

УДК 546.77; 66.091.3
DOI: 10.18799/24131830/2025/5/5059
Шифр специальности ВАК: 2.4.4
Научная статья

Исследование каталитических свойств порошков системы «молибден–бор», синтезированных безвакуумным дуговым методом

Ю.З. Васильева✉, Ю.А. Некля

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск

✉ yzv1@tpu.ru

Аннотация. *Актуальность* исследования связана с поиском альтернативных путей получения энергии, в том числе с использованием водорода в качестве источника энергии. Для эффективного получения водорода электролизом требуются катализаторы. Материалы на основе молибдена, в том числе бориды молибдена, рассматриваются в качестве перспективных аналогов для замены дорогостоящих катализаторов на основе благородных металлов. Кроме того, применение оригинального безвакуумного электродугового метода синтеза позволяет повысить энергоэффективность получения порошков боридов молибдена. *Цель:* получение порошков в системе «молибден–бор» безвакуумным электродуговым методом и оценка их электрокаталитических свойств в реакции выделения водорода. *Объект:* порошковые образцы системы «молибден–бор», полученные при варьировании атомного соотношения молибдена к бору от $\text{Mo/B}=1/1$ до $1/15$ при фиксированных силе тока 200 А и длительности горения дугового разряда 40 с. *Методы:* безвакуумный электродуговой синтез; рентгеновская дифрактометрия (рентгенофазовый анализ); растровая электронная микроскопия; спектроскопия комбинационного рассеяния; метод анализа удельной поверхности – БЭТ; вольтамперометрический анализ. *Результаты и выводы.* Проведен синтез порошков боридов молибдена оригинальным электродуговым методом, основанным на горении дугового разряда в открытом воздухе. Реализовано масштабирование процесса путем увеличения массы обрабатываемого сырья при постоянных энергетических характеристиках. В работе впервые исследованы электрокаталитические свойства порошка, синтезированного безвакуумным методом в системе «молибден–бор» с применением атмосферного дугового разряда постоянного тока. Полученные характеристики сравнимы с аналогами и свидетельствуют о невысокой каталитической активности в реакции выделения водорода. Для дальнейшего улучшения параметров каталитической активности образцов в части снижения величины перенапряжения возможно использование незначительных массовых добавок платины.

Ключевые слова: борид молибдена, синтез, безвакуумный метод, дуговой разряд, катализатор, водород, электролиз

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-01145, <https://rscf.ru/project/23-79-01145/>.

Для цитирования: Васильева Ю.З., Некля Ю.А. Исследование каталитических свойств порошков системы «молибден–бор», синтезированных безвакуумным дуговым методом // Известия томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2025. – Т. 336. – № 5. – С. 207–215. DOI: 10.18799/24131830/2025/5/5059

UDC 546.77; 66.091.3
DOI: 10.18799/24131830/2025/5/5059
Scientific paper

Catalytic properties of molybdenum–boron system powders synthesized by vacuum-free arc method

Yu.Z. Vassilyeva✉, Yu.A. Neklya

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

✉ yzv1@tpu.ru

Abstract. Relevance. The search for alternative ways of energy production, including the use of hydrogen as an energy source. The efficient hydrogen production by electrolysis requires catalysts. Molybdenum-based materials, including molybdenum borides, are considered as promising analogs to replace expensive noble metal-based catalysts. In addition, the application of the original vacuum-free electric arc synthesis method allows increasing energy efficiency of molybdenum boride powders production. **Aim.** To obtain powders in molybdenum–boron system by vacuum-free electric arc method and to evaluate their electrocatalytic properties in the hydrogen evolution reaction. **Object.** Powder samples of the molybdenum–boron system obtained by varying the atomic ratio of molybdenum to boron from Mo/B=1/1 to 1/15 at fixed current strength of 200 A and arc discharge burning duration of 40 s. **Methods.** Vacuum-free electric arc synthesis; X-ray diffractometry (X-ray phase analysis); scanning electron microscopy; Raman spectroscopy; specific surface analysis method – BET; voltammetric analysis. **Results.** The authors have carried out the synthesis of molybdenum boride powders by the original electric arc method based on the arc discharge burning in open air. Scaling of the process was realized by increasing the mass of the processed raw material at constant energy characteristics. The authors investigated the electrocatalytic properties of the powder synthesized by a vacuum-free method in the molybdenum–boride system using an atmospheric DC arc discharge. The obtained characteristics are comparable with analogs and indicate a low catalytic activity in the reaction of hydrogen evolution. It is possible to use insignificant mass additions of platinum for further improvement of parameters of catalytic activity of the samples in terms of reducing the value of overvoltage.

Keywords: molybdenum boride, synthesis, vacuum-free method, arc discharge, catalyst, hydrogen, electrolysis

Acknowledgements: The study was supported by a grant from the Russian Science Foundation no. 23-79-01145, <https://rscf.ru/project/23-79-01145/>.

For citation: Vassilyeva Yu.Z., Neklya Yu.A. Catalytic properties of molybdenum–boron system powders synthesized by vacuum-free arc method. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic university. Geo Assets Engineering*, 2025, vol. 336, no. 5, pp. 207–215. DOI: 10.18799/24131830/2025/5/5059

Введение

В настоящее время переход от текущей энергетики, основанной на добыче полезных ископаемых, к возобновляемой является масштабной задачей, которая требует решения большого количества научных и экономических вопросов [1]. Одним из основных элементов перехода к альтернативной энергетике является водород, обеспечивая возможность производства чистой энергии, ее эффективного хранения и распределения [2].

Водород является предпочтительным источником возобновляемой энергии благодаря низкому углеродному следу, широкой распространенности и способности преобразования в различные доступные формы энергии [3]. Большое внимание уделяется производству водорода путем электролиза воды [4]. При этом для ускорения реакции и снижения энергоемкости процесса применяют различные катализаторы, преимущественно на основе металлов платиновой группы (платина, палладий, иридий и др.), что обусловлено их низким перенапряжением. Однако высокая стоимость и относительно небольшие запасы препятствуют их широкому применению. В этой связи актуален вопрос перехода на недорогие аналоги катализаторов со схожими свойствами. Перспективными в этой области считаются материалы на основе молибдена – карбиды, фосфиды, силициды, бориды, так как они обладают структурой схожей с платиной [5–9]. Например, авторы работы [10] исследовали каталитические свойства карбида молибдена Mo_2C в реакции выделения водорода, в результате чего обнаружили высокие показатели каталитической активности. Силицид молибдена также имеет потенциал применения в каче-

стве носителя заряда в реакции выделения водорода из воды в 0,5 М растворе H_2SO_4 [11]. В последних исследованиях была продемонстрирована эффективность материалов, содержащих бор, в улучшении каталитической активности для выделения водорода. Высокой электрокаталитической активностью в реакции выделения водорода обладают некоторые фазы боридов молибдена ($\beta\text{-MoB}$, MoB_2), что говорит о возможном применении данного материала в качестве эффективного катализатора [12]. Таким образом, применение материалов на основе молибдена в качестве носителя катализатора является перспективным, поскольку снижает энергию активации реакции и стоимость в силу замены дорогостоящих металлов платиновой группы [13].

Существует множество методов получения боридов молибдена: лазерная абляция, электрохимический синтез в расплавленных солях, спекание в инертной атмосфере, термический синтез при пониженной температуре, твердофазный синтез, термобарический синтез, химическое и физическое осаждение из газовой фазы [14–20], однако большинство из них реализуются с использованием инертной среды, а также с применением вакуума. Кроме того, данные методы имеют ряд недостатков в силу многостадийности процесса получения боридов молибдена. Одним из перспективных методов синтеза боридов молибдена и материалов на его основе является электродуговой метод [21]. Разновидностью последнего считается безвакуумный электродуговой метод, реализуемый в среде атмосферного воздуха. В результате такого подхода возможен отказ от вакуумного оборудования, что приводит к повышению энергоэффективности и

уменьшению массогабаритных параметров установки [22]. Ранее авторами была продемонстрирована принципиальная возможность получения боридов молибдена при воздействии атмосферного дугового разряда переменного тока [23].

В данной работе представлены экспериментальные исследования по получению порошков в системе «молибден–бор» под действием атмосферного дугового разряда постоянного тока при изменении массы шихты с фиксированными энергетическими параметрами. Кроме того, в работе впервые проведено исследование электрокаталитических свойств материалов на основе боридов молибдена в реакции выделения водорода.

Материалы и методы

В качестве исходного сырья использовали наноразмерный порошок молибдена (ООО «Передовые порошковые технологии», Россия) и порошок рентгеноаморфного бора («Редкий металл», Россия), которые предварительно смешивались в различных атомных соотношениях ($\text{Mo/B}=1/1, 1/2, 1/5, 1/15$) в шаровой мельнице Retsch PM100 в течение 15 мин при частоте 400 об/мин.

Экспериментальные исследования проводились на электродуговом реакторе постоянного тока [24]. Исходную смесь в количестве 1,0 г помещали в полый графитовый катод в форме малого тигля (внешний диаметр 20 мм, высота 20 мм). Затем малый тигель накрывали графитовой крышкой и помещали в тигель большего размера (внешний диаметр 40 мм, высота 40 мм). В качестве анода использовали графитовый цилиндрический стержень (диаметр 8 мм, длина 100 мм). Дуговой разряд инициировали в полости большого тигля между концом анода и крышкой малого тигля. Были проведены серии экспериментов по получению кристаллических фаз в системе «молибден–бор» с увеличением массы исходной смеси в несколько раз (от 0,5 до 3–4,8 г в зависимости от соотношения молибдена к бору) при фиксированных параметрах дугового реактора: сила тока 200 А, длительность воздействия дугового разряда 40 с.

Рентгенофазовый анализ полученных образцов проводился на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000S (Shimadzu, Япония) с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения ($\lambda=1,54060 \text{ \AA}$) в диапазоне углов $10\text{--}90^\circ$, шаг сканирования составлял $0,03^\circ$. Морфологию синтезированных образцов анализировали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием микроскопа марки TESCAN VEGA 3 SBU с энергодисперсионной приставкой Oxford Instruments X-Max 50 (TESCAN, Чехия) в режиме низкого вакуума при ускоряющем напряжении 20 кВ. Спектроскопию комбинационного рассеяния (КР) синтезированных образцов

проводили с помощью спектрометра Confotec Uno (SOL Instruments Company, Германия) с применением в качестве источника возбуждения DPSS-лазера зеленого света $\lambda=532 \text{ нм}$ мощностью $>50 \text{ мВт}$ и оптического микроскопа (CX40M Metallurgical Microscope) с объективом $40\times/0,75\times\text{NA}$. Измерения проводились при комнатной температуре. Текстульные характеристики, а именно удельную площадь поверхности образцов, определяли методом БЭТ на анализаторе Sync 420A (Microtrac, Россия). Для оценки каталитической активности синтезированных образцов борида молибдена в реакции выделения водорода (hydrogen evolution reaction – HER) проводились исследования электрохимических параметров путем снятия линейной вольтамперметрии. Испытания проводились в электролитической трехэлектродной ячейке с использованием рабочей станции марки CHI 604E в кислотном растворе ($0,5 \text{ М H}_2\text{SO}_4$). В качестве электродов использовали насыщенный каломельный электрод (электрод сравнения), платиновую нить (противоэлектрод), цилиндрический стеклоуглеродный электрод L-типа (рабочий электрод).

Результаты и обсуждение

В работе были проведены несколько серий экспериментов, направленных на масштабирование процесса безвакуумного электродугового получения боридов молибдена за счет увеличения массы шихты. В процессе экспериментов регистрировался состав газовой среды в реакционной зоне. Согласно полученным данным (рис. 1), в результате взаимодействия эродированного углерода с кислородом воздуха образуется газовая среда, состоящая из монооксида и диоксида углерода, максимальная концентрация которых в среднем составляет $\sim 9,5$ и $\sim 11,3 \%$, соответственно. Следовательно, наблюдается эффект самоэкранирования реакционной зоны при безвакуумном синтезе порошков в системе «молибден–бор».

В первой серии экспериментов изменяли количество обрабатываемого сырья от 0,5 до 2,0 г с шагом в $\sim 0,5 \text{ г}$ при соотношении $\text{Mo/B}=1/5$. Полученные картины рентгеновской дифракции представлены на рис. 2. Как можно заметить, при увеличении массы шихты от 0,5 до 2,0 г фазовый состав существенно не меняется: главные максимумы, расположенные на $2\theta \sim 25,47^\circ, 34,57^\circ, 46,09^\circ$, принадлежат фазе пентаборида димолибдена (Mo_2B_5 , ICDD № 03-065-4029). Однако стоит отметить небольшое увеличение интенсивности дифракционных максимумов, соотносящихся с эталонными для фазы диборида молибдена (MoB_2 , ICDD № 00-069-0392), а также появление малоинтенсивного максимума фазы высшего борида молибдена (MoB_{5-x}), расположенного на $2\theta \sim 24,19^\circ$.

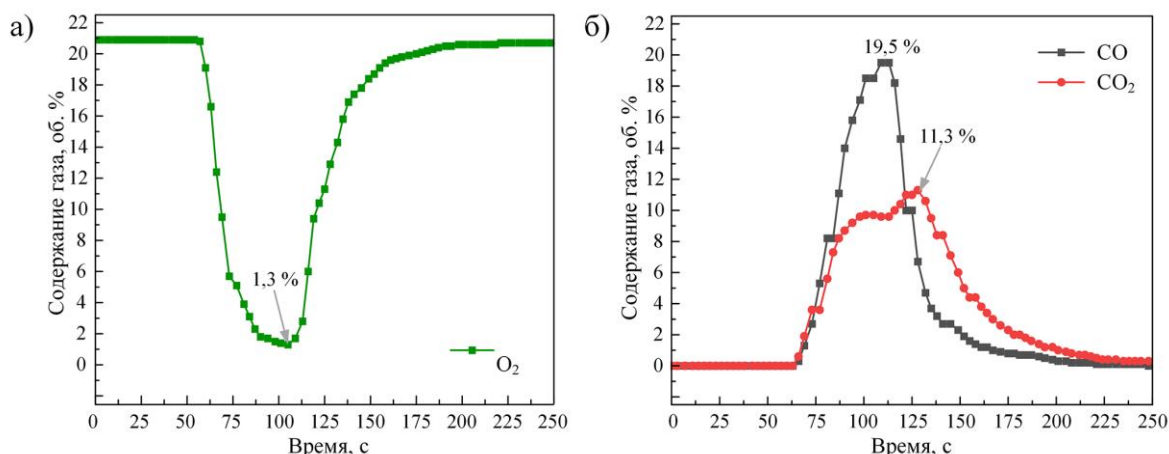


Рис. 1. Зарегистрированные данные состава образующейся газовой атмосферы в реакционной зоне: O₂ (а), CO и CO₂ (б)
Fig. 1. Data on the recorded composition of the formed gas atmosphere in the reaction zone: O₂ (a), CO and CO₂ (b)

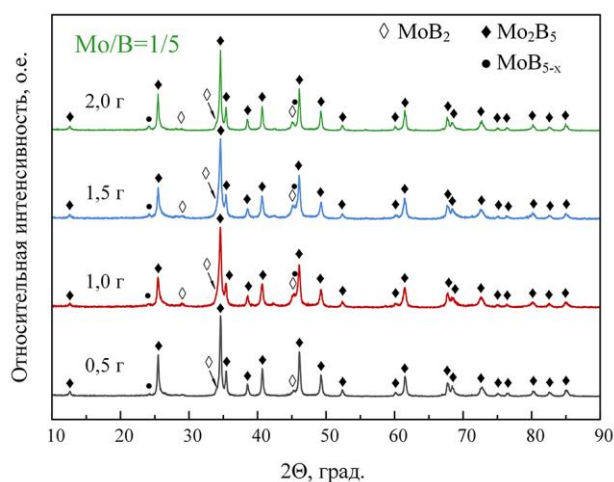


Рис. 2. Картины рентгеновской дифракции образцов, синтезированных при атомном соотношении Mo/B=1/5 при варьировании массы шихты
Fig. 2. X-ray diffraction patterns of samples synthesized at atomic ratio Mo/B=1/5 at varying mixture weight

Далее для атомных соотношений Mo/B=1/1, 1/2 и 1/15 были проведены эксперименты с минимальной (0,5 г) и максимальной загрузкой шихты, которая с учетом насыпной плотности исходных компонентов составила 4,76, 3,91 и 1,85 г, соответственно. Согласно РФА, состав образцов Mo/B=1/1 (рис. 3, а) представлен кристаллическими фазами Mo (ICDD № 01-077-8340), Mo₂B (ICDD № 04-001-0962), α-MoB (ICDD № 00-051-0940) и β-MoB (ICDD № 04-004-7182); Mo/B=1/2 (рис. 3, б) – α-MoB, β-MoB и MoB₂; Mo/B=1/15 (рис. 3, в) – MoB₂, Mo₂B₅ и MoB_{5-x}. При этом с увеличением массы шихты соотношение относительных интенсивностей дифракционных максимумов сохраняется, что свидетельствует об идентичности фазового состава. Таким образом, можно утверждать, что за один ра-

бочий цикл безвакуумного дугового реактора постоянного тока длительностью 40 с при силе тока источника питания 200 А можно обработать от 0,5 до ~ 4,8 г (в зависимости от соотношения исходных компонентов) при количестве энергии ~120 кДж.

Анализ морфологии частиц полученных образцов выполнен методом растровой электронной микроскопии. Снимки, полученные в режиме обратно рассеянных электронов, представлены на рис. 3, з. Как можно заметить, образованные частицы преимущественно имеют округлую форму, присутствуют как отдельные, так и агломерированные частицы. Во всех образцах наблюдается широкое распределение частиц по размерам (от единиц до сотен нм), что характерно для группы электродуговых методов синтеза. Максимум распределения частиц во всех образцах находится в диапазоне 5–20 мкм (рис. 3, з). При этом в образце Mo/B=1/2 распределение частиц по размерам более равномерное относительно других образцов.

Спектроскопия КР позволяет провести химический и структурный анализ полученного продукта. На рис. 4, а показаны зарегистрированные КР-спектры образцов, полученных при различном соотношении молибдена к бору, в которых прослеживается наличие четких пиков, что указывает на высокую степень кристалличности полученных продуктов. Как можно заметить, все спектры соотносятся между собой и содержат одинаковый набор пиков. Согласно [19], пики около ~270, 320 и 350 см⁻¹ могут быть отнесены к модам колебаний (E_{1g}, A_{1g} и E_{12g} симметрии) для колебаний атомов бора в соединении MoB. Тогда как пик, расположенный на ~982 см⁻¹, может быть отнесен к модам колебаний связей B-B в соединении MoB. Стоит отметить, что с увеличением атомной доли бора от 1 до 15 пики, расположенные на ~322, 809 и ~982 см⁻¹, смещаются влево, в сторону меньшего сдвига (~316, ~795 и ~966 см⁻¹, соответственно).

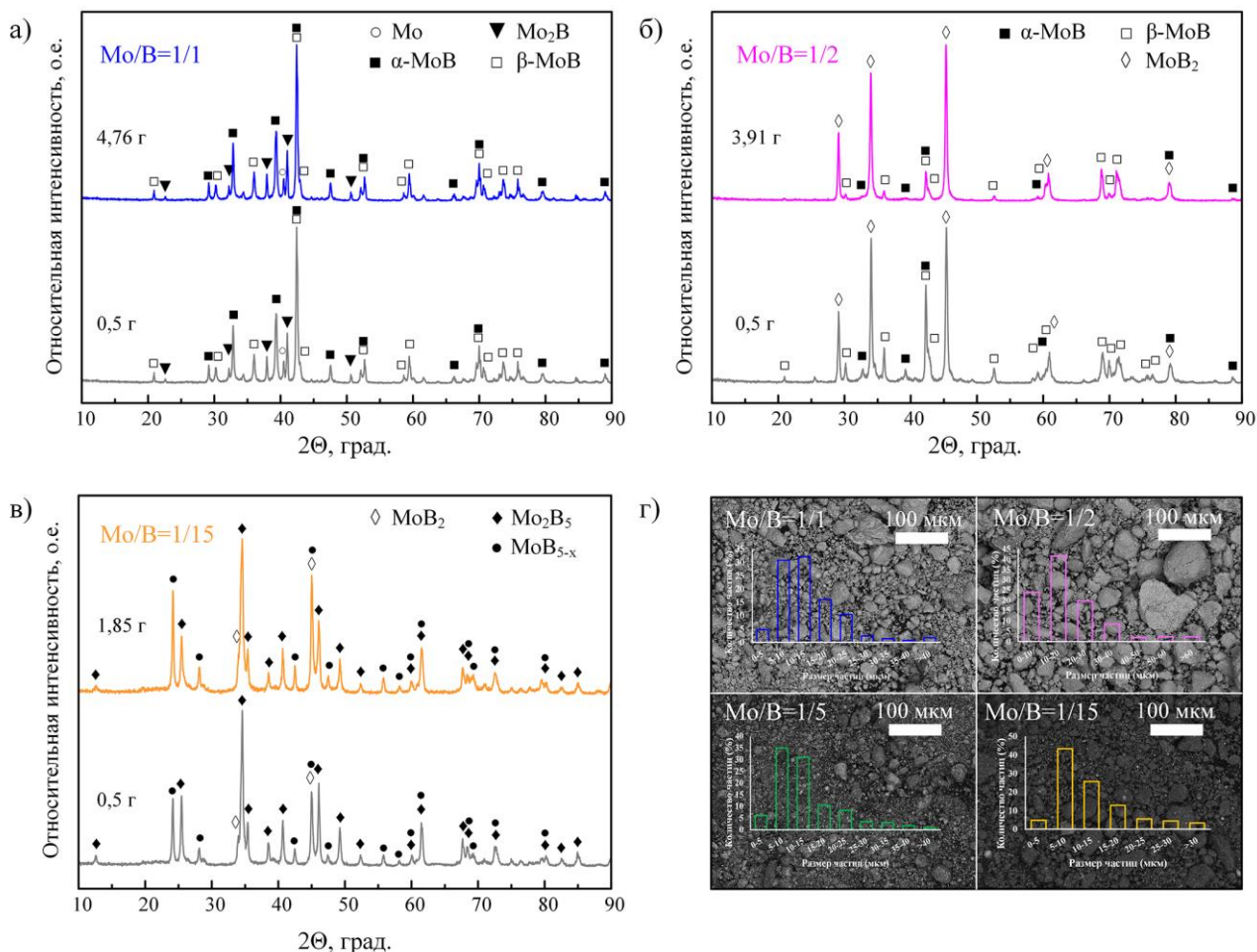


Рис. 3. Картины рентгеновской дифракции образцов, синтезированных при атомном соотношении: а) Mo/B=1/1; б) Mo/B=1/2; в) Mo/B=1/15; г) снимки растровой электронной микроскопии образцов со вставкой распределения частиц по размерам

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of samples synthesized at atomic ratio: а) Mo/B=1/1; б) Mo/B=1/2; в) Mo/B=1/15; г) scanning electron microscopy images of samples with inset particle size distribution

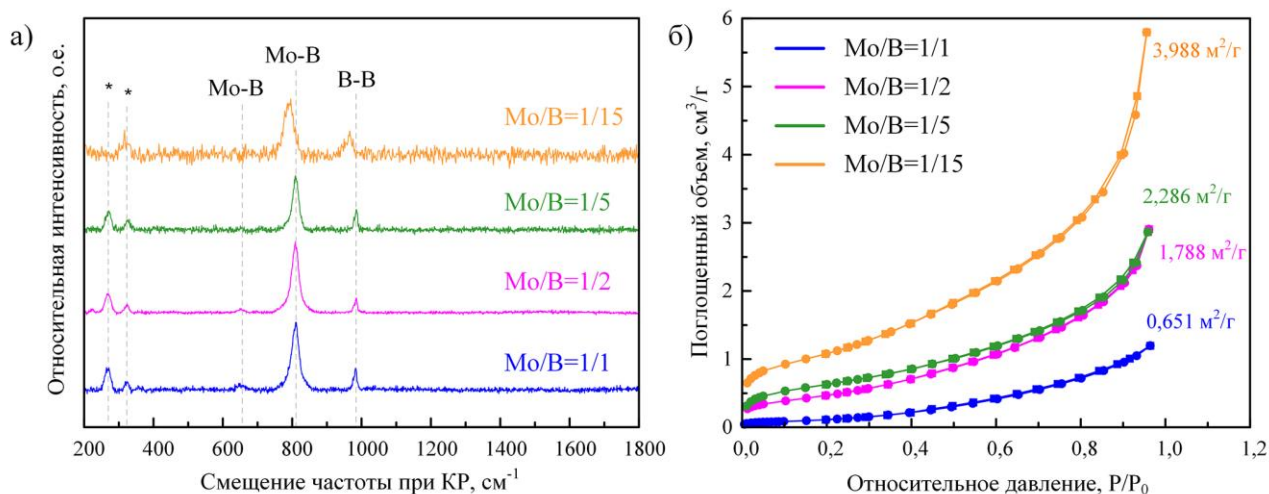


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния (а) и изотермы адсорбции-десорбции азота (б) для образцов, синтезированных в системе «молибден–бор» при различном соотношении исходных компонентов

Fig. 4. Raman spectra (а) and nitrogen adsorption-desorption isotherms (б) for samples synthesized in the molybdenum-boron system at different ratios of initial components

Кроме того, в образце Mo/B=1/15 практически не наблюдается пик на 270 см^{-1} в отличие от других образцов. Это подтверждает различие фазового состава образцов, синтезированных при разном соотношении молибдена к бору.

Одним из ключевых параметров катализаторов, в том числе для получения водорода путем электролиза, является удельная площадь поверхности. В этой связи для полученных образцов были проведены исследования текстурных характеристик. Полученная площадь поверхности варьируется в интервале от $\sim 0,6$ до $\sim 4,0\text{ м}^2/\text{г}$, что характерно для образцов, синтезированных безвакуумным электродуговым методом. На рис. 4, б представлены зарегистрированные изотермы адсорбции и десорбции, форма которых, согласно классификации IUPAC [25], соответствует III типу изотерм. Размер пор варьируется от 7 до 12 нм и указывает на наличие мезопористой структуры.

Для оценки электрокаталитической активности синтезированных образцов боридов молибдена, полученных при разном соотношении молибдена к бору в исходной смеси, в реакции выделения водорода были сняты кривые линейной вольтамперометрии, которые представлены на рис. 5, а. Сравнение полученных данных с литературными представлено в таблице.

Как известно, стандартному катализатору – 20 % платины, нанесенной на углеродный носитель (Pt(20 %)/C), для достижения плотности тока $10\text{ мА}/\text{см}^2$ требуется перенапряжение $\eta_{10}=43\text{ мВ}$. Как видно из представленных данных, все образцы, синтезированные при электродуговой обработке, в исходном виде характеризуются невысокой каталитической активностью в сравнении с платиной, о которой можно судить по значению η_{10} , которое составляет $337\text{ мВ}<432\text{ мВ}<527\text{ мВ}<652\text{ мВ}$ для образцов Mo/B=1/2<Mo/B=1/5<Mo/B=1/15<Mo/B=1/1, соответственно. Невысокую каталитическую активность можно связать с недостаточной электропроводностью,

низкой удельной площадью поверхности образцов и широким диапазоном распределения частиц по размерам в синтезированном материале. С помощью уравнения Тафеля, показывающего связь между скоростью химической реакции и перенапряжением, можно описать электрохимическую кинетику процесса на поверхности катализатора. Идеальный катализатор должен иметь наименьшее возможное значение наклона Тафеля, т. е. он дает увеличение тока и, соответственно, количества вырабатываемого водорода при наименьшем изменении напряжения. На рис. 5, б в сравнении показаны графики тафелевского наклона для исследуемых образцов, представляющие зависимость обратного перенапряжения от логарифма силы тока. Зависимость наклона Тафеля для синтезированных образцов следующая: Mo/B=1/5<Mo/B=1/2<Mo/B=1/15<Mo/B=1/1, а именно $112\text{ мВ}/\text{дек}<130\text{ мВ}/\text{дек}<139\text{ мВ}/\text{дек}<248\text{ мВ}/\text{дек}$. Значение наклона Тафеля для стандартного электрода на основе Pt(20 %)/C составляет около $30\text{ мВ}/\text{дек}$ [26]. Полученные экспериментальные данные соотносятся с аналогичными показателями других материалов на основе боридов молибдена, описанных в литературе (таблица).

Таким образом, в идентичных экспериментальных условиях образец, синтезированный безвакуумным электродуговым методом из смеси молибдена к бору 1/2, демонстрирует более высокую каталитическую активность среди исследованных образцов. Это может быть обусловлено особенностями фазового состава, морфологического строения, связанными с наличием наноразмерных частиц в составе порошка, а также более равномерным распределением частиц по размерам. Тем не менее сравнение с известными литературными данными демонстрирует необходимость дальнейшего улучшения параметров каталитической активности в части снижения величины перенапряжения, что потенциально можно реализовать путем незначительных массовых добавок платины на образец.

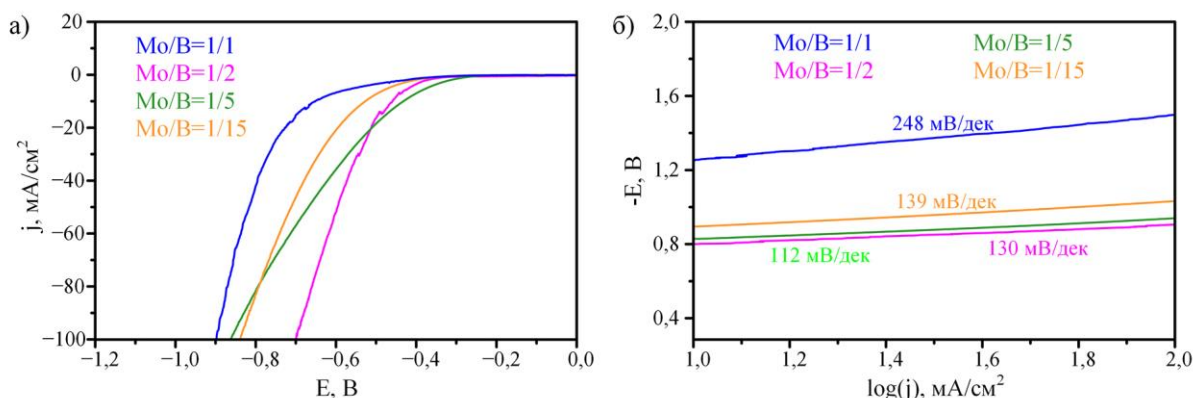


Рис. 5. Кривые линейной вольтамперометрии (а) и график наклонов Тафеля (б) для катализаторов на основе синтезированных образцов боридов молибдена

Fig. 5. Linear voltammetry curves (a) and Tafel slope plot (b) for catalysts based on synthesized molybdenum boride samples

Таблица. Сравнение результатов электрохимической активности образцов борида молибдена в реакции выделения водорода в электролите 0,5 М H₂SO₄ с данными, представленными в литературе

Table. Comparison of the results of electrochemical activity of molybdenum boride samples in hydrogen evolution reaction in 0.5 M H₂SO₄ electrolyte with the literature data

Катализатор Catalyst	η ₁	η ₁₀	η ₁₀₀	Наклон Тафеля, мВ/дек Tafel slope, mV/dec	Литература Reference
	мВ/mV				
Mo/B=1/1	-376	-652	-898	248	эта работа this work
Mo/B=1/2	-202	-337	-615	130	
Mo/B=1/5	-279	-432	-863	112	
Mo/B=1/15	-361	-527	-839	139	
коммерческий катализатор Pt/C commercial catalyst Pt/C	-	-43	-	31	[27]
5 %Pt/C	-	-62	-	37	[28]
Mo	-	-633	-	187	[28]
MoB ₂	-	-230	-	100	[12]
MoB ₂	-87	-154	-	49	[28]
α-MoB ₂ наноллисты α-MoB ₂ nanosheets	-	-141	-	62	[29]
α-MoB ₂	-	-149	-220	74,2	[30]
α-MoB ₂	-	-226	-349	73,3	[31]
β-MoB ₂	-	-277	-411	81,7	[31]
Mo ₃ B пленки Mo ₃ B films	-	-230	-	52	[32]
MoB	-	-210	-	55	[33]

Выводы

1. Проведены исследования по получению порошков в системе «молибден–бор» безвакуумным электродуговым методом. Установлено, что при варьировании соотношения исходных компонентов – молибдена и бора, заявленным методом можно синтезировать следующие кристаллические фазы боридов молибдена: Mo₂B, α-MoB, β-MoB, MoB₂, Mo₂B₅ и MoB_{5-x}.
2. Реализация масштабирования процесса синтеза боридов молибдена на безвакуумном дуговом реакторе возможна путем увеличения массы шихты в 3–4 раза при неизменных конструктивных и энергетических параметрах. В результате за один рабочий цикл длительностью 40 с при силе тока источника питания 200 А можно обработать от 0,5 до ~4,8 г (в зависимости от соотношения исходных компонентов) при количестве энергии ~120 кДж.
3. Проведена оценка каталитической активности образцов боридов молибдена, синтезированных безвакуумным электродуговым методом, в реакции выделения водорода. Установлено, что наибольшая активность соответствует образцу Mo/B=1/2, который характеризуется величиной перенапряжения –337 мВ при плотности тока 10 мА/см².

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. Dincer I., Acar C. Smart energy solutions with hydrogen options. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, vol. 43, pp. 8579–8599.
2. Kovač A., Paranos M., Marciuš D. Hydrogen in energy transition: a review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, vol. 46, pp. 10016–10035.
3. Karimi M., Wang X., Hamilton J., Negnevitsky M. Numerical investigation on hydrogen-diesel dual-fuel engine improvements by oxygen enrichment. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, vol. 47, pp. 25418–25432.
4. Tüysüz H. Alkaline water electrolysis for green hydrogen production. *Accounts of Chemical Research Journal*, 2024, vol. 57, pp. 558–567.
5. Xiao P., Sk M.A., Thia L., Ge X., Lim R.J., Wang J.-Y., Lim K.H., Wang X. Molybdenum phosphide as an efficient electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction. *Energy & Environmental Science*, 2014, vol. 7, pp. 2624–2629.
6. Zhang X., Yu X., Zhang L., Zhou F., Liang Y., Wang R. Molybdenum phosphide/carbon nanotube hybrids as pH-universal electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *Advanced Functional Materials*, 2018, vol. 28, pp. 1706523.
7. Chufarov M., Vassilyeva Y.Z., Zhang X., Li S., Pak A.Y., Han W. Design of a long-lived Mo₂C-MoO₂@GC-N electrocatalyst by the ambient DC arc plasma for the hydrogen evolution reaction. *IScience*, 2024, vol. 27, no. 9, no. 110551.
8. Scanlon M.D., Bian X., Vrabel H., Amstutz V., Schenk K., Hu X., Liu B., Girault H.H. Low-cost industrially available molybdenum boride and carbide as “platinum-like” catalysts for the hydrogen evolution reaction in biphasic liquid systems. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, vol. 15, pp. 2847–2857.
9. Wang F., Li W., Pan H., Zhang Z., Kong C., Min S. Intermetallic molybdenum disilicide: a new, active, and stable cocatalyst for efficient solar hydrogen production. *Sustainable Energy Fuels*, 2023, vol. 7, pp. 629–635.
10. Wan C., Regmi Y.N., Leonard B.M. Multiple phases of molybdenum carbide as electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, vol. 53, pp. 6407–6410.

11. Su Y., Xie Y., Qin H., Huang Z., Yin Q., Li Z., Zhang R., Zhao Z., Wu F., Ou G. Ultrafine molybdenum silicide nanoparticles as efficient hydrogen evolution electrocatalyst in acidic medium. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, vol. 47, pp. 28924–28931.
12. Park H., Encinas A., Scheifers J.P., Zhang Y., Fokwa B.P.T. Boron-dependency of molybdenum boride electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, vol. 56, pp. 5575–5578.
13. Dutta S., Han H., Je M., Choi H., Kwon J., Park K., Indra A., Kim K.M., Paik U., Song T. Chemical and structural engineering of transition metal boride towards excellent and sustainable hydrogen evolution reaction. *Nano Energy*, 2020, vol. 67, no. 104245.
14. Rout C.S., Shinde P.V., Patra A., Jeong S.M. Recent developments and future perspectives of molybdenum borides and MBenes. *Advanced Science*, 2024, vol. 11, no. 2308178.
15. Li Y., Fan Y., Chen Y. A novel route to nanosized molybdenum boride and carbide and/or metallic molybdenum by thermo-synthesis method from MoO₃, KBH₄, and CCl₄. *Journal of Solid State Chemistry*, 2003, vol. 170, pp. 135–141.
16. Wang Y., Zhang H., Jiao S., Chou K.C., Zhang G.H. A facile pathway to prepare molybdenum boride powder from molybdenum and boron carbide. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, vol. 103, pp. 2399–2406.
17. Kuznetsov S.A., Kuznetsova S.V., Rebrov E.V., Mies M.J.M., De Croon M., Schouten J.C. Synthesis of molybdenum borides and molybdenum silicides in molten salts and their oxidation behavior in an air–water mixture. *Surface and Coatings Technology*, 2005, vol. 195, pp. 182–188.
18. Peng G., Zhao J.-W., Wang J., Hoenig E., Wu S., Wang M., He M., Zhang L., Liu J.-X., Liu C. Crystal structures of molybdenum borides dictate electrocatalytic ammonia synthesis efficiency. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2023, vol. 338, no. 123020.
19. Vinoth S., Das H.T., Govindasamy M., Wang S.-F., Alkadhi N.S., Ouladsmane M. Facile solid-state synthesis of layered molybdenum boride-based electrode for efficient electrochemical aqueous asymmetric supercapacitor. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, vol. 877, no. 160192.
20. Kornev R.A., Sennikov P.G., Gornushkin I.B., Ermakov A.A., Shkrunin V.E., Polykov V.S., Kornev A.R., Kornev K.D. Laser induced dielectric breakdown as a novel method for the synthesis of molybdenum boride. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2022, vol. 42, pp. 395–412.
21. Katrych S., Grytsiv A., Bondar A., Rogl P., Velikanova T., Bohn M. Structural materials: metal–silicon–boron: on the melting behavior of Mo–Si–B alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, vol. 347, no. 1–2, pp. 94–100.
22. Vassilyeva Y.Z., Larionov K.B., Afonnikova S.D., Povalyaev P.V., Komkina U.S., Neklya Y.A., Mishakov I.V., Pak A.Y. Synthesis of Mo₂C-based material in DC arc discharge plasma under ambient air conditions. *Materials Chemistry and Physics*, 2024, vol. 314, no. 128805.
23. Vassilyeva Y.Z., Pak A.Y., Speranskiy M.Y., Lavrenchuk A.A., Neklya Y.A. Synthesis of micro-sized powders of molybdenum borides by atmospheric AC arc discharge. *Pisma v Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki*, 2024, vol. 50, no. 12, pp. 16–19.
24. Vassilyeva Y.Z., Pak A.Y., Kokorina A.I., Bolatova Z.S., Glushkov D.O. Electric arc vacuumless synthesis of IV–V group transition metal carbides. *Transition Metal Chemistry*, 2024, vol. 49, no. 6, pp. 485–493.
25. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*, 1985, vol. 57, pp. 603–619.
26. Wang J., Xia H., Peng Z., Lv C., Jin L., Zhao Y., Huang Z., Zhang C. Graphene porous foam loaded with molybdenum carbide nanoparticulate electrocatalyst for effective hydrogen generation. *ChemSusChem*, 2016, vol. 9, pp. 855–862.
27. Ma S., Yang H., Chen X., Hu G., Chen W.T., Bradley S.J., Zhang W., Verma G., Nann T., Jiang D.E., Kruger P.E., Wang X., Tian H., Waterhouse G.I.N., Telfer S.G. Highly efficient electrocatalytic hydrogen evolution promoted by O–Mo–C interfaces of ultrafine β–Mo₂C nanostructures. *Chemical Science*, 2020, vol. 11, pp. 3523–3530.
28. Jothi P.R., Zhang Y., Scheifers J.P., Park H., Fokwa B.P.T. Molybdenum diboride nanoparticles as a highly efficient electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction. *Sustainable Energy Fuels*, 2017, vol. 1, pp. 1928–1934.
29. Liu X., Gong Y. α–MoB₂ nanosheets for hydrogen evolution in alkaline and acidic media. *ACS Applied Nano Materials Journal*, 2022, vol. 5, pp. 10183–10191.
30. Chen Y., Yu G., Chen W., Liu Y., Li G.-D., Zhu P., Tao Q., Li Q., Liu J., Shen X. Highly active, nonprecious electrocatalyst comprising borophene subunits for the hydrogen evolution reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, vol. 139, pp. 12370–12373.
31. Park H., Zhang Y., Lee E., Shankari P., Fokwa B.P.T. High-current-density HER electrocatalysts: graphene-like boron layer and tungsten as key ingredients in metal diborides. *ChemSusChem*, 2019, vol. 12, pp. 3726–3731.
32. Wang X., Tai G., Wu Z., Hu T., Wang R. Ultrathin molybdenum boride films for highly efficient catalysis of the hydrogen evolution reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, vol. 5, pp. 23471–23475.
33. Vrubel H., Hu X. Molybdenum boride and carbide catalyze hydrogen evolution in both acidic and basic solutions. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, vol. 51, pp. 12703–12706.

Информация об авторах

Юлия Захаровна Васильева, кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории перспективных материалов энергетической отрасли Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. yzv1@tpu.ru; <http://orcid.org/0000-0002-6196-639X>

Юлия Александровна Некля, студент, старший лаборант организационного отдела Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. yan26@tpu.ru; <http://orcid.org/0009-0007-5824-0399>

Поступила в редакцию: 19.03.2025

Поступила после рецензирования: 24.03.2025

Принята к публикации: 10.04.2025

Information about the authors

Yuliya Z. Vassilyeva, Cand. Sc., Researcher, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. yzv1@tpu.ru; <http://orcid.org/0000-0002-6196-639X>

Yulia A. Neklya, Student, Senior Laboratory Assistant, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. yan26@tpu.ru; <http://orcid.org/0009-0007-5824-0399>

Received: 19.03.2025

Revised: 24.03.2025

Accepted: 10.04.2025