

# Электрокаталитическая активность композита на основе $\eta$ -карбида ниобия в реакции выделения водорода

М. А. Еремина, Н. В. Лялина, С. Ф. Ломаева, И. К. Аверкиев

Исследована электрокаталитическая активность в реакции выделения водорода из кислого и щелочного растворов нового композиционного материала на основе  $\eta$ -карбида  $Nb_3(Fe,Al)_3C$ . Композит получен электроискровым плазменным спеканием механически сплавленных порошков ниобия, алюминия и графита в стальных контейнерах в петролейном эфире с последующим травлением в щелочном растворе или в растворе плавиковой кислоты. Композит состоит:  $Nb_3(Fe,Al)_3C$  — 78 масс. %,  $Nb_5Al_3C_x$  — 19 масс. %, графит — 3 масс. %, имеет слоистую структуру с толщиной слоев фазы  $Nb_5Al_3C_x$  50 – 70 нм. По величинам перенапряжения в реакции выделения водорода полученный композит превосходит недопированные  $Nb_2C_{T_x}$  и  $Nb_4C_3T_x$ .

**Ключевые слова:**  $\eta$ -карбид, композиты, реакция выделения водорода, механосплавление.

DOI: 10.30791/1028-978X-2023-8-45-56

## Введение

Дисперсные порошки  $\eta$ -карбидов  $(Mo,Co)_{12}C$ ,  $(Mo,Co)_6C$ ,  $(Mo,Co,Fe)_6C$ ,  $(W,Co,Fe)_6C$ ,  $(Mo,Fe)_6C$ ,  $(W,Fe)_6C$ ,  $(W,Co)_6C$ ,  $(W,Ni)_6C$  и гибридные порошковые материалы на основе карбидов типа  $M_6C$  или  $M_2C$  на подложке из графена, восстановленного из оксида, обладают высокой каталитической активностью в реакциях выделения водорода (РВВ) и кислорода (РВК) из водных растворов [1 – 14]. В последние годы исследование подобных систем привлекает повышенное внимание. Однако, преимущественно это касается порошков на основе систем вольфрама и молибдена с железом, кобальтом и никелем.

Исследования электрокаталитической активности биметаллических карбидов с ниобием очень малочисленны, отчасти из-за сложностей их синтеза. Получены электрокатализаторы на основе фаз  $NbCT_x$  и  $Nb_4C_3T_x$  из МАХ-фаз  $Nb_2AlC$  и  $Nb_4AlC_3$  [15, 16], но они имеют относительно невысокую каталитическую активность. Приблизительно такой же активностью обладают пленки  $NbC/Nb_2C$  [17] и нанопроволоки  $NbS_2$  [18, 19]. Для нанопорошков карбида ниобия с удельной поверхностью

212 м<sup>2</sup>/г перенапряжение РВВ при токе 10 мА/см<sup>2</sup> ( $\eta_{10}$ ) в растворе 1 М NaOH порядка 238 мВ [20]. Существенно более активны в РВВ нанослой  $NbS_2$  на углеродной бумаге,  $\eta_{10}$  в растворе 0,5 М  $H_2SO_4$  для них составляет 90 мВ [19], причём для гексагональной фазы  $NbS_2$  активность значительно выше, чем для  $MoS_2$  и  $WS_2$  [21, 22]. Это позволяет предполагать, что ниобий может быть основой для создания высокоэффективных электрокатализаторов РВВ. Каталитическая активность у биметаллических  $\eta$ -карбидов систем на основе молибдена или вольфрама, как правило, заметно выше, чем у WC и MoC (при близких величинах удельной поверхности), поэтому можно ожидать достаточно высокий уровень электрокаталитической активности у  $\eta$ -карбидов на основе ниобия, существование которых экспериментально показано в [23 – 31] и каталитическая активность которых не изучена.

Цель работы — оценка каталитической активности в РВВ композита на основе фазы  $Nb_3(Fe,Al)_3C$ , полученного механическим сплавлением ниобия, алюминия и графита с последующим спеканием.



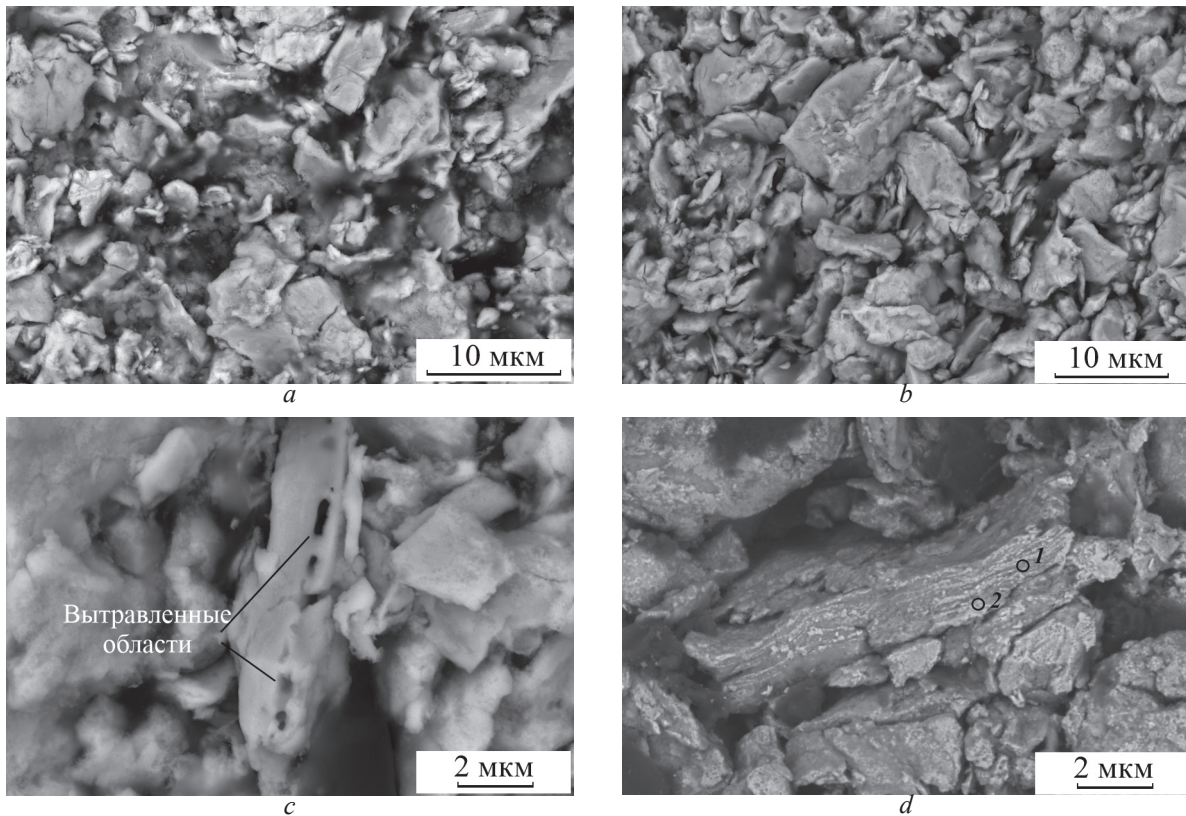


Рис. 2. Изображения СЭМ образцов: *a* — после спекания, *b – d* — после последующей выдержки в 1 М КОН.

Fig. 2. SEM images of the samples: *a* — as-sintered, *b – d* — after the exposure in 1 M KOH.

состав представлен  $Nb_3(Fe,Al)_3C$ ,  $Nb_5Al_3C_x$ ,  $Nb_3Al$ ,  $Nb$ ,  $Nb_2C$  и графитом (рис. 1, кривая 2). Доля карбида  $Nb_3(Fe,Al)_3C$  в спеченном образце составляет почти 60 масс. %, параметр решетки (11,618 Å) соответствует составу  $Nb_3Fe_{1,4}Al_{1,6}C$  [26].

Размер частиц в спеченном образце находится в диапазоне от 0,4 до 24 мкм, средний размер ~ 5 мкм (рис. 2*a*). Соотношение Nb:Al = 85:15, что близко к исходно заданному, соотношение Nb:Fe = 87:13 соответствует намолу железа около 5 масс. %.

На СЭМ изображениях (рис. 2*b – 2d*) представлена микроструктура композита после травления в щелочном растворе. Видны ямки травления, структура частиц преимущественно слоистая. Различие в составе слоев напрямую определить не удалось, так как диаметр пучка около 1 мкм, а толщина слоев — несколько десятков нанометров. Однако видно, что по сечению частиц имеет место разброс по концентрации железа (табл. 1). На изображениях области с железом выглядят более темными (рис. 2*d*). С уче-

Таблица 1

Данные ЭДС анализа спеченного композита

Table 1

Образец		EDX analysis data for the sintered composite						
		Содержание, масс. % (погрешность ± 1 %)						
		Nb	Al	Fe	C	O	Nb:Al	Nb:Fe
Спеченный композит (рис. 2 <i>a</i> )	Общий состав	33	6	5	33	23	85:15	87:13
Спеченный композит после выдержки в 1М КОН (рис. 2 <i>b, 2d</i> )	Общий состав	63	8	8	11	10	89:11	89:11
	Точка 1	74	11	3	3	9	87:13	96:4
	Точка 2	70	11	7	4	7	86:14	91:9

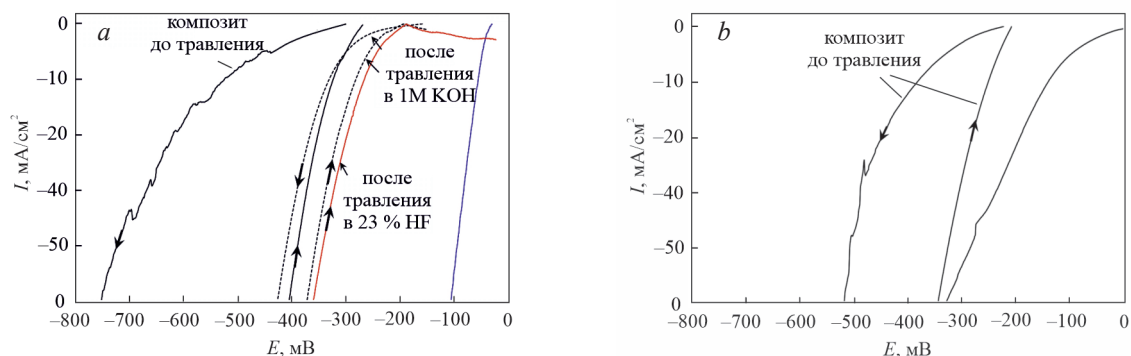


Рис. 3. Катодные потенциодинамические кривые (1 мВ/с) (прямой и обратный ход) для платины и спеченного образца до и после травления в 1 М КОН и в 23 %-м растворе HF, снятые в растворах: *a* — 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *b* — 1 М КОН.

Fig. 3. Linear sweep voltammetry curves toward HER (1 mV/s) in (a) 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and (b) 1 M KOH with platinum and sintered sample prior to and after etching in 1 M KOH and 23 % HF solution.

том данных рентгеновской дифракции можно сделать вывод, что слои фазы Nb<sub>3</sub>(Fe,Al)<sub>3</sub>C чередуются со слоями фазы Nb<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>C<sub>x</sub>, не содержащей железо. Толщина слоев Nb<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>C<sub>x</sub> составляет 50 – 70 нм.

На рис. 3 представлены катодные кривые для спеченного образца и, для сравнения, для гладкой платины, полученные в растворах 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 1 М КОН. Величины перенапряжения при плотности тока 10 мА/см<sup>2</sup> ( $\eta_{10}$ ) для спеченного образца, определенные по обратному ходу кривых, составляют 331 мВ в 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 252 мВ в 1 М КОН. В обоих растворах значение  $\eta_{10}$  существенно отличается в случае прямого и обратного хода кривых, что может быть связано с изменением структуры и состава поверхности после проведения катодной потенциодинамической поляризации, вероятнее всего, с химическим растворением менее стойких компонентов.

Было исследовано изменение фазового состава, микроструктуры и параметров катодной кривой для спеченного образца после травления. Считается, что ниобий и карбид ниобия химически стойки в разбавленных растворах серной кислоты, но могут растворяться в плавиковой кислоте и концентрированных растворах едкой щелочи, поэтому были выбраны следующие условия травления композита: 1 ч выдержки в растворе 1 М КОН или 0,5 мин выдержки в 23 %-м водном растворе плавиковой кислоты. Кроме того, оценивали изменение фазового состава композита после 8 ч катодной поляризации поверхности при потенциале –745 мВ в 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Данные рентгеновской дифракции спеченного образца (рис. 4) после выдержки в обоих раство-

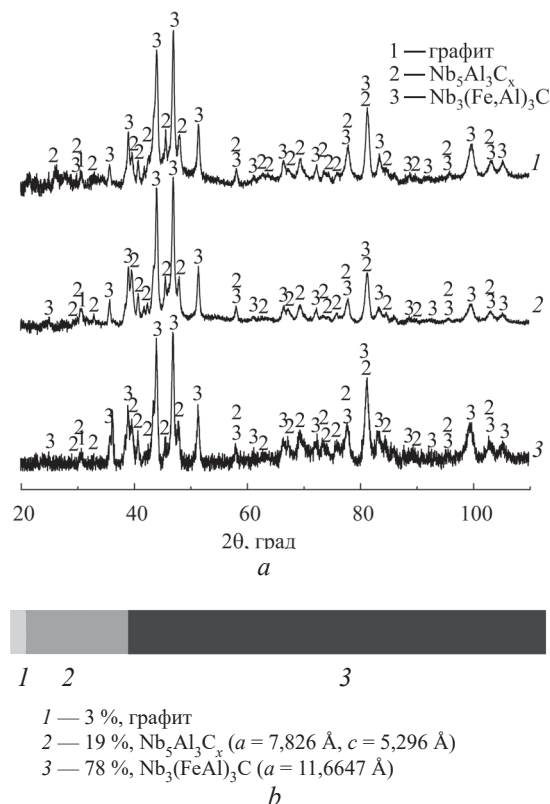


Рис. 4. *a*) Дифрактограммы: 1 — спеченного образца после травления в 1 М КОН, 1 ч; 2 — в 23 %-м растворе HF, 0,5 мин; 3 — 8 ч катодной поляризации при –745 мВ в 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; *b*) фазовый состав спеченного образца после травления в 1 М КОН, 1 ч (с погрешностью ± 3 масс. %).

Fig. 4. *a*) XRD patterns of: 1 — sintered sample after etching in 1 M KOH, 1 h; 2 — 23 % HF solution, 0,5 min; 3 — cathodic polarization at –745 mV in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; *b*) phase composition of the sintered sample after etching in 1M KOH, 1 h (± 3 wt. %).



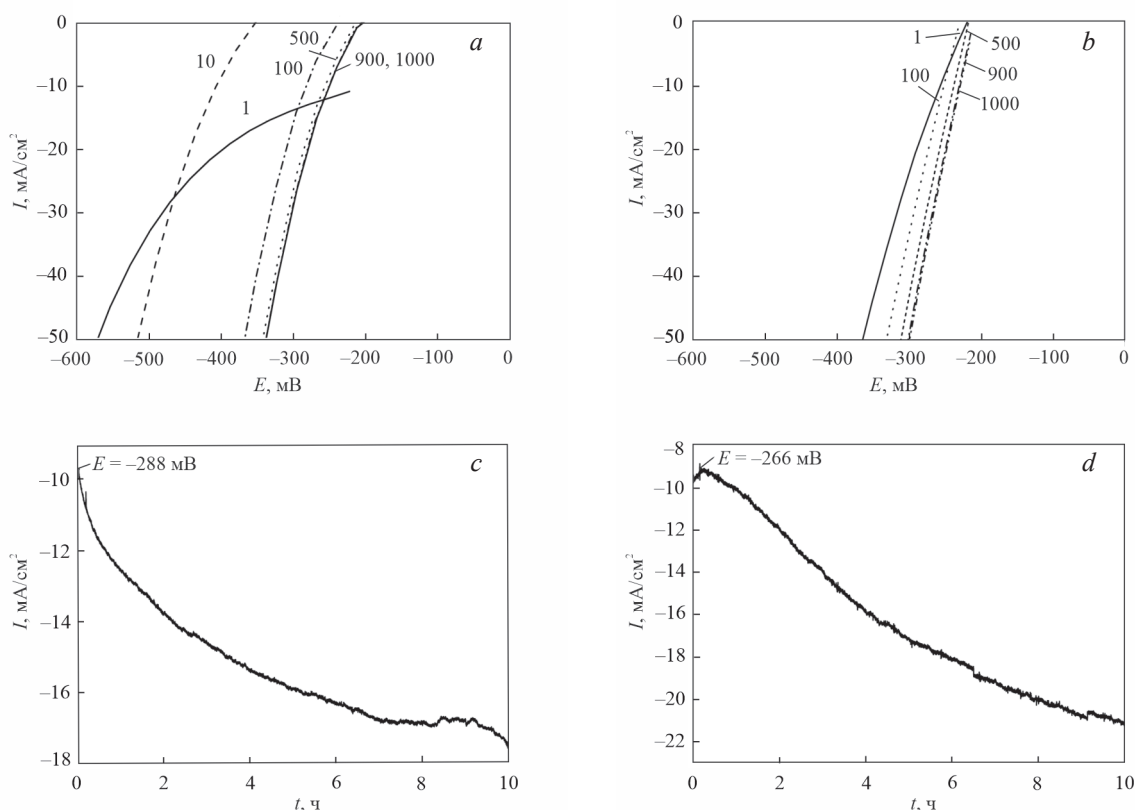


Рис. 5. Циклические катодные потенциодинамические кривые (a, b) (100 мВ/с) и хроноамперометрические кривые (c, d), снятые в растворах: a, c — 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; b, d — 1 М KOH. Номера циклов указаны рядом с кривыми.

Fig. 5. Linear sweep voltammetry curves toward HER (a, b) (100 mV/s) and chronoamperometric curves (c, d) obtained from composite in: a, c — 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, b, d — 1 M KOH. Numbers of cycles are indicated next to curves.

рах и после катодной обработки показали полное исчезновение фаз ОЦК ниобия, Nb<sub>3</sub>Al, Nb<sub>2</sub>C с сохранением фаз Nb<sub>3</sub>(Fe,Al)<sub>3</sub>C, Nb<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>C<sub>x</sub> и графита. Фазы Nb<sub>3</sub>(Fe,Al)<sub>3</sub>C и Nb<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>C<sub>x</sub> оказались стойкими в водных растворах серной кислоты, щелочи и плавиковой кислоты, соотношение доли этих фаз (81:19) после травления или катодной обработки не изменилось. Таким образом, после травления или катодной обработки спеченного образца формируется композит на основе η-карбида ниобия Nb<sub>3</sub>(Fe,Al)<sub>3</sub>C.

После травления поверхности композита в растворе щелочи величина η<sub>10</sub> в 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> снижается до значений 282 мВ, после травления в водном растворе плавиковой кислоты — до 265 мВ.

Результаты оценки стабильности каталитической активности композита показаны на рис. 5. Катодные кривые начальных циклов в 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> отличаются из-за присутствия фаз Nb, Nb<sub>3</sub>Al и Nb<sub>2</sub>C. При циклировании со скоростью 100 мВ/с

стабильный фазовый состав (полное растворение Nb, Nb<sub>3</sub>Al и Nb<sub>2</sub>C) достигается после 500-го цикла (рис. 5), а при циклировании с меньшей скоростью (1 мВ/с) — уже после второго цикла (здесь не приводится). После достижения стабильного фазового состояния изменений на катодных кривых не наблюдается. Величина η<sub>10</sub> в 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> после 1000 циклов составляет 251 мВ, в 1 М KOH — 229 мВ. Хроноамперометрические измерения при потенциале, соответствующем плотности тока ~ 10 мА/см<sup>2</sup>, свидетельствуют о постепенном повышении катодного тока в течение 10 ч выдержки в обоих растворах, что указывает на улучшение каталитической активности поверхности композита со временем выдержки. Это связано с увеличением удельной поверхности по мере травления менее стойких фаз (Nb, Nb<sub>3</sub>Al, Nb<sub>2</sub>C) из более глубоких слоев.

Величины перенапряжения η<sub>10</sub> в кислом и щелочном растворах свидетельствует о достаточно

Таблица 2

Величины перенапряжения РВВ (мВ) при плотности тока  $-10 \text{ mA/cm}^2$  ( $\eta_{10}$ )

Table 2

HER overpotential (mV) at $-10 \text{ mA/cm}^2$ ( $\eta_{10}$ )			
Композит или соединение	Раствор	$\eta_{10}$ , мВ	Ссылка
Nb <sub>3</sub> (Fe,Al) <sub>3</sub> C+Nb <sub>5</sub> Al <sub>3</sub> C <sub>x</sub>	0,5 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	282 (после травления в 1М КОН), 265 (после травления в 23 %-м растворе HF), 251 (после 1000 циклов (100 мВ/с))	данная работа
	1 М КОН	252 229 (после 1000 циклов (100 мВ/с))	
MoP	0,5 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	246	[35]
CoS <sub>2</sub>	0,5 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	192	[36]
MoB	1 М КОН	225	[37]
Ni <sub>3</sub> ZnC <sub>0.7</sub>	1 М КОН	93	[38]
W <sub>2</sub> C/WC	0,5 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	310	[33]
WC	0,5 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	257, 220, 246	[39]
	1 М КОН	208	
Mo <sub>2</sub> C	1 М КОН	185	[37]
Mo <sub>2</sub> C	0,5 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	198	[34]
	1 М КОН	176	
Mo <sub>2</sub> N	0,5 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	381	
	1 М КОН	353	
Mo <sub>2</sub> C	0,5 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100	[40]
MoC+Mo <sub>2</sub> C+FeNi <sub>3</sub>	1 М КОН	110 – 400	[41]
Co <sub>3</sub> Mo <sub>3</sub> C	1 М КОН	169	[2]
Co <sub>x</sub> Fe <sub>3-x</sub> Mo <sub>3</sub> C	1 М КОН	251	
Fe <sub>3</sub> Mo <sub>3</sub> C	1 М КОН	302	
Mo <sub>2</sub> C	1 М КОН	326	
Co <sub>6</sub> W <sub>6</sub> C	1 М КОН	227	
Co <sub>x</sub> Fe <sub>6-x</sub> W <sub>6</sub> C	1 М КОН	274	
Fe <sub>6</sub> W <sub>6</sub> C	1 М КОН	347	
WC	1 М КОН	385	
Ni <sub>6</sub> W <sub>6</sub> C	1 М КОН	259	
Co <sub>6</sub> Mo <sub>6</sub> C <sub>2</sub> /графен	0,5 МН <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	187	[12]
Co <sub>6</sub> Mo <sub>6</sub> C <sub>x</sub> /графен	0,5 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	178	
Co <sub>6</sub> Mo <sub>6</sub> C/графен	0,5 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	154	
Nb <sub>4</sub> C <sub>3</sub> T <sub>x</sub>	1 М КОН	398	[15]
Nb <sub>4</sub> AlC <sub>3</sub>	1 М КОН	556	
Nb <sub>2</sub> CT <sub>x</sub> нанопроволока	1 М КОН	441	[16]
Nb <sub>2</sub> CT <sub>x</sub> нанопроволока	0,5 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	342	
3D Nb <sub>2</sub> CT <sub>x</sub> нанопроволока	1 М КОН	322	
NbC	1 М NaOH	238	[20]
NbS <sub>2</sub> /сажа	0,5 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	236 – 379	[19]

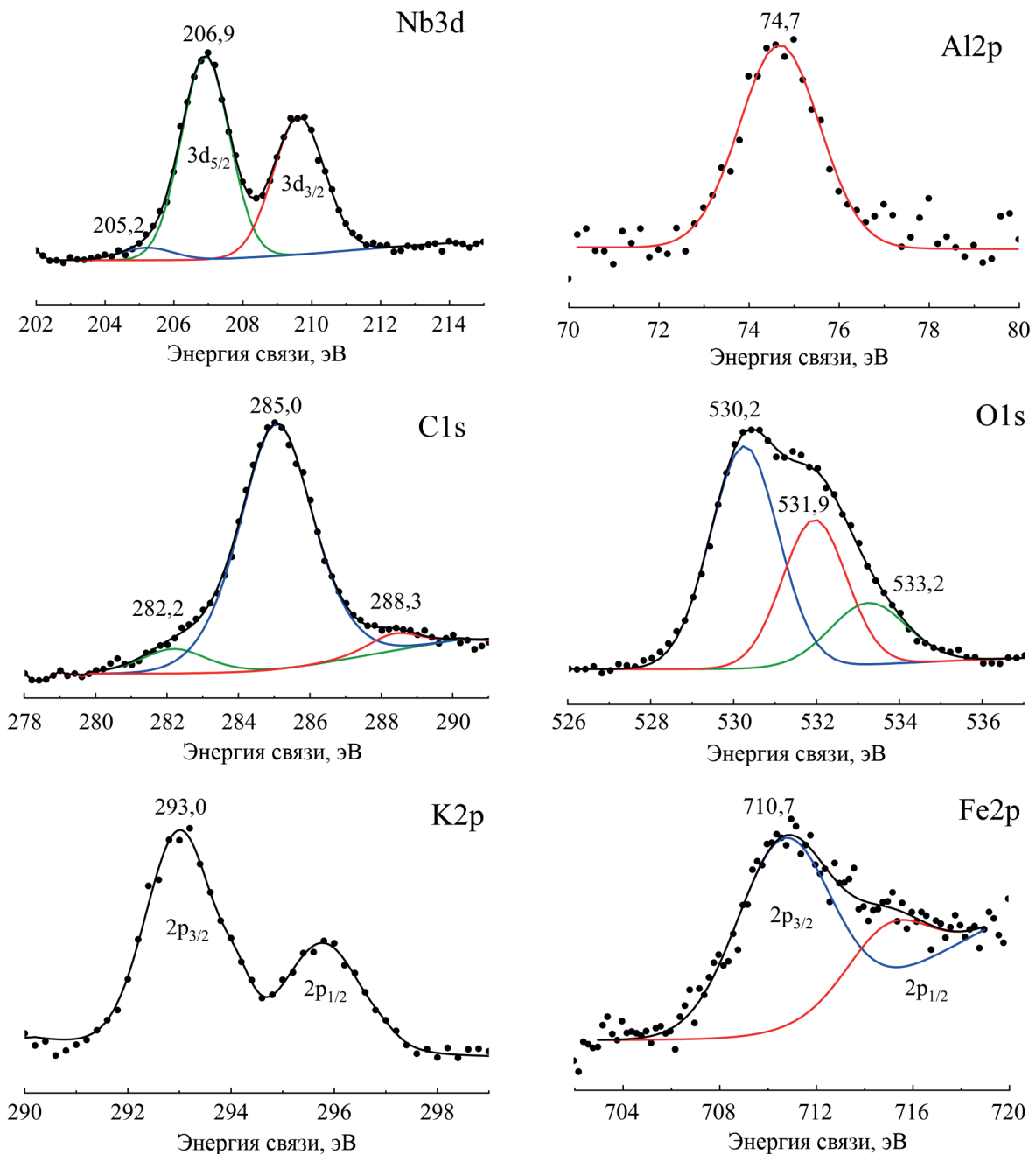


Рис. 6. Спектры РФЭС Nb3d, Al2p, C1s, O1s, Fe2p и K2p для композита после циклирования в растворе 1М KOH.

Fig. 6. XPS spectra of Nb3d, Al2p, C1s, O1s, Fe2p and K2p for composite after cycling in 1M KOH solution.

высокой каталитической активности полученного композита. В табл. 2 приведены литературные данные для различных материалов, снятых в близких условиях, и рассматриваемых в качестве эффективных электрокатализаторов в РВВ [2, 12, 15, 16, 33 – 41]. Полученные в данной работе величины

перенапряжения РВВ существенно ниже, чем для недопированных 2D и 3D наноразмерных карбидов ниобия, приготовленных из МАХ-фаз  $Nb_2AlC$  и  $Nb_4AlC_3$  [15, 16], ниже, чем для гибридных наноматериалов на основе фазы  $NbS_2$  и аморфного углерода и сравнимы с величинами  $\eta_{10}$  в растворе

1 М NaOH для нанопорошков карбида ниобия с удельной поверхностью 212 м<sup>2</sup>/г [20].

Необходимо отметить, что преобладающая часть приведенных литературных данных по величинам перенапряжения РВВ относится к порошкам из наноразмерных частиц в слое из проводящего полимера. Наноразмерные порошки обладают высокой удельной поверхностью, но при этом электрокатализаторы, полученные таким способом, недолговечны из-за снижения химической стабильности и механических свойств полимерного слоя при длительной работе. Объемные электрокатализаторы, не содержащие полимер, долговечнее и проще в изготовлении. Несмотря на существенно меньшую удельную поверхность полученный композит имеет повышенную каталитическую активность, сравнимую с активностью наноразмерных электрокатализаторов.

Результаты оценки методом РФЭС химического состава поверхности композита, подвергнутого циклированию в щелочном растворе, представлены на рис. 6 и в табл. 3. Энергии связи в спектрах соответствуют оксидам Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [42], Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Кроме того, на поверхности композита сохранился калий в виде КОН и, возможно, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [43]. Ниобий, алюминий и железо на поверхности композита окисляются по завершении циклирования в растворе 1 М КОН и промывке в дистиллированной воде.

В спектре C1s (рис. 6) присутствует вклад с энергией связи 282,2 эВ, характерной для карбида ниобия [43], в спектре Nb3d есть вклад с энергией связи 205,2 эВ, характерной для NbC<sub>x</sub>O<sub>y</sub> [44]. Соотношение металлических компонент дает атомный состав Nb<sub>64</sub>Al<sub>31</sub>Fe<sub>5</sub> (табл. 3), в массовых долях это соответствует Nb:Al:Fe = 84:12:4. Содержание железа несколько ниже по сравнению с данными, полученными методом СЭМ (Nb:Al:Fe = 80:10:10), для композита после выдержки в растворе щелочи (табл. 1). Это может быть обусловлено как особенностями формирования поверхностных слоев при обработке, так и возможной ролью в РВВ локального растворения железа на участках карбида Nb<sub>3</sub>(Fe,Al)<sub>3</sub>C.

На данном этапе исследований сложно объяснить, чем именно обеспечивается повышенная каталитическая активность: особенностями электронной структуры сформировавшихся фаз, их способностью растворять большое количество водорода и легко отдавать его или образовать сложные промежуточные гидридные фазы, сочетанием этих факторов, синергетическим эффектом благодаря присутствию обеих фаз. Оценка каталитической активности монофазных образцов Nb<sub>3</sub>(Fe,Al)<sub>3</sub>C и Nb<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>C<sub>x</sub>, кинетических особенностей и механизма РВВ, а также получение материалов с более высокой удельной поверхностью, представляет практический интерес и является предметом будущих исследований.

Выводы

Механическим сплавлением порошков ниобия, алюминия и графита в стальных контейнерах в петролейном эфире и последующим электроискровым плазменным спеканием при 900 °С 20 мин получен компактный образец, содержащий 59 масс. % η-карбида Nb<sub>3</sub>(Fe,Al)<sub>3</sub>C, 14 масс. % Nb<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>C<sub>x</sub>, остальное — Nb<sub>3</sub>Al, Nb, Nb<sub>2</sub>C. После травления в щелочи или водном растворе плавиковой кислоты формируется композит, содержащий 78 масс. % фазы Nb<sub>3</sub>(Fe,Al)<sub>3</sub>C и 19 масс. % Nb<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>C<sub>x</sub>. Композит имеет слоистое строение, толщина слоев Nb<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>C<sub>x</sub> составляет 50 – 70 нм.

Композит обладает достаточно высокой каталитической активностью в реакции выделения водорода из кислого и щелочного растворов, сравнимой с активностью наноструктурных порошков вольфрам- или молибденсодержащих η-карбидов

Таблица 3

Энергии связи фотоэлектронных линий и концентрация компонент после разложения спектров, показанных на рис. 6

Table 3

Binding energies of the photoelectron lines and component composition after deconvolution the spectra of Fig. 6

Элемент	Линия	Энергия связи, эВ	Концентрация, ат. %	
C	C1s	285,0	C–C/C–H	37
		288,3	C=O/C–OH	3
		282,2	C–Nb [42]	2
O	O1s	530,2	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14
		531,9	КОН	9
		533,2	H <sub>2</sub> O	4
K	K2p <sub>3/2</sub>	293,0	КОН, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> [43]	15
Nb	Nb3d <sub>3/2</sub>	206,9	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10
		205,2	NbC <sub>x</sub> O <sub>y</sub> [44]	0,3
Al	Al2p	74,7	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5
Fe	Fe2p	710,7	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,7



и превосходящей недопированные фазы Nb<sub>2</sub>C<sub>T<sub>x</sub></sub> и Nb<sub>4</sub>C<sub>3</sub>T<sub>x</sub>, устойчив в данных средах и имеет перспективы применения в качестве эффективного катализатора в реакции выделения водорода.

*Авторы выражают благодарность С.Л. Демакову (Институт новых материалов и технологий УрФУ, Екатеринбург) за получение спеченных образцов и В.Л. Воробьеву (УдмФИЦ УрО РАН, Ижевск) за проведение исследований РФЭС.*

*Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (№ ВВ\_2021\_1210301000037) с использованием оборудования ЦКП "Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий" УдмФИЦ УрО РАН.*

## Литератур/References

- Song L., Wang T., Wang Y., Xue H., Fan X., Guo H., Xia W., Gong H., He J. Porous iron-tungsten carbide electrocatalyst with high activity and stability toward oxygen reduction reaction: from the self-assisted synthetic mechanism to its active-species probing. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, v. 9, no. 4, pp. 3713–3722, <https://doi.org/10.1021/acsami.6b14754>.
- Gao S., Chen H., Liu Y., Li G.-D., Gao R., Zou X. Surface-clean, phase-pure multi-metallic carbides for efficient electrocatalytic hydrogen evolution. *Inorg. Chem. Front.*, 2019, v. 6, pp. 940–947, <https://doi.org/10.1039/C8QI01360H>.
- Chen C., Wu A., Yan H., Xiao Y., Tian C., Fu H. Trapping [PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup> clusters into presynthesized ZIF-67 toward Mo<sub>x</sub>Co<sub>x</sub>C particles confined in uniform carbon polyhedrons for efficient overall water splitting. *Chem. Sci.*, 2018, v. 9, pp. 4746–4755, <https://doi.org/10.1039/c8sc01454j>.
- Wei Z., Pang J., Ji Y., Yang X., Liu Y., Ren L., Zhang Y. Ultrafine multi-metallic carbide nanocrystals encased in a carbon matrix as durable electrocatalysts towards effective alkaline hydrogen evolution reaction. *Mater. Adv.*, 2021, v. 2, pp. 336–344, <https://doi.org/10.1039/d0ma00571a>.
- Zhang H., Yang X., Zhang H., Ma J., Huang Z., Li J., Wang Y. Transition-metal carbides as hydrogen evolution reduction electrocatalysts: synthetic methods and optimization strategies. *Chem. Eur. J.*, 2021, v. 27, pp. 5074–5090, <https://doi.org/10.1002/chem.202003979>.
- He C., Bo T., Wang B., Tao J. RGO induced one-dimensional bimetallic carbide nanorods: An efficient and pH-universal hydrogen evolution reaction electrocatalyst. *Nano Energy*, 2019, v. 62, pp. 85–93, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.05.009>.
- Li B., Zhou J., Zhang L., Li Z. Bimetallic carbide of Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C enhanced nonnoble-metal catalysts with high activity and stability for acidic oxygen reduction reaction. *RSC Adv.*, 2018, v. 8, pp. 12292–12299, <https://doi.org/10.1039/c8ra00602d>.
- Tang Y.-J., Liu C.-H., Huang W., Wang X.-L., Dong L.-Z., Li S.-L., Lan Y.-Q. Bimetallic carbides-based nanocomposite as superior electrocatalyst for oxygen evolution reaction. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, v. 9, pp. 16977–16985, <https://doi.org/10.1021/acsami.7b01096>.
- He C., Tao J. 2D Co<sub>6</sub>Mo<sub>6</sub>C nanosheets as robust hydrogen evolution reaction electrocatalyst. *Adv. Sustainable Syst.*, 2018, v. 2, art. 1700136, <https://doi.org/10.1002/adsu.201700136>.
- Kim S.K., Qiu Y., Zhang Y.-J., Hurt R., Peterson A. Nanocomposites of transition-metal carbides on reduced graphite oxide as catalysts for the hydrogen evolution reaction. *Appl. Catal. B: Environmental.*, 2018, v. 235, pp. 36–44, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.04.032>.
- He C., Tao J. Two-dimensional Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C nanosheets on graphene nanocomposition: An Pt-like electrocatalyst toward hydrogen evolution reaction in wide pH range. *Mater. Today Energy*, 2018, v. 8, pp. 65–72, <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2017.12.009>.
- He C., Tao J. Three-dimensional hollow porous Co<sub>6</sub>Mo<sub>6</sub>C nanoframe as an highly active and durable electrocatalyst for water splitting. *J. Catalysis*, 2017, v. 347, pp. 63–71, <http://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.01.007>.
- Kurys Y.I., Mazur D.O., Koshechko V.G., Pokhodenko V.D. Nanocomposite based on N, P-doped reduced graphene oxide, Mo<sub>2</sub>C, and Mo<sub>2</sub>N as efficient electrocatalyst for hydrogen evolution in a wide pH range. *Electrocatalysis*, 2021, v. 12, pp. 469–477, <https://doi.org/10.1007/s12678-021-00667-6>.
- Liu G., Wang K., Wang L., Wang B., Lin Z., Chen X., Hua Y., Zhu W., Li H., Xia J. A Janus cobalt nanoparticles and molybdenum carbide decorated N-doped carbon for high-performance overall water splitting. *J. Colloid Interface Sci.*, 2021, v. 583, pp. 614–625, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.09.007>.
- Tan Y., Zhu Z., Zhang X., Zhang J., Zhou Y., Li H., Qin H., Bo Y., Pan Z. Nb<sub>4</sub>C<sub>3</sub>T<sub>x</sub> (MXene) as a new stable catalyst for the hydrogen evolution reaction. *Int. J. Hydr. Energy*, 2021, v. 46, pp. 1955–1966, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.046>.
- Pang S.Y., Io W.F., Wong L.W., Zhao J., Hao J. Efficient energy conversion and storage based on robust fluoride-free self-assembled 1D niobium carbide in 3D nanowire network. *Adv. Sci.*, 2020, v. 7, art. 1903680, doi: 10.1002/advs.201903680.
- Liu J., Li X., Liang X., Fu H., Rettenmayr M., Liu D. Structure and properties of niobium carbide coated vanadium composite membranes for high temperature hydrogen separation. *J. Alloys Compd.*, 2022, v. 900, art. 163530, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163530>.

18. Gong X., Kong D., Pam M.E., Guo L., Fan S., Huang S., Wang Y., Gao Y., Shi Y., Yang H.Y. Polypyrrole coated niobium disulfide nanowires as high performance electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *Nanotechnology*, 2019, v. 30, pp. 405601, <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab284a>.
19. Si J., Zheng Q., Chen H., Lei C., Suo Y., Yang B., Zhang Z., Li Z., Lei L., Hou Y., Ostrikov K. Scalable production of few-layer niobium disulfide nanosheets via electrochemical exfoliation for energy-efficient hydrogen evolution reaction. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, v. 11, pp. 13205 – 13213, <http://pubs.acs.org/action/showCitFormats?doi=10.1021/acsami.8b22052>.
20. Chebanenko M.I., Danilovich D.P., Lobinsky A.A., Popkov V.I., Rempel A.A., Valeeva A.A. Novel high stable electrocatalyst based on nonstoichiometric nanocrystalline niobium carbide toward effective hydrogen evolution. *Int. J. Hydr. Energy*, 2021, v. 46, pp. 16907 – 16916, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.223>.
21. Yang J., Mohmad A.R., Wang Y., Fullon R., Song X., Zhao F., Bozkurt I., Augustin M., Santos E.J.G., Shin H.S., Zhang W., Voiry D., Jeong H.Y., Chhowalla M. Ultrahigh-current-density niobium disulfide catalysts for hydrogen evolution. *Nature Mater.*, 2019, v. 18, pp. 1309 – 1314, <https://doi.org/10.1038/s41563-019-0463-8>.
22. Liu Y., Wu J., Hackenberg K.P., Zhang J., Wang Y.M., Yang Y., Keyshar K., Gu J., Ogitsu T., Vajtai R., Lou J., Ajayan P.M., Wood B.C., Yakobson B.I. Self-optimizing, highly surface-active layered metal dichalcogenide catalysts for hydrogen evolution. *Nature Energy*, 2017, v. 2, art. 17127, <http://dx.doi.org/10.1038/nenergy.2017.127>.
23. Chaus A.S., Bračik M., Sahul M., Tittel V. High-temperature transformation of carbides in skeleton eutectic and delta-eutectoid of cast high-speed steel. *Metal Sci. Heat Treatment*, 2020, v. 62, no. 7 – 8, pp. 489 – 497, <https://doi.org/10.1007/s11041-020-00590-5>.
24. Zhan J.M., Bi H.Y., Li M.C. Thermal fatigue behavior of 441 ferritic stainless steel in air and synthetic automotive exhaust gas. *Sci. China Tech. Sci.*, 2022, v. 65, pp. 169 – 178, <https://doi.org/10.1007/s11431-021-1865-7>.
25. Hamada J.-i., Morihiro N., Kajimura H. Change of microstructure during thermal fatigue at maximum temperature 1073 K in Nb- added ferritic stainless steels. *J. Japan Inst. Met. Mater.*, 2017, v. 81, no. 12, pp. 527 – 535, <https://doi.org/10.2320/jinstmet.JC201701>.
26. Reiffenstein E., Nowotny H., Benesovsky F. Einige neue  $\eta$ -carbide. *Kurze Mitteilung. Mh. Chem.*, 1965, v. 96, no. 5, pp. 1543 – 1546, <https://doi.org/10.1007/bf00902087>.
27. Fujita N., Bhadeshia H.K.D.H., Kikuchi M. Precipitation sequence in niobium-alloyed ferritic stainless steel. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 2004, v. 12, pp. 273 – 284, <https://doi.org/10.1088/0965-0393/12/2/008>.
28. Sim G.M., Ahn J.C., Hong S.C., Lee K.J., Lee K.S. Effect of Nb precipitate coarsening on the high temperature strength in Nb containing ferritic stainless steels. *Mater. Sci. Eng. A*, 2005, v. 396, pp. 159 – 165, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.01.030>.
29. Malfliet A., Momprou F., Chassagne F., Mithieux J.-D., Blanpain B., Wollants P. Precipitation in Nb-stabilized ferritic stainless steel investigated with in-situ and ex-situ Transmission Electron Microscopy. *Met. Mater. Trans. A*, 2011, v. 42, art. 3333, <https://doi.org/10.1007/s11661-011-0745-5>.
30. Eryomina M.A., Lomayeva S.F., Kharanzhevsky E.V., Tarasov V.V., Burnyshev I.N. Wet ball milling and subsequent high-speed selective laser sintering of Nb–Cu powders for applying wear-resistant coatings. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 2022, v. 105, art. 105837, <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2022.105837>.
31. Kuo K. The formation of  $\eta$  carbides. *Acta Met.*, 1953, v. 1, pp. 301 – 304, [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(53\)90103-5](https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90103-5).
32. Eryomina M.A., Lomayeva S.F. Mechanochemical synthesis of TiC(NbC)-Cu composites using liquid hydrocarbons. *Mater. Tod.: Proc.*, 2019, v. 12, pp. 151 – 154, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.03.085>.
33. Emin S., Altinkaya C., Semerci A., Okuyucu H., Yildiz A., Stefanov P. Tungsten carbide electrocatalysts prepared from metallic tungsten nanoparticles for efficient hydrogen evolution. *Appl. Catalysis B: Environmental*, 2018, v. 236, pp. 147 – 153, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.05.026>.
34. Ma L., Ting L.R.L., Molinari V., Giordano C., Yeo B.S. Efficient hydrogen evolution reaction catalyzed by molybdenum carbide and molybdenum nitride nanocatalysts synthesized via the urea glass route. *J. Mater. Chem. A*, 2015, v. 3, pp. 836183-68, <https://doi.org/10.1039/c5ta00139k>.
35. Chen X., Wang D., Wang Z., Zhou P., Wu Z., Jiang F. Molybdenum phosphide: a new highly efficient catalyst for the electrochemical hydrogen evolution reaction. *Chem. Commun.*, 2014, v. 50, pp. 11683 – 11685, <https://doi.org/10.1039/c4cc05936k>.
36. Faber M.S., Lukowski M.A., Ding Q., Kaiser N.S., Jin S. Earth-abundant metal pyrites (FeS<sub>2</sub>, CoS<sub>2</sub>, NiS<sub>2</sub>, and their alloys) for highly efficient hydrogen evolution and polysulfide reduction electrocatalysis. *J. Phys. Chem. C*, 2014, v. 118, pp. 21347 – 21356, <https://doi.org/10.1021/jp506288w>.
37. Vrabel H., Hu X. Molybdenum boride and carbide catalyze hydrogen evolution in both acidic and basic solutions. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, v. 51, pp. 12703 – 12706, <https://doi.org/10.1002/anie.201207111>.
38. Wang Y., Wu W., Rao Y., Li Z., Tsubaki N., Wu M. Cation modulating electrocatalyst derived from bimetallic metal–organic frameworks for overall water splitting. *J. Mater. Chem. A*, 2017, v. 5, pp. 6170 – 6177, <https://doi.org/10.1039/c7ta00692f>.

39. Liu C., Zhou J., Xiao Y., Yang L., Yang D., Zhou D. Structural and electrochemical studies of tungsten carbide/carbon composites for hydrogen evolution. *Int. J. Hydr. Energy*, 2017, v. 42, pp. 29781 – 29790, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.109>.
40. Rabi O., Pervaiz E., Zahra R., Ali M., Niazi M.B.K. An inclusive review on the synthesis of molybdenum carbide and its hybrids as catalyst for electrochemical water splitting. *Molecular Catalysis*, 2020, v. 494, art. 111116, <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.111116>.
41. Wang C., Li L., Wang H., Qu T., Tian J., Wang D., Kang Z. Tunable Ni/Fe-Mo carbide catalyst with high activity toward hydrogen evolution reaction. *Can. J. Chem. Eng.*, 2020, v. 98, pp. 1784 – 1793, <https://doi.org/10.1002/cjce.23732>.
42. Il'in E.G., Parshakov A.S., Teterin Y.A., Maslakov K.I., Teterin A.Y. Surface morphology and composition of a NbC/C composite studied by scanning electron microscopy and X-Ray photoelectron spectroscopy. *Inorganic Materials*, 2020, v. 56 (5), pp. 443 – 450, <https://doi.org/10.1134/S0020168520050052>.
43. Kim J.H., Park G.D., Kang Y.C. Novel synthetic strategy for a nanostructured metal hydroxysulfide-C and its initial electrochemical investigation as a new anode material for potassium-ion batteries. *Int. J. Energy Research*, 2022, v. 46 (5), pp. 6323 – 6336, <https://doi.org/10.1002/er.7570>.
44. Gupta A., Mittal M., Singh M.K., Suib S.L., Pandey O.P. Low temperature synthesis of NbC/C nanocomposites as visible light photoactive catalyst. *Sci. Rep.*, 2018, v. 8, art. 13597, <https://doi.org/10.1038/s41598-018-31989-z>.

*Статья поступила в редакцию — 15.11.2022 г.  
после доработки — 17.01.2023 г.  
принята к публикации — 17.01.2023 г.*

**Еремина Марина Анатольевна** — Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН (426067 Ижевск, Т. Барамзиной, 34), кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, специалист в области материаловедения. E-mail: [mrere@mail.ru](mailto:mrere@mail.ru).

**Лялина Наталья Васильевна** — Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН (426067 Ижевск, Т. Барамзиной, 34), кандидат химических наук, старший научный сотрудник, специалист в области физико-химических методов исследования материалов различного функционального назначения. E-mail: [natalyalina@mail.ru](mailto:natalyalina@mail.ru).

**Ломаева Светлана Федоровна** — Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН (426067 Ижевск, Т. Барамзиной, 34), доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, специалист в области физики конденсированного состояния. E-mail: [lomaeva@udman.ru](mailto:lomaeva@udman.ru).

**Аверкиев Игорь Кронидович** — Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН (426067 Ижевск, Т. Барамзиной, 34), младший научный сотрудник, специалист в области материаловедения и сканирующей электронной микроскопии E-mail: [averkiev97@udman.ru](mailto:averkiev97@udman.ru).

## **Electrocatalytic activity in hydrogen evolution reaction of $\eta$ -niobium carbide – based composite**

**М. А. Eryomina, N. V. Lyalina, S. F. Lomayeva, I. K. Averkiev**

In this work, the electrocatalytic activity in hydrogen evolution reaction from acidic and alkaline solutions of a new  $\eta$ -carbide  $\text{Nb}_3(\text{Fe,Al})_3\text{C}$ -based composite was studied. The composite was obtained by spark plasma sintering of mechanically alloyed powders of niobium, aluminium and graphite in steel vials in petroleum ether followed by etching in an alkaline solution or hydrofluoric acid. Composite of 78 wt.%  $\text{Nb}_3(\text{Fe,Al})_3\text{C}$ , 19 wt.%  $\text{Nb}_5\text{Al}_3\text{C}_x$  and 3 wt. % graphite has a layered structure with a layer thickness of the  $\text{Nb}_5\text{Al}_3\text{C}_x$  phase of 50 – 70 nm. In terms of the magnitude of the hydrogen evolution reaction overpotential, the obtained composite exceeds the undoped  $\text{Nb}_2\text{CT}_x$  and  $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{T}_x$ .

**Key words:**  $\eta$ -carbide, composites, hydrogen evolution reaction (HER), mechanical alloying.

---

*Eryomina Marina* — Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (426067 Izhevsk, T. Baramzinoy, 34), PhD (Phys-math), senior researcher, specialist in the field of materials science. E-mail: [mrere@mail.ru](mailto:mrere@mail.ru).

*Lyalina Natalia* — Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (426067 Izhevsk, T. Baramzinoy, 34), PhD (Chem), senior researcher, Specialist in the field of physical and chemical methods for studying materials of various functional purposes. E-mail: [natalyalina@mail.ru](mailto:natalyalina@mail.ru).

*Lomayeva Svetlana* — Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (426067 Izhevsk, T. Baramzinoy, 34), Dr. Sci. (Phys-math), Chief Scientific Officer, Specialist in the field of condensed matter physics. E-mail: [lomaeva@udman.ru](mailto:lomaeva@udman.ru)

*Averkiev Igor* — Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (426067 Izhevsk, T. Baramzinoy, 34), research assistant, Specialist in the field of materials science and scanning electron microscopy. E-mail: [averkiev97@udman.ru](mailto:averkiev97@udman.ru).