НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, *2024*, *том 60, № 6, с. 705–716*

УДК *546.77:546.772*

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КАРБИДА МОЛИБДЕНА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$–NH_4NO_3–$C_6H_{12}N_4$

© 2024 г. К. Б. Подболотов[1, *], Ю. А. Егорова[1], Л. В. Доготарь[1], С. В. Василевич[2], А. Н. Асадчий[3]

[1]*Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси, ул. Академика Купревича, 10, Минск, 220084 Беларусь*

[2]*Белорусская государственная академия авиации, ул. Уборевича, 77, Минск, 220096 Беларусь*

[3]*Институт энергетики Национальной академии наук Беларуси, ул. Академическая, 15, корп. 2, Минск, 220072 Беларусь*

**e-mail: k.podbolotov@yahoo.com*

Поступила в редакцию 20.03.2024 г.
После доработки 24.05.2024 г.
Принята к публикации 27.05.2024 г.

Приведены сведения по термохимическому синтезу карбида молибдена на основе системы $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$–NH_4NO_3–$C_6H_{12}N_4$ при различных соотношениях компонентов. Проведены термодинамические расчеты и установлены область составов 10–20 молей нитрата аммония на 1 моль молибдата аммония и соотношения восстановителя и окислителя (φ), равные 1.5–4.0, вероятного протекания экзотермических процессов с формированием карбида молибдена. При проведении синтеза установлено, что взаимодействие в системе молибдат аммония–нитрат аммония–уротропин включает несколько стадий, при этом основной экзотермический процесс наблюдается по достижении температуры 120–180°C. Карбид молибдена образуется при $\varphi \geqslant 6.5$ после термической обработки при 1000°C в инертной атмосфере. При синтезе формируется мелкокристаллическая структура из частиц размерами около 100–200 нм. Полученные материалы на основе карбида молибдена проявляют каталитическую активность в процессах конверсии продуктов неполного сгорания биотоплива (пиролизные смолы). При добавлении полученных материалов к пиролизной смоле в пропорции 1/10 скорость ее конверсии увеличивается (параметр скорости повышается в 2–10 раз) при снижении средней температуры процесса на 50–100°C, а энергия активации процесса снижается от 82 до 52–65 кДж/моль.

Ключевые слова: карбид молибдена, молибден, оксиды молибдена, синтез горением растворов, термическое восстановление

DOI: 10.31857/S0002337X24060071, **EDN:** MSPDUF

ВВЕДЕНИЕ

Карбиды переходных металлов находят широкое применение в промышленности благодаря комплексу важных свойств, таких как высокая температура плавления, хорошая проводимость, термостабильность, коррозионная стойкость, износостойкость и каталитическая активность. Такие свойства делают их пригодными в качестве материалов для машиностроительной отрасли, преобразования и хранения энергии, в гетерогенном катализе [1, 2].

Благодаря платиноподобной каталитической активности карбид молибдена стали широко использовать в различных каталитических реакциях. В частности, карбид молибдена показал хорошие каталитические характеристики в синтезе Фишера–Тропша [3], риформинге/разложении метанола [4, 5], дегидрировании углеводородов [6, 7], гидроочистке [8–10], реакциях выделения водорода [11–13] и других процессах [14–18].

Традиционно Mo_2C получают при высоких температурах путем прямого науглероживания порошков молибдена или оксида молибдена. Структура и размер кристаллитов карбидов, а также морфология частиц в основном зависят от температуры синтеза, времени, типа и концентрации источника углерода [19].

В настоящее время разработан ряд методов получения карбидов молибдена: температурно-программируемое восстановление [20, 21], карботермическое восстановление водородом [22, 23], химическое осаждение из паровой фазы, плазменный синтез или электрохимическое восстановление [24–26] и др.

Сравнительно новым способом синтеза наноразмерного карбида молибдена является ме-

тод синтеза горением растворов (SCS), который включает самоподдерживающиеся окислительно-восстановительные реакции в растворе или золь–гель-системе. Такая форма горения позволяет обеспечивать уникальные характеристики синтезируемых материалов: смешивание компонентов на атомарном (молекулярном) уровне, высокую удельную поверхность, нанокристаллическое строение и др.

Подход SCS был использован для синтеза большого числа бинарных и сложных оксидных соединений [27–30] и некоторых переходных металлов (Ni, Cu, Fe) и сплавов [31–33], а также карбидов.

Целью настоящей работы является изучение продуктов термолиза системы $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$–NH_4NO_3–$C_6H_{12}N_4$ при различных соотношениях компонентов для получения карбида молибдена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схема установки, применяемой для реализации процесса синтеза, приведена на рис. 1. Установка представлена вакуумной камерой с возможностью термического нагрева материалов, регулировочным устройством подачи и откачки газов, клапаном выпуска газа, контроллером температуры, вводом термопар и выводом сигнала на аналого-цифровой преобразователь и ЭВМ.

В качестве исходных компонентов применялись: аммоний молибденовокислый (парамолибдат аммония, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$, “ч.”), аммоний азотнокислый (нитрат аммония, NH_4NO_3, “ч.”), а также гексаметилентетрамин (уротропин, $C_6H_{12}N_4$, “ч.”). В качестве инертного газа использовался аргон марки 4.8 (99.998%).

При расчетах исходных составов для определения количества органического восстановителя полагалось, что процесс идет по следующим стадиям.

1. Разложение парамолибдата аммония. Реакция протекает при температуре 350–450°C:

$$\frac{1}{7}(NH_4)_6Mo_7O_{24} \rightarrow MoO_3 + \frac{6}{7}NH_3 + \frac{3}{7}H_2O. \quad (1)$$

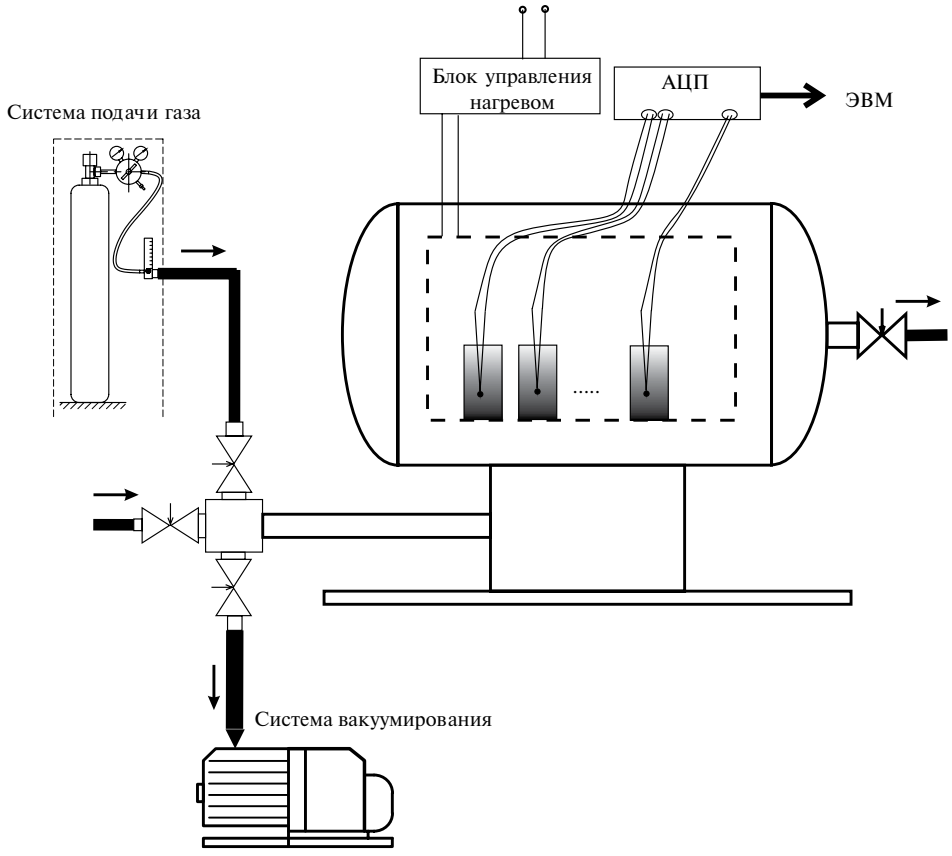

Рис. 1. Схема установки для синтеза материалов.

2. Взаимодействие восстановителя и оксида молибдена:

$$MoO_3 + \frac{7}{24}C_6H_{12}N_4 = \frac{1}{2}Mo_2C + \frac{5}{4}CO + \frac{7}{12}N_2 + \frac{7}{4}H_2O. \quad (2)$$

3. Взаимодействие восстановителя и нитрата аммония:

$$NH_4NO_3 + \frac{1}{18}C_6H_{12}N_4 = \frac{3}{9}CO_2 + \frac{10}{9}N_2 + \frac{7}{3}H_2O. \quad (3)$$

Коэффициенты уравнения при органических соединениях отвечают отношению восстановителя к окислителю при стехиометрических условиях протекания реакций. При изменении данного соотношения возможна реализация процесса в условиях как недостатка, так и избытка восстановителя. Поэтому в расчетах также используют коэффициент φ – отношение восстановителя к окислителю.

Отношение восстановителя к окислителю отвечает за взаимодействие, так при φ = 1 предполагается стехиометрическое протекание реакции, при φ > 1 процесс идет с участием окислителей, а при его недостатке – с образованием углерода, монооксида углерода и других продуктов неполного окисления органических соединений. В реальных условиях стехиометрическое протекание реакции маловероятно, кроме того присутствует кислород воздуха (адсорбированный, примесный и др.), поэтому принимается φ > 1.

Для реализации синтеза материалов на основе карбидов молибдена готовили раствор, включающий парамолибдат, нитрат аммония как окислитель и уротропин в качестве восстановителя. Количественное содержание компонентов для приготовления раствора рассчитывалось исходя из следующих условий: соотношение парамолибдат аммония : нитрат аммония в интервале 1 : 10–1 : 50 молей; φ = 1.5–10.0. В качестве растворителя использовалась деионизированная вода.

Приготовление раствора осуществлялось растворением в воде компонентов при температуре 50–60°C и постоянном перемешивании с помощью верхнеприводной мешалки (1000 об./мин) с последующей выдержкой раствора в течение 1 ч. Полученный раствор помещался в стаканы из термостойкого стекла и сушился при 100°C до удаления влаги. При этом формируется гель, состоящий из нитратсодержащих аммонийных органических комплексных соединений молибдена. Полученный измельченный сухой гель в стаканах помещался в установку для синтеза. После чего проводилось вакуумирование и наполнение установки аргоном до избыточного давления 0.2 атм. Для инициирования процесса синтеза установка разогревалась до температуры 600°C со скоростью 20°C/мин. При этом непрерывно шла продувка аргоном с расходом 1–2 л/мин при поддержании постоянного давления в установке. По завершении нагрева и до полного остывания все клапаны перекрывались.

Также в установке проводилась повторная термообработка синтезированных материалов с целью исследования структурно-фазовых изменений. Повторная термообработка проводилась в графитовых тиглях в атмосфере аргона при давлении 0.5 атм, температура составляла 1000°C, время выдержки – 4 ч.

Записи профилей горения проводились с термопарами ХА посредством модуля аналогового ввода ОВЕН МВ110-224.8А, подключенного к компьютеру. Регистрация велась термопарами, расположенными в объеме порошка у дна стакана (без касания). Регистрация сигнала в координатах температура–время начиналась с момента начала подъема температуры и завершалась после окончания процесса горения и выхода профиля на постоянную температуру.

Синхронный термический анализ выполнялся на приборе NETZSCH STA 2500 по следующим режимам: 20°C/5.0°C/мин/100°C и 100°C/10.0°C/мин/1000°C в потоке аргона 50 мл/мин.

После извлечения синтезированных материалов их исследовали методами рентгенофазового анализа, рентгеноспектрального анализа, сканирующей электронной микроскопии.

Запись дифрактограмм проводилась на установке GNR Explorer с ионизационной регистрацией рентгеновских лучей в диапазоне углов 2θ = 10°–100° с шагом 0.1° и накоплением импульсов в течение 2 с. Для идентификации кристаллических фаз использовалась международная картотека PDF-2004. Расчет областей когерентного рассеяния (**ОКР**), микронапряжений и обработка данных проводились при помощи пакета программ HighScore Plus 3.0.

Микроструктуру изучали с использованием сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения TESCAN MIRA3 с системой рентгеноспектрального микроанализа EDX Ultim Max 100 Oxford Ins.

Для термодинамического анализа процессов экзотермического синтеза в адиабатическом режиме использовалась универсальная программа “ИСМАН-ТЕРМО” (ИСМАН РАН, Черноголовка).

В данных программах реализован поиск равновесного состава гетерофазной многокомпонентной системы, который осуществляется путем нахождения локального экстремума энтропии при наличии ограничений (условие сохранения массы каждого элемента и полной внутренней энергии системы) при заданных исходном составе и термодинамическом режиме (изобарно-изотермическом, изохорно-изотермическом, адиабатическом и др.).

Каталитическую активность порошков определяли в отношении процессов конверсии (дооокисления) в изотермических условиях при температурах 300, 350 и 400°C продуктов неполного сгорания биотоплива (пиролизные смолы), полученных путем термоконверсии березовой щепы при температуре 600°C с последующим быстрым охлаждением до 200°C. Основной состав смолы: бензойный альдегид, μ-диоксибензол, бензофенон, 5-хлор-2-гидроксибензальдегид, имин (основание Шиффа), 2,2-метилпропил-изобутилимин, 2-метилциклопентилизобутилимин, 2,2-диметилдифенил.

Скорость термического разложения пиролитической смолы определялась следующим образом. Образец смолы массой около 1 г наливался в керамическую емкость и помещался в печь, позволяющую поддерживать постоянную температуры среды в интервале температур 500–1300°C с точностью ±2°C. Образцы смол выдерживались при заданной постоянной температуре. После выдержки в течение установленного времени кювета извлекалась из печи и взвешивалась. При каталитической конверсии в смолу добавляли катализатор массой около 0.1 г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термодинамический анализ синтеза проводился в системах молибдат аммония–нитрат аммония–уротропин без учета влияния воды при различных соотношениях молибдат аммония : нитрат аммония и восстановитель : окислитель, что позволяет определить максимальную температуру горения в адиабатических условиях и области с нужным фазовым составом. Результаты расчетов приведены на рис. 2.

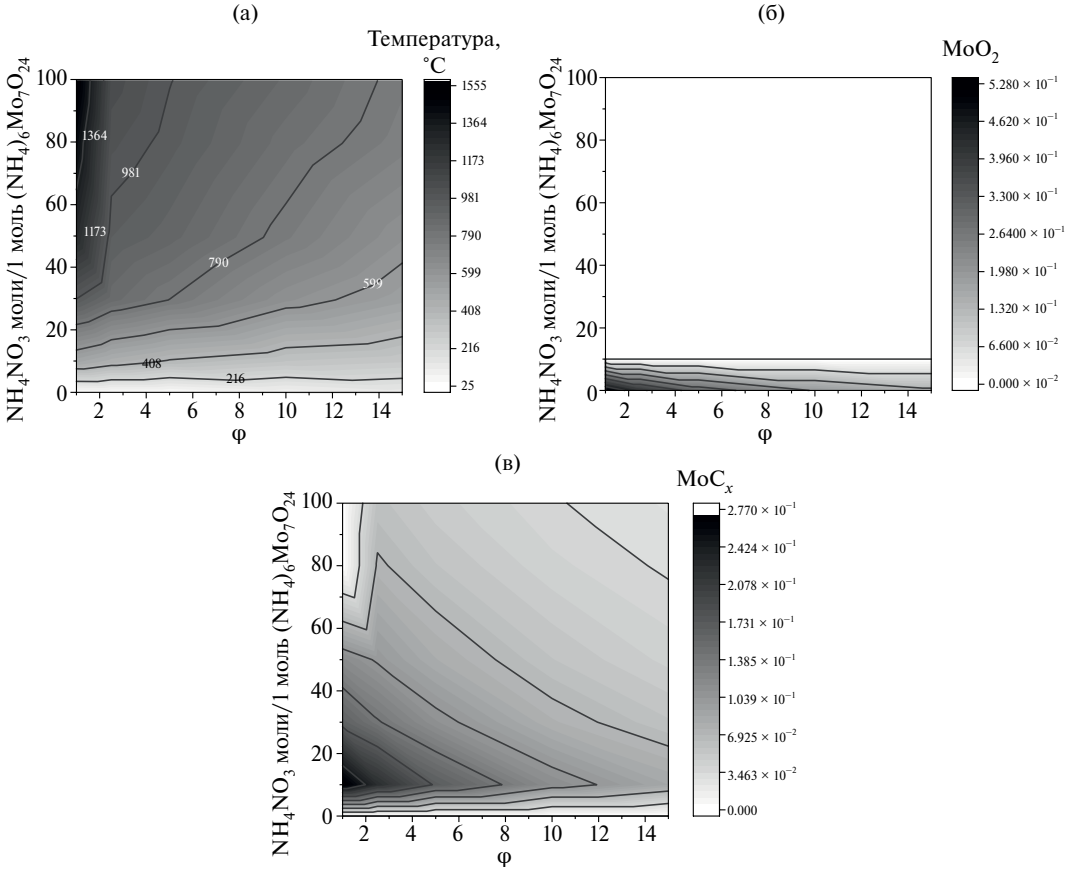

Рис. 2. Данные термодинамических расчетов для систем молибдат аммония–нитрат аммония–уротропин.

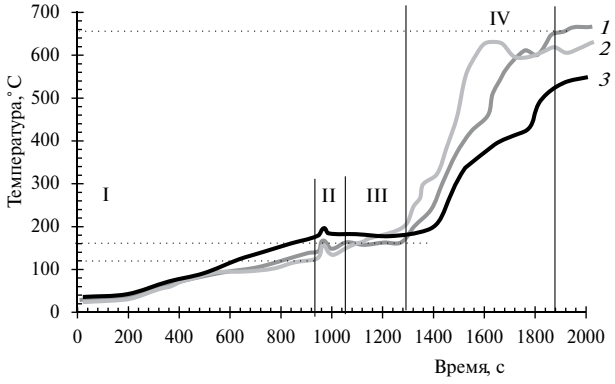

Рис. 3. Температурно-временные профили реакций при количестве молей нитрата аммония на 1 моль молибдата аммония: 10 (*1*), 30 (*2*), 50 (*3*).

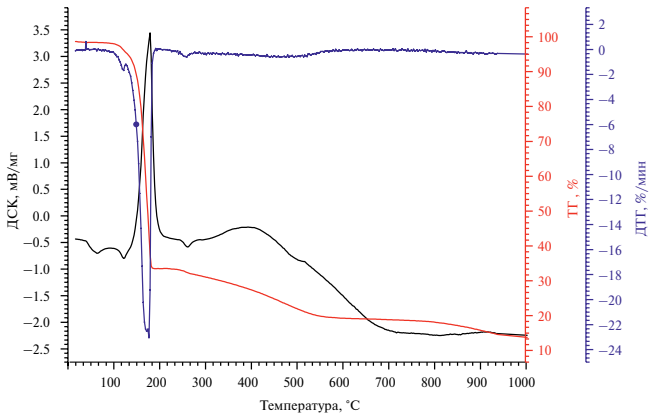

Рис. 4. Данные синхронного термического анализа.

По данным расчетов, максимальные адиабатические температуры горения составов достигают 1550°C и отвечают областям с малыми значениями φ = 1–2.5. При этом количество карбидов молибдена также максимально в области φ = 1–4, что, предположительно, связано с достаточным экзотермическим эффектом для протекания процесса восстановления оксидов молибдена и формирования карбидов. Повышение количества вводимого нитрата аммония приводит к увеличению температуры горения, однако количество образующихся карбидов молибдена максимально при содержании 10 молей

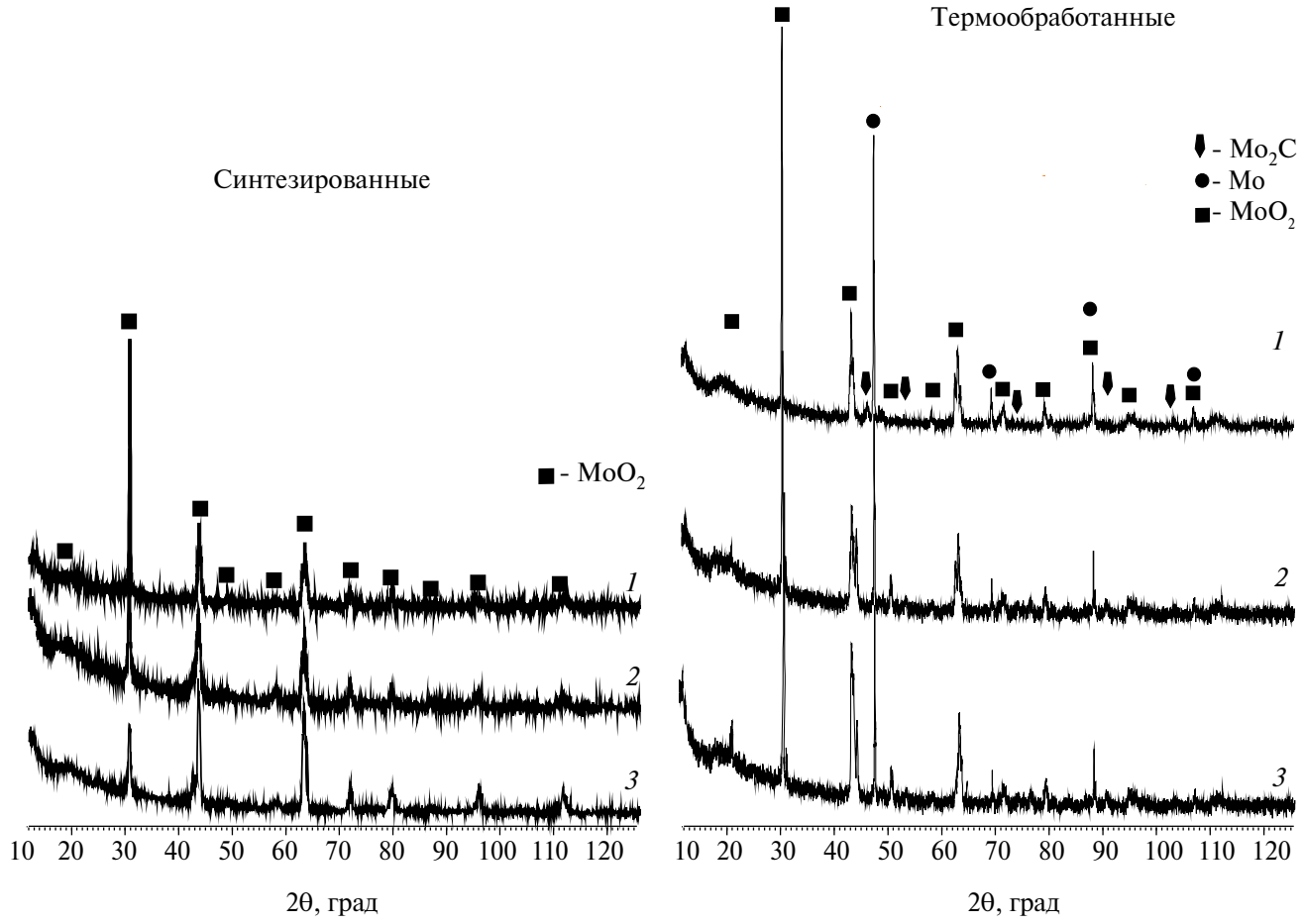

Рис. 5. Дифрактограммы образцов, полученных при количестве молей нитрата аммония на 1 моль молибдата аммония: 10 (*1*), 30 (*2*), 50 (*3*) и φ = 2.5.

нитрата аммония на 1 моль молибдата аммония.

Анализ расчетного состава газообразных продуктов синтеза показывает, что формируется смесь, состоящая из аммиака, оксидов углерода (CO, CO_2), паров воды и азота. Твердая фаза представлена, кроме отмеченных оксида и карбидов молибдена, углеродом и, при определенных соотношениях, молибденом.

Следует отметить, что, в отличие от термодинамического расчета, в реальных условиях реакционное взаимодействие происходит в условиях обмена энергией и веществом с окружающей средой. При этом температура процесса и продукты взаимодействия могут отличаться от расчетных.

Температурно-временные профили записаны для исходных смесей с фиксированным отношением восстановителя к окислителю φ = 2.5 (рис. 3).

Анализ профилей горения показал, что при взаимодействии в системе молибдат аммония–нитрат аммония–уротропин можно выделить следующие стадии. I начинается с начала нагрева и продолжается до температуры около 120–180°C, на этой стадии происходит удаление остаточной влаги и частичная дегидратация комплексов, продолжительность стадии составляет 900–950 с; II продолжается до 120–180°C, на кривых наблюдается экзотермический процесс, связанный с началом взаимодействия нитрата аммония и уротропина. Стадия III выделяется слабым ростом температуры до 180–200°C и, видимо, связана с протеканием процессов частичного термолиза органических соединений с выделением воды. По достижении 190–220 °C начинается IV стадия, наблюдается достаточно резкий подъем температуры, который связан с началом экзотермического процесса с участием остаточного нитрата аммония, а также оксида молибдена, образующегося при разложении молибдата аммония и уротропина. При этом максимальная температура составляет 660°C. Как видно из результатов, реакции малоэкзотермичны и температура в процессе взаимодействия ограничивается нагреваемым пространством установки.

Синхронный термический анализ при φ = 2.5 (рис. 4) показал, что экзотермическая реакция начинается около 100°C и протекает с большой потерей массы ввиду разложения и газовыделения при взаимодействии компонентов.

Результаты анализа рентгеновских дифрактограмм полученных материалов представлены на рис. 5. В результате синтеза формируется материал (прекурсор) с четко выраженной кристаллической фазой оксида молибдена. Дальнейшая термообработка приводит к формированию карбида молибдена, однако наблюдается также образование молиб-

Таблица 1. Данные рентгеноспектрального анализа полученных материалов, приведенные к 1 молю молибдена

Количество молей нитрата аммония на 1 моль молибдата аммония	После синтеза				После термообработки			
	C	N	O	Mo	C	N	O	Mo
10	1.04	0.58	1.95	1.00	0.66	0.29	0.60	1.00
30	1.22	0.38	2.14	1.00	0.58	0.12	0.58	1.00
50	1.03	1.01	1.18	1.00	0.50	0.08	0.49	1.00

Таблица 2. Данные рентгеноспектрального анализа материалов, полученных при различных φ, приведенные к 1 молю молибдена

Номер	φ	После синтеза				После термообработки			
		C	N	O	Mo	C	N	O	Mo
1	2.5	0.72	0.14	1.93	1.00	0.61	0.04	1.91	1.00
2	4.5	0.95	0.43	2.16	1.00	0.82	0.04	2.22	1.00
3	5.5	1.15	0.29	1.39	1.00	0.99	0.04	0.27	1.00
4	6.5	2.56	0.26	0.66	1.00	1.47	0.04	0.11	1.00
5	8.0	4.42	0.38	0.85	1.00	2.86	0.03	0.18	1.00
6	10.0	6.92	0.44	0.82	1.00	4.87	0.04	0.21	1.00

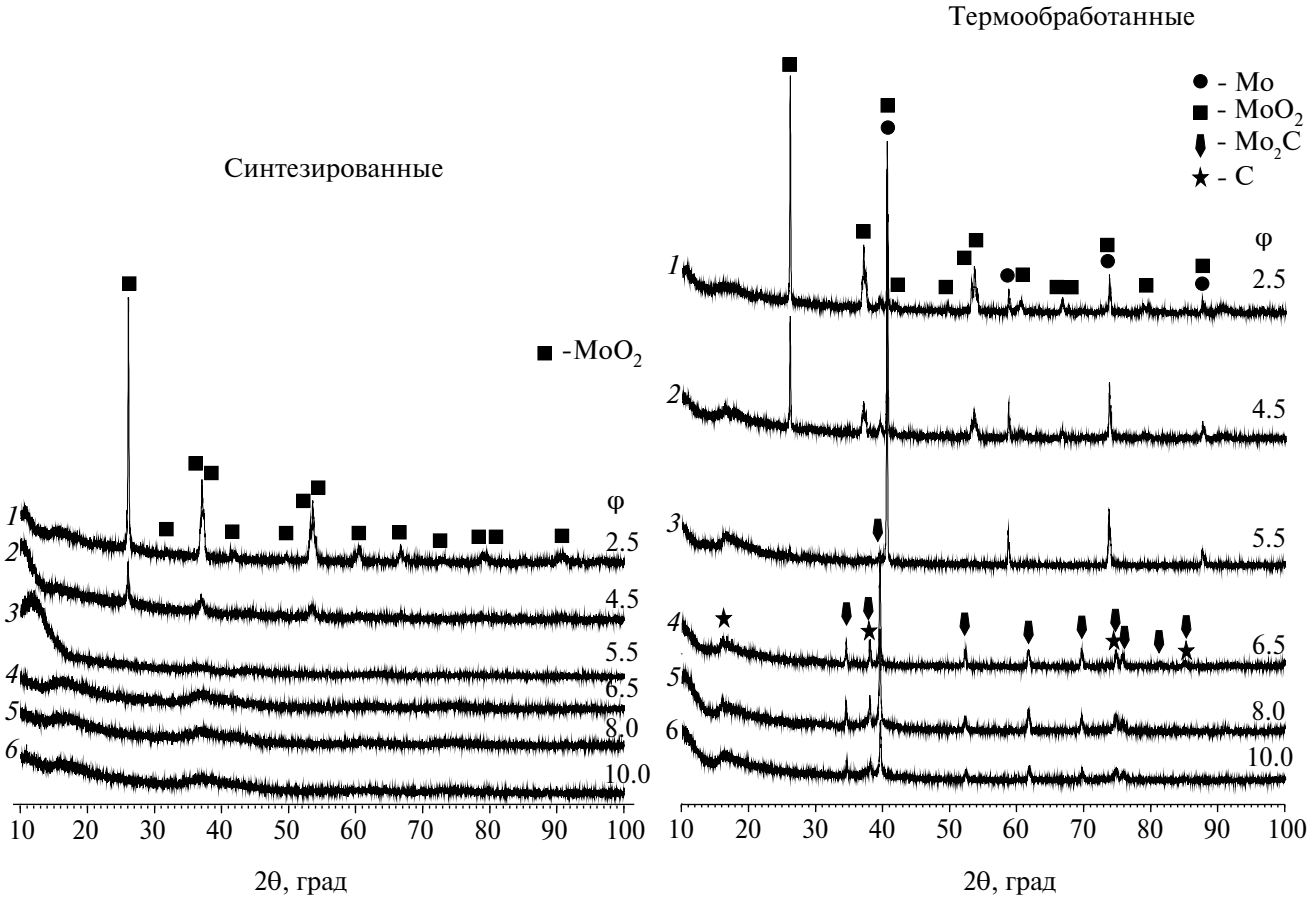

Рис. 6. Дифрактограммы образцов, полученных при различном φ.

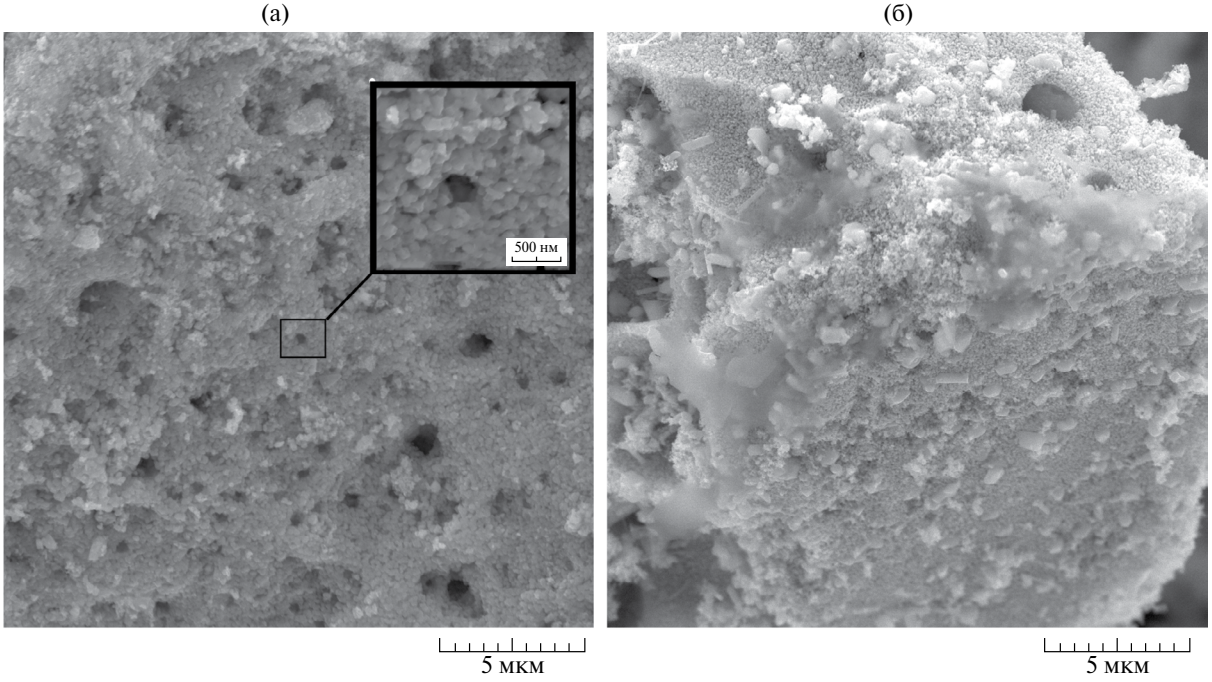

Рис. 7. Микрофотографии образца, полученного в результате экзотермической реакции (а) и после термообработки (б).

дена и нитрида молибдена. Молибден образуется при восстановлении оксида молибдена углеродом, присутствующим в прекурсоре в аморфном виде.

Данные рентгеноспектрального анализа полученных материалов в пересчете моля элемента (C, N, O) на 1 моль молибдена приведены в табл. 1. По данным рентгеноспектрального анализа, присутствие азота фиксируется во всех образцах. Однако после термообработки его количество резко снижается, что, возможно, связано с наличием остаточных азотсодержащих термодеструктированных органических соединений после протекания синтеза прекурсора, которые при термообработке разлагаются. Также возможно взаимодействие нитрида молибдена, находящегося в аморфной фазе, и углерода с формированием карбидов и азота

$$Mo_2N + C = Mo_2C\ (MoC) + N_2. \qquad (4)$$

Кроме того, нитрид молибдена разлагается при нагревании до температуры около 895°C [34].

Из вышеприведенных исследований следует, что для повышения количества карбида молибдена необходимо увеличить содержание восстановителя. Исследование фазового состава материалов, полученных при соотношении 10 молей нитрата аммония на 1 моль молибдата аммония и $\varphi = 2.5–10$ (рис. 6), показало, что при $\varphi \geqslant 5.5$ синтезированный материал имеет

Таблица 3. Параметры кристаллической решетки и количественный фазовый состав полученных материалов

Кристаллическая фаза	Mo	MoO_2	Mo_2C	Mo_2C	C
Номер по ICSD	03-065-7442	01-086-0135	01-077-0720	00-035-0787	01-089-8488
Пр. гр.	$Im\bar{3}m$ (229)	$P21/c$ (14)	$Pca21$ (29)	$P63/mmc$(194)	$Cmma$(67)
			***1* (φ = 2.5)**		
Содержание, мас. %	16.7	82.9	0.4	–	–
a, Å	3.14743	5.544343	6.022	–	–
b, Å	3.14743	4.853366	4.725	–	–
c, Å	3.14743	5.624291	5.195	–	–
α, град	90	90	90	–	–
β, град	90	119.6	90	–	–
γ, град	90	90	90	–	–
V, Å^3	31.17944	131.5063	147.8183	–	–
			***2* (φ = 4.5)**		
Содержание, мас. %	44.9	43.0	12.1	–	–
a, Å	3.147424	5.54382	6.04542	–	–
b, Å	3.147424	4.85321	4.74369	–	–
c, Å	3.147424	5.62668	5.19974	–	–
α, град	90	90	90	–	–
β, град	90	119.6544	90	–	–
γ, град	90	90	90	–	–
V, Å^3	31.17927	131.5596	149.1163	–	–
			***3* (φ = 5.5)**		
Содержание, мас. %	94.1	0	5.9	–	–
a, Å	3.14735	5.5404	6.02106	–	–
b, Å	3.14735	4.857	4.72587	–	–
c, Å	3.14735	5.626	5.1967	–	–
α, град	90	90	90	–	–
β, град	90	119.688	90	–	–
γ, град	90	90	90	–	–

Таблица 3. Окончание

Кристаллическая фаза	Mo	MoO_2	Mo_2C	Mo_2C	C
V, Å^3	31.1771	131.5214	147.8707	–	–
			***4* (φ = 6.5)**		
Содержание, мас. %	–	–	–	100	
a, Å	–	–	–	3.00996	
b, Å	–	–	–	3.00996	
c, Å	–	–	–	4.74017	
α, град	–	–	–	90	
β, град	–	–	–	90	
γ, град	–	–	–	120	
V, Å^3	–	–	–	37.19171	
			5 (φ = 8.0)		
Содержание, мас. %	–	–	–	98.1	1.9
a, Å	–	–	–	3.01013	4.57500
b, Å	–	–	–	3.01013	5.30400
c, Å	–	–	–	4.74139	5.63500
α, град	–	–	–	90	90
β, град	–	–	–	90	90
γ, град	–	–	–	120	90
V, Å^3	–	–	–	37.20554	136.7378
			***6* (φ = 10.0)**		
Содержание, мас. %	–	–	–	82.3	17.7
a, Å	–	–	–	3.01027	4.604008
b, Å	–	–	–	3.01027	5.29234
c, Å	–	–	–	4.74215	5.61934
α, град	–	–	–	90	90
β, град	–	–	–	90	90
γ, град	–	–	–	120	90
V, Å^3	–	–	–	37.215	136.9229

рентгеноаморфную структуру. Термообработка прекурсора, полученного при φ = 5.5, позволяет синтезировать материал, содержащий более 90% молибдена и около 7% карбида молибдена. При φ ⩾ 6.5 после термообработки материал состоит из кристаллической фазы карбида молибдена.

Данные рентгеноспектрального анализа материалов, полученных при различных φ, в пересчете моля элемента (C, N, O) на 1 моль молибдена приведены в табл. 2.

Исследование прекурсоров (рис. 7), полученных в результате экзотермической реакции при φ = 6.5 и 10 молях нитрата аммония на 1 моль молибдата аммония после их термообработки, свидетельствует о формировании мелкокристаллической структуры из частиц размерами 100–200 нм.

Методом полнопрофильного анализа Ритвельда дифрактограмм получены данные о структурном состоянии и количественном составе материалов после термообработки прекурсоров (табл. 3).

Данные по каталитической активности полученных порошков различного состава приведены на рис. 8. Исходя из полученных результатов наилучшие показатели каталитической активности в отношении конверсии (доокисления) продуктов неполного сгорания биотоплива (пиролизные смолы) у катализаторов *4–6*, которые имеют максимальное содержание карбида молибдена. Наблюдалось зна-

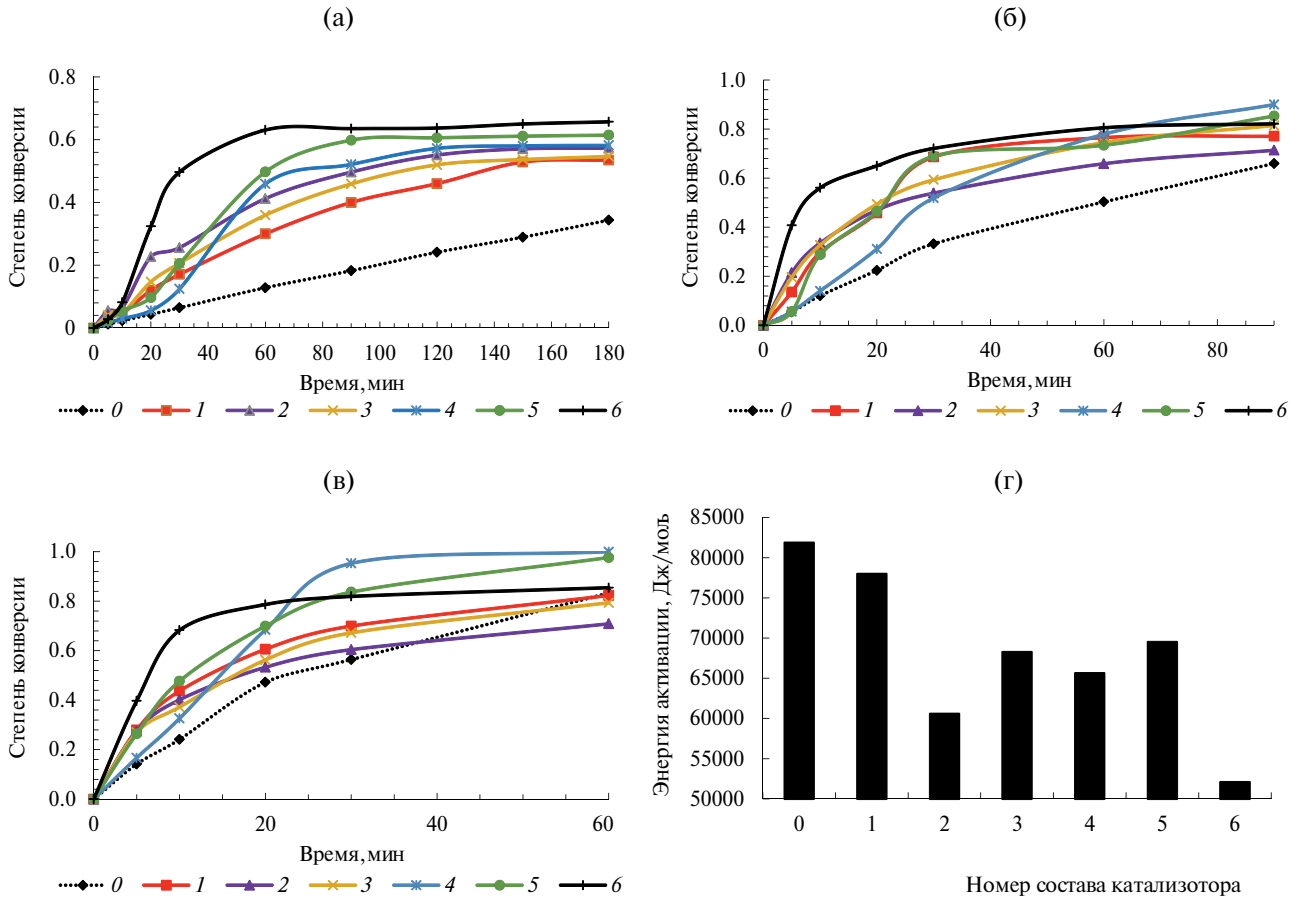

Рис. 8. Каталитическая активность материалов (степень конверсии) при 300 (а), 350 (б), 400°С (в) и энергия активации процесса (г) (номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 2).

чительное увеличение скорости конверсии пиролизных смол при добавлении к ним каталитических материалов в пропорции 1/10 (параметр скорости повышался в 2–10 раз). При этом энергия активации процесса снижается от 81890 Дж/моль в отсутствие катализатора (состав 0) до 52080 Дж/моль в случае катализатора *6*. Порошки *2–5* снижают энергию активации до 60000–70000 Дж/моль.

Таким образом, полученные порошки карбида молибдена обладают каталитической активностью в отношении процессов доокисления продуктов неполного сгорания биотоплива и могут найти широкое применение при их утилизации и очистке элементов оборудования термохимической конверсии биомассы, а также разработке перспективных каталитических комплексов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность получения материала, содержащего карбид молибдена, при комбинации процессов горения растворов и последующего контролируемого нагрева.

С помощью термодинамических расчетов выделена область составов вероятного протекания экзотермических процессов с формированием карбида молибдена, ограниченная соотношением 10–20 молей нитрата аммония на 1 моль молибдата аммония и $\varphi = 1.5–4.0$.

Анализ температурно-временных профилей горения показал, что взаимодействие в системе молибдат аммония–нитрат аммония–уротропин развивается в несколько стадий, при этом основной экзотермический процесс наблюдается по достижении температуры 120–180°С.

При формировании фазового состава важную роль играет соотношения восстановителя и окислителя. Однофазный карбид молибдена получен при соотношении восстановителя и окислителя $\varphi \geqslant 6.5$ после термической обработки прекурсора.

В результате синтеза формируется мелкокристаллическая структура материала, представленная частицами размером около 100–200 нм. При этом термообработка практически не оказывает влияния на структуру продуктов.

Полученные материалы из карбида молибдена показали эффективность в отношении конверсии (доокисления) продуктов неполного сгорания биотоплива (пролизной смолы) (энергия активации процесса снижается от 81890 до 52080 Дж/моль). Возможно снижение средней температуры процесса на 50–100°C при повышении скорости конверсии.

Полученные материалы могут быть использованы в различных областях, в том числе при создании каталитических систем.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Oyama S.T.* The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides. N. Y.: Chapman & Hall, 1996. 536 p.
2. *Pierson H.O.* Handbook of Refractory Carbides & Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Applications. N. J.: Noyes, 1996. 362 p.
3. *Schaidle J.A., Thompson L.T.* Fischer–Tropsch Synthesis over Early Transition Metal Carbides and Nitrides: CO Activation and Chain Growth // J. Catal. 2015. V. 329. P. 325–334. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.05.020
4. *Lin L., Zhou W., Gao R., Yao S., Zhang X., Xu W., Zheng S., Jiang Z., Yu Q., Li Y.W., Shi C., Wen X.D., Ma D.* Low-Temperature Hydrogen Production from Water and Methanol Using Pt/α-MoC Catalysts // Nature. 2017. V. 544. № 7648. P. 80–83. https://doi.org/10.1038/nature21672
5. *Barthos R., Solymosi F.* Hydrogen Production in the Decomposition and Steam Reforming of Methanol on Mo_2C/Carbon Catalysts // J. Catal. 2007. V. 249. № 2. P. 289-299. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.05.003
6. *Solymosi F., Németh R., Óvári L., Egri L.* Reactions of Propane on Supported Mo_2C Catalysts // J. Catal. 2000. V. 195. № 2. P. 316–325. https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3000
7. *Li Z., Chen C., Zhan E., Ta N., Li Y., Shen W.* Crystal-Phase Control of Molybdenum Carbide Nanobelts for Dehydrogenation of Benzyl Alcohol // Chem. Commun. (Camb). 2014. V. 50. № 34. P. 4469–4471. https://doi.org/10.1039/c4cc00242c
8. *Grilc M., Veryasov G., Likozar B., Jesih A., Levec J.* Hydrodeoxygenation of Solvolysed Lignocellulosic Biomass by Unsupported MoS_2, MoO_2, Mo_2C and WS_2 Catalysts // Appl. Catal., B: Environ. 2015. V. 163. P. 467–477. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.08.032
9. *Adamski G., Dyrek K., Kotarba A., Sojka Z., Sayag C.,* Djéga-Mariadassou G. Kinetic Model of Indole HDN over Molybdenum Carbide: Influence of Potassium on Early and Late Denitrogenation Pathways // Catal. Today. 2004. V. 90. № 1–2. P. 115–119. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.04.015
10. *Liu Y., Yu G., Li G.D., Sun Y., Asefa T., Chen W., Zou X.* Coupling Mo_2C with Nitrogen-Rich Nanocarbon Leads to Efficient Hydrogen-Evolution Electrocatalytic Sites // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2015. V. 54. № 37. P. 10752–10757. https://doi.org/10.1002/anie.201504376
11. *Yan H., Xie Y., Jiao Y., Wu A., Tian C., Zhang X., Wang L., Fu H.* Holey Reduced Graphene Oxide Coupled with an Mo_2N-Mo_2C Heterojunction for Efficient Hydrogen Evolution // Adv. Mater. 2018. V. 30. № 2. https://doi.org/10.1002/adma.201704156
12. *Kwak W.J., Lau K.C., Shin C.D., Amine K., Curtiss L.A., Sun Y.K. A* Mo_2C/Carbon Nanotube Composite Cathode for Lithium-Oxygen Batteries with High Energy Efficiency and Long Cycle Life // ACS Nano. 2015. V. 9. № 4. P. 4129–4137. https://doi.org/10.1021/acsnano.5b00267
13. *Zhang S., Tong L., Hu Y., Kang L., Zhang J.* Diameter-Specific Growth of Semiconducting SWNT Arrays Using Uniform Mo_2C Solid Catalyst // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. №. 28. P. 8904–8907. https://doi.org/10.1021/jacs.5b05384
14. *Wang J., Ji S., Yang J., Zhu Q., Li S.* Mo_2C and Mo_2C/Al_2O_3 Catalysts for NO Direct Decomposition // Catal. Commun. 2005. V. 6. № 6. P. 389-393. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2005.03.003
15. *Tackett B.M., Sheng W., Chen J.G.* Opportunities and Challenges in Utilizing Metal-Modified Transition Metal Carbides as Low-Cost Electrocatalysts // Joule. 2017. V. 1. № 2. P. 253–263. https://doi.org/10.1016/j.joule.2017.07.002
16. *Liu X., Kunkel C., Ramírez de la Piscina P., Homs N., Viñes F., Illas F.* Effective and Highly Selective CO Generation from CO_2 Using a Polycrystalline α-Mo_2C Catalyst // ACS Catal. 2017. V. 7. № 7. P. 4323–4335. https://doi.org/10.1021/acscatal.7b00735
17. *Alexander A.M., Hargreaves J.S.* Alternative Catalytic Materials: Carbides, Nitrides, Phosphides and Amorphous Boron Alloys // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. № 11. P. 4388–4401. https://doi.org/10.1039/b916787k
18. *Calais J.-L.* Band Structure of Transition Metal Compounds // Adv. Phys. 2006. V. 26. № 6. P. 847–885. https://doi.org/10.1080/00018737700101473
19. *Kirakosyan H.V., Nazaretyan K.T., Mnatsakanyan R.A., Aydinyan S.V., Kharatyan S.L.* Solution Combustion Synthesis of Nanostructured Molybdenum Carbide // J. Nanopart. Res. 2018. V. 20. № 8. https://doi.org/10.1007/s11051-018-4312-5
20. *Lee J.* Molybdenum Carbide Catalysts I. Synthesis of Unsupported Powders // J. Catal. 1987. V. 106. № 1. P. 125–133. https://doi.org/10.1016/0021-9517(87)90218-1

21. *Ardakani S.J., Liu X., Smith K.J.* Hydrogenation and Ring Opening of Naphthalene on Bulk and Supported Mo_2C Catalysts // Appl. Catal., A: General. 2007. V. 324. P. 9–19. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.02.048
22. *Liang C., Ying P., Li C.* Nanostructured β-Mo_2C Prepared by Carbothermal Hydrogen Reduction on Ultrahigh Surface Area Carbon Material // Chem. Mater. 2002. V. 14. № 7. P. 3148–3151. https://doi.org/10.1021/cm020202p
23. *Han J., Duan J., Chen P., Lou H., Zheng X.* Molybdenum Carbide-Catalyzed Conversion of Renewable Oils into Diesel-Like Hydrocarbons // Adv. Synth. Catal. 2011. V. 353. № 14–15. P. 2577–2583. https://doi.org/10.1002/adsc.201100217
24. *Chen H.Y., Chen L., Lu Y., Hong Q., Chua H.C., Tang S.B., Lin J.* Synthesis, Characterization and Application of Nano-Structured Mo_2C Thin Films // Catal. Today. 2004. V. 96. № 3. P. 161–164. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.06.116
25. *Wolden C.A., Pickerell A., Gawai T., Parks S., Hensley J., Way J.D.* Synthesis of β-Mo_2C Thin Films // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2011. V. 3. № 2. P. 517–521. https://doi.org/10.1021/am101095h
26. *Xu C., Wang L., Liu Z., Chen L., Guo J., Kang N., Ma X.L., Cheng H.M., Ren W.* Large-Area High-Quality 2D Ultrathin Mo_2C Superconducting Crystals // Nat. Mater. 2015. V. 14. № 11. P. 1135–1141. https://doi.org/10.1038/nmat4374
27. *Patil K.C., Hegde M.S., Rattan T., Aruna S.T.* Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials – Combustion Synthesis, Properties and Applications. Singapore: World Scientific, 2008. 364 p.
28. *Toniolo J., Takimi A.S., Andrade M.J., Bonadiman R., Bergmann C.P.* Synthesis by the Solution Combustion Process and Magnetic Properties of Iron Oxide (Fe_3O_4 and α-Fe_2O_3) Particles // J. Mater. Sci. 2007. V. 42. № 13. P. 4785–4791. https://doi.org/10.1007/s10853-006-0763-7
29. *Dinka P., Mukasyan A.S.* In Situ Preparation of Oxide-Based Supported Catalysts by Solution Combustion Synthesis // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. № 46. P. 21627–21633. https://doi.org/10.1021/jp054486n
30. *Saha S., Ghanawat S.J., Purohit R.D.* Solution Combustion Synthesis of Nano Particle $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$ Powder by a Unique Oxidant-Fuel Combination and Its Characterization // J. Mater. Sci. 2006. V. 41. № 7. P. 1939–1943.
31. *Manukyan K.V., Cross A., Roslyakov S., Rouvimov S., Rogachev A.S., Wolf E.E., Mukasyan A.S.* Solution Combustion Synthesis of Nano-Crystalline Metallic Materials: Mechanistic Studies // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. № 46. P. 24417–24427. https://doi.org/10.1021/jp408260m
32. *Erri P., Nader J., Varma A.* Controlling Combustion Wave Propagation for Transition Metal/Alloy/Cermet Foam Synthesis // Adv. Mater. 2008. V. 20. № 7. P. 1243–1245. https://doi.org/10.1002/adma.200701365
33. *Kumar A., Wolf E.E., Mukasyan A.S.* Solution Combustion Synthesis of Metal Nanopowders: Copper and Copper/Nickel Alloys // AIChE J. 2011. V. 57. № 12. P. 3473–3479. https://doi.org/10.1002/aic.12537
34. *Самсонов Г.В.* Нитриды. Киев: Наук. думка, 1969. 380 с.