрядного контура электродугового реактора (рис. 1), по оценке применимости синтезированных материалов в качестве катализаторов в реакции выделения водорода из воды методом электролиза. «Вертикальная» схема была выбрана в целях увеличения плотности потока энергии, что необходимо для минимизации содержания исходного молибдена в продуктах синтеза, идентифицированного в сериях образцов, полученных при использовании «горизонтальной» схемы расположения электродов.

Проведены 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. Результаты рентгеновской дифрактометрии демонстрируют наличие описанных ранее фаз карбидов молибдена – гексагональной ($\text{Mo}_{1.2}\text{C}_{0.8}$) и орторомбической (Mo_2C) модификаций. Установлено, что при изменении соотношения исходных компонентов доля молибдена соотносится с долей гексагональной фазы карбида молибдена в синтезированном продукте; наибольший выход орторомбической фазы карбида молибдена наблюдается при энергии дуги ~ 50 кДж. Согласно снимкам просвечивающей электронной микроскопии, синтезированный продукт представляет собой углеродную графитоподобную матрицу, в которой находятся наноразмерные частицы молибдена и карбидов молибдена со средним размером порядка 4-6 нм.

Согласно анализу РФЭ-спектров (рис. 11) основными элементами на поверхности образцов являются Mo (2,33-5,71 ат.%), C (88,92-90,81 ат.%), N (1,27-8,75 ат.%) и O (2,21-3,02 ат.%), что согласуется с результатами энергодисперсионного анализа. Также результаты разложения спектра области N1s (рис. 11d) дополнительно подтвердили гетероатомное N-легирование в угле-

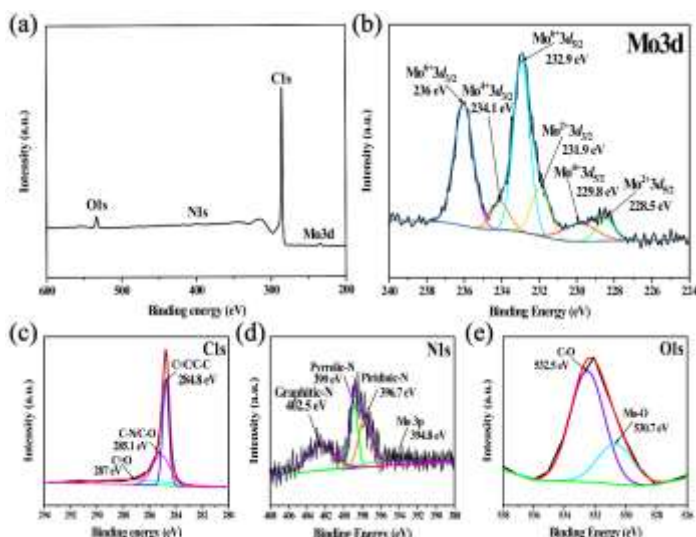


Рисунок 11 – Типичные результаты РФЭС: обзорный РФЭ-спектр (а) и РФЭ-спектры регионов (б-д)

родной матрице.

Определено (рис. 12), что наибольшей удельной поверхностью в $137 \text{ м}^2/\text{г}$ обладает образец, полученный при минимальном времени воздействия электродуговой плазмой ($\sim 5 \text{ с}$). Результаты показывают, что все образцы обладают нанопористой структурой – размер пор находится преимущественно в диапазоне 2-5 нм. Согласно литературным данным, такая

площадь поверхности и размер пор соответствуют необходимым для применения материала в качестве электрокатализатора.

Исследования электрокаталитической активности образцов были выполнены с использованием типичной трехэлектродной ячейки в 1,0 М водном растворе КОН, 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 для исследования емкости двойного электрического слоя ($C_{дэс}$) при скорости развертки потенциала 10-100 мВ/с, электрохимическая импедансная спектроскопия для оценки проводящих свойств электродов, а также ресурсные испытания (от 50 часов до 15 дней). Полученные результаты показаны на рис. 13.

В серии с изменением соотношения исходных компонентов наилучшую активность проявляет образец, полученный при соотношении $\text{Mo}:\text{C}:\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6 = 1:2:1$ (200 А, 10 с), его перенапряжение составляет $\eta_{10} = -148 \text{ мВ}$ при плотности тока $10 \text{ мА}/\text{см}^2$. Величина тафелевского наклона, характеризующего кинетику протекания реакции, также минимальна и равна $63,06 \text{ мВ}/\text{дек}$. Полученные результаты соотносятся с литературными данными.

Для подтверждения стабильности каталитических свойств в реакции выделения водорода из воды методом электролиза были проведены ресурсные испытания в течение 15 дней для образца с наилучшей активностью (рис. 13г) при постоянной плотности тока $10 \text{ мА}/\text{см}^2$. Согласно полученным дан-

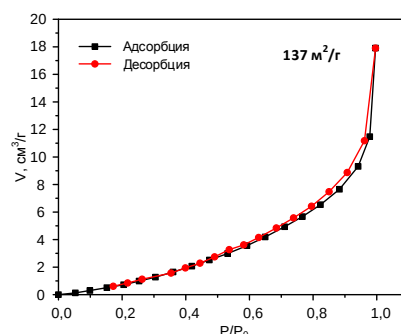


Рисунок 12 – Типичные изотермы сорбции азота

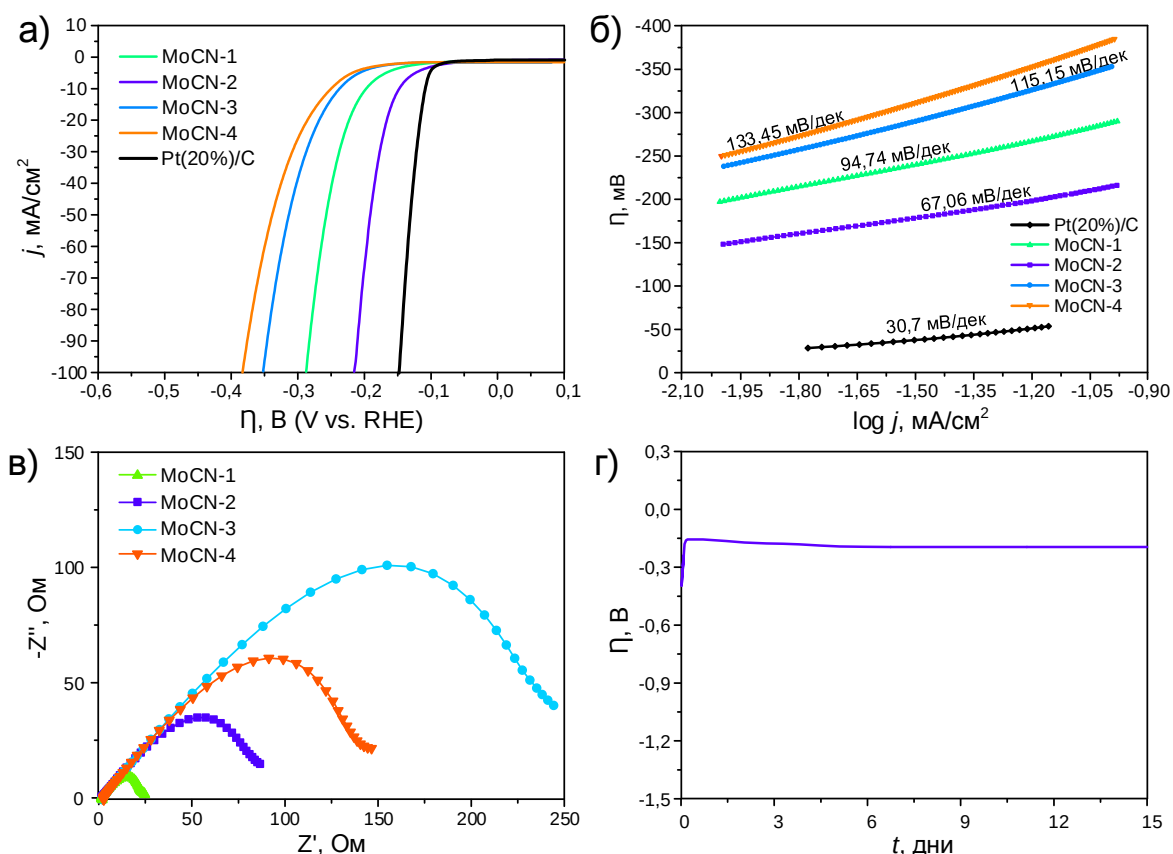


Рисунок 13 – Поляризационные кривые образцов серии 1 и стандартного платинового электрода Pt(20%)/C в 1,0 М КОН при скорости развертки 1 мВ/с (а); соответствующие графики Тафеля (б); график Найквиста для электродов (в); ресурсные испытания образца (200 А, 10 с, Mo:C:C₃H₆N₆=1:2:1) при постоянной плотности тока 10 мА/см² (г)

ным, в течение первых 18 часов перенапряжение уменьшается до 143 мВ и сохраняется в течение 2 дней, затем снова увеличивается до 174 мВ, после чего следующие 13 дней величина перенапряжения значительно не изменяется. Сравнение катализатора до и после проведения ресурсных испытаний методами РФА, РФЭС и РЭМ показало, что структура материала существенно не меняется, что подтверждает стабильность полученного катализатора, синтезированного безвакуумным электродуговым методом с использованием углерода, молибдена и меламин в качестве исходных компонентов.

В заключении 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, меламин и молибдена), а именно, состав формирующейся газовой среды, содержащей CO, CO₂, H₂, а также температура материала (не менее 1500 °C) 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 энергоёмкости 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 ТРУДОВ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Патенты, оформленные по результатам исследования:

1. 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.

2. 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.

3. Управление и мониторинг параметров рабочего цикла двухосевого электродугового реактора в автоматическом и ручном режимах: свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2021662706 Российская Федерация / Герасимов Р. Д., **Васильева Ю. З.**, Пак А. Я.; опубл. 03.08.2021.

Статьи в журналах, включённых в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание степени кандидата наук, на соискание учёной степени доктора наук:

1. **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. – V. 254. – № 123509.

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

3. **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.

4. 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. – V. 14. – P. 531–535.

5. 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.

6. Pak A.Ya., Yakich T.Yu., Mamontov G.Ya., Rudmin M.A., **Vassilyeva Yu.Z.** Получение карбида титана в атмосферной электроразрядной плазме // Журнал технической физики – 2020. - Т. 90, вып. 5. - стр. 805-810. ПЕРЕВОДНАЯ ВЕРСИЯ: Pak A.Ya. Obtaining Titanium Carbide in an Atmospheric Electric Discharge Plasma // Technical Physics. – 2020. – V. 65. – № 5. – P. 771–776.

7. Pak A.Ya., Grinchuk P.S., Gumovskaya A.A., **Vassilyeva Yu.Z.** Synthesis of transition metal carbides and high-entropy carbide TiZrNbHfTaC₅ in self-shielding DC arc discharge plasma // Ceram. Int. – 2022. – V. 48. – № 3. – P. 3818–3825.