

СИНТЕЗ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩЕГО КОМПОЗИЦИОННОГО $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ -МАТЕРИАЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

© М. А. Мячина, Н. Н. Гаврилова, В. А. Дьяконов, В. В. Назаров

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9
E-mail: miachina.m.a@muctr.ru

Поступила в Редакцию 7 марта 2023 г.
После доработки 13 апреля 2023 г.
Принята к публикации 7 июня 2023 г.

Синтезирован композиционный материал $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ с использованием дисперсий молибденовых синей золь-гель методом. Углеродным носителем служат углеродные нанотрубки, обработанные HCl (кислотная обработка) и смесью H_2SO_4 и HNO_3 (жидкофазное окисление). Образцы готовых носителей и композиционных материалов были охарактеризованы с использованием рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии, инфракрасной спектроскопии и низкотемпературной адсорбции азота для установления фазового состава, морфологии поверхности и пористых характеристик. Установлено, что на содержание карбида молибдена в композиционном материале оказывают влияние электроповерхностные свойства углеродных нанотрубок и наночастиц молибденовых синей.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; карбид молибдена; золь-гель метод; молибденовые сини
DOI: 10.31857/S0044461823010024; EDN: HUCJMH

Для низкотемпературных твердополимерных топливных элементов промышленным катализатором является платина, нанесенная на высокодисперсную сажу. Однако такой катализатор слишком дорог. Аналогом его могут выступить катализаторы на основе карбида молибдена, нанесенного на углеродные нанотрубки. Карбид Mo обладает высокой каталитической активностью в реакциях с участием водорода, в том числе в реакции электрохимического восстановления водорода [1–3]; кроме того, его преимуществом является низкая стоимость [4, 5].

Используемым методом синтеза высокодисперсного карбида молибдена наиболее часто служит газофазное восстановление его прекурсоров — высокодисперсного MoO_3 [6, 7] или высокодисперсных полиоксометаллатных комплексов молибдена (молибденокисдных нанокластеров), размер которых не превышает 5 нм [8]. Так, в работе [9] была показана возможность получения карбида молибдена из тороидального полиоксометаллатного комплекса на поверхности углеродной нанотрубки: при темпера-

турном воздействии на такой комплекс в присутствии источника углерода удастся получить карбид молибдена с размером частиц не более 3 нм.

Одним из перспективных методов нанесения материала на основе карбида молибдена на нанотрубки является золь-гель метод. Среди его преимуществ можно выделить возможность варьирования содержания активного компонента и отсутствие необходимости в многократных циклах нанесения–прокаливание. Для получения материала золь-гель методом используются стабильные дисперсии молибденовых синей, дисперсная фаза которых представлена тороидальными полиоксометаллатными комплексами. Использование органических соединений в качестве восстановителей при синтезе молибденовой сини решает проблему источника углерода [10, 11].

Углеродные нанотрубки — одни из распространенных носителей для катализаторов топливных элементов. В большинстве случаев для гидрофиллизации их поверхности требуется предварительная функционализация применяемых углеродных нанотрубок.

Цель работы — синтез композиционных материалов $\text{Mo}_2\text{C}/\text{углеродные нанотрубки}$ с использованием молибденооксидных нанокластеров и углеродных нанотрубок с различной степенью функционализации.

Экспериментальная часть

В работе были использованы следующие материалы и реактивы: коммерческие углеродные нанотрубки (марка BAYTUBES C 150 P, Bayer AG), HCl (х.ч., ООО «Реахимприбор»), H_2SO_4 (х.ч., АО «Апатит»), HNO_3 (х.ч., АО «Апатит»), $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ (х.ч., ООО «ЦТ Лантан»), аскорбиновая кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (х.ч., ООО «Реахимприбор»), дистиллированная вода (дистиллятор ДЭ-4М, ООО «Завод ЭМО»).

В качестве прекурсора Mo_2C использовали дисперсии молибденовых синей, синтезированные по методике [10], синтез которых проводили при заданных мольных отношениях: $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6]:[\text{Mo}] = 1.0$ и $[\text{HCl}]:[\text{Mo}] = 0.6$. Данная методика позволяет получить стабильные дисперсии молибденовых синей, свойства которых сохраняются не менее 1 мес.

Функционализацию углеродных нанотрубок осуществляли двумя методами. В первом случае было проведено жидкофазное окисление по методике [12] смесью кислородсодержащих неорганических кислот HNO_3 или H_2SO_4 . Во втором случае при кислотной обработке исходные углеродные нанотрубки выдерживали в течение 5 сут в концентрированной HCl и затем промывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH промывных вод.

Характеристики пористой структуры углеродного материала были определены по данным изотерм низкотемпературной адсорбции азота с использованием автоматического анализатора Gemini VII (Micromeritics). Расчет удельной поверхности проведен методом Брунауэра–Эммета–Теллера.

ИК-спектры углеродных нанотрубок снимали на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet 380 (Thermo Fisher Scientific Inc.) в таблетках KBr в диапазоне $4000\text{--}350\text{ см}^{-1}$.

Размеры частиц углеродных нанотрубок определяли с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-1011 (JEOL Ltd) при ускоряющем напряжении 100 кВ. Анализ микрофотографий и расчет размеров частиц проводили с использованием программы Image Tool V.3.00 (Image Tool Software).

Электроповерхностные свойства углеродных нанотрубок и наночастиц молибденовых синей (ζ -потенциал) определяли с помощью анализатора частиц Compact-Z (ООО «Фотокор»). Для разбавления образцов дисперсий молибденовых синей использо-

вали растворы HCl концентрацией $1\text{--}35\text{ моль}\cdot\text{м}^{-3}$. Погрешность при определении ζ -потенциала составила $\pm 2\text{ мВ}$. Величина ζ -потенциала была также рассчитана по уравнению Гельмгольца–Смолуховского.

Для получения образцов композиционных материалов $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ использовали дисперсии молибденовых синей с концентрацией дисперсной фазы от 1 до 3.6 мас% и постоянным значением pH дисперсионной среды, равным 2.0. Углеродные нанотрубки помещали в дисперсию молибденовой сини, затем извлекали и высушивали на воздухе в течение 1 сут. Далее образцы прокаливали в трубчатой печи при 900°C в среде N_2 со скоростью нагрева $5\text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$. Содержание Mo_2C определяли по изменению массы углеродных нанотрубок после нанесения и прокаливания.

Для определения величины адсорбции частиц молибденовой сини на углеродном носителе был использован спектрофотометрический метод анализа на сканирующем спектрофотометре Leki SS2110 (MEDIORA OY). Оптическую плотность дисперсий молибденовой сини измеряли до и после адсорбции при длине волны 745 нм, разбавляя каждую пробу в 50 раз раствором HCl концентрацией $10\text{ моль}\cdot\text{м}^{-3}$. Для построения калибровочных графиков в пяти емкостях готовили образцы растворов молибденовой сини концентрациями 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1 мас% (здесь и далее в пересчете на MoO_3) с постоянным значением pH 2.0. При определении величины адсорбции в эти емкости помещали углеродные нанотрубки массой 0.03 г и вводили по 10 мл дисперсий молибденовых синей.

Гиббсовскую (избыточную) адсорбцию (Γ) рассчитывали по формуле

$$\Gamma = \frac{c_0 - c}{m \cdot 100\%} \rho V, \quad (1)$$

где c_0 и c — концентрация молибденовой сини до адсорбции и после адсорбции соответственно (мас%), m — масса адсорбента (кг), ρ — плотность молибденовой сини ($\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$), V — объем пробы молибденовой сини (м^3).

Расчет величины емкости монослоя (A_∞) проводили по уравнению Ленгмюра.

Для установления фазового состава образцов использовался рентгенофазовый анализ. Дифрактограммы регистрировали в диапазоне сканирования (2θ) $10^\circ\text{--}100^\circ$ с шагом 0.05° на дифрактометре Empyrean (PANalytical B.V.). Фазы, присутствующие в образцах, были идентифицированы с использованием данных JCPDS Powder Diffraction File.

Оценка величины удельной поверхности ($\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$) частиц Mo_2C в составе композиционного материала

проведена с использованием соотношения, связывающего удельную поверхность с диаметром сферических частиц:

$$S_{\text{уд}} = \frac{6}{d\rho}, \quad (2)$$

где d — размер частиц карбида молибдена (м), ρ — плотность карбида молибдена ($\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$).

Обсуждение результатов

Исходный углеродный материал представлен многостенными углеродными нанотрубками, изображения которых в просвечивающем электронном микроскопе приведены на рис. 1, а. Преобладающий

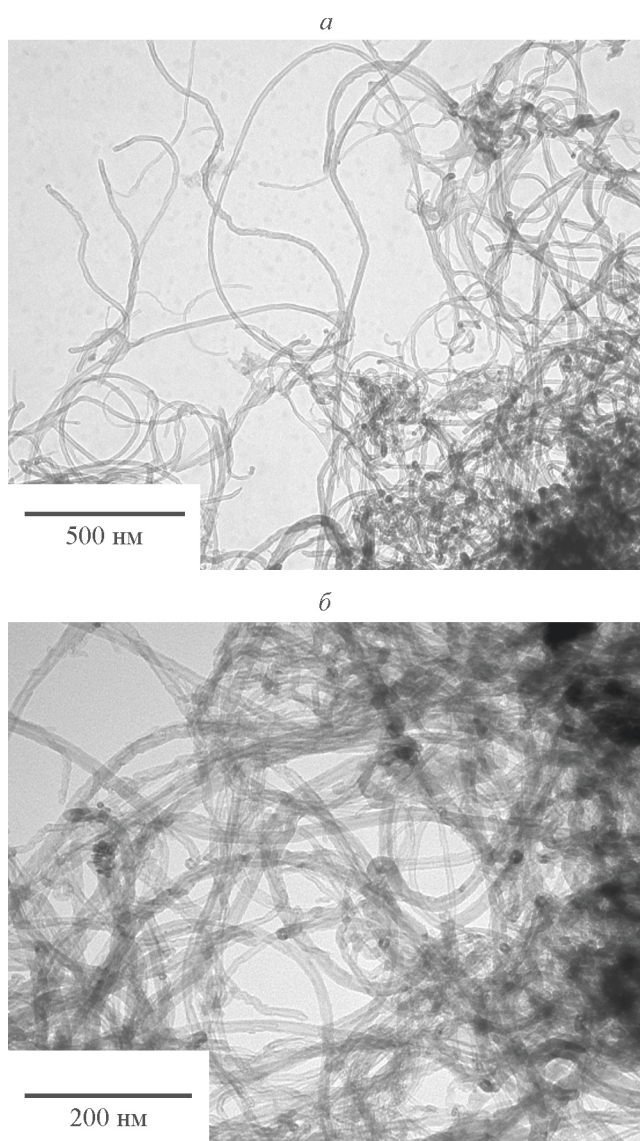


Рис. 1. Изображение исходных (а) и окисленных (б) углеродных нанотрубок, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии.

диаметр исходных углеродных нанотрубок составляет ~ 20 нм; их удельная поверхность сравнительно невелика и составляет $215 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, что является характерным значением для коммерческих многостенных углеродных нанотрубок. Их обработка путем жидкофазного окисления H_2SO_4 и HNO_3 не привела к значительным изменениям размера и морфологии углеродного материала (рис. 1, б). Жидкофазное окисление привело лишь к незначительному увеличению удельной поверхности (до $238 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$), в то время как обработка HCl вызвала даже ее снижение до величины $187 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

В исходных углеродных нанотрубках из кислородсодержащих функциональных групп присутствуют только группы $\text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{R}'$ с полосой в ИК-спектре $1100-1150 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2; табл. 1). Обработка углеродных нанотрубок концентрированной HCl приводит к появлению полос, соответствующих карбонильной и гидроксильной функциональных групп.

Как видно, жидкофазное окисление оказывает более сильное влияние на функционализацию углеродных нанотрубок по сравнению с обработкой HCl , поскольку помимо основной полосы поглощения при 3400 см^{-1} в области $3600-3700 \text{ см}^{-1}$ появляются несколько дополнительных пиков поглощения, соответствующих гидроксильной группе (рис. 2; табл. 1), что может быть связано с образованием водородных связей между гидроксильными группами на поверхности углеродного материала [13].

Для оценки характера взаимодействия между наночастицами молибденовых синей и поверхностью углеродных нанотрубок были проведены адсорбционные измерения. Все полученные изотермы адсорбции наночастиц молибденовых синей (рис. 3) относятся

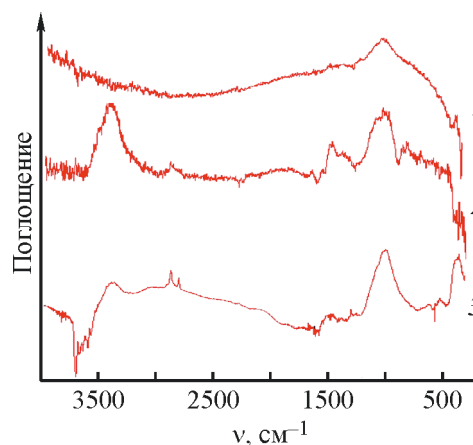


Рис. 2. Инфракрасные спектры поглощения углеродных нанотрубок: 1 — исходных, 2 — функционализированных HCl , 3 — окисленных.

Таблица 1
ИК-полосы поглощения углеродных нанотрубок

Углеродные нанотрубки	Положение полос ИК-спектра, см^{-1}	Интерпретация
Исходные	430–470	—Me—O
	1100–1150	R—C—O—C—R'
	1300–1400	—C—H
Обработанные в HCl	430–470	—Me—O
	800–900	—C=C—
	1100–1150	R—C—O—C—R'
	1300–1400	—C—H
	2800–2900; 1500–1700	>C=O
Окисленные	3400–3450	—O—H
	430–470	—Me—O
	1100–1150	R—C—O—C—R'
	1300–1400	—C—H
	2850–2920; 1600–1650; 1400–1500	>C=O
	3600–3750; 3400–3450	—O—H

к типу I, что свидетельствует о преобладании взаимодействия адсорбент (углеродные нанотрубки)–адсорбат (наночастица молибденовых синей). Емкости моно слоя A_∞ , определенные в граммах MoO_3 на 1 г углеродных нанотрубок, пересчитаны с учетом удельной поверхности каждого типа углеродного материала, а также в предположении, что на поверхности нанотрубок адсорбируются тороидальные молибден-оксидные нанокластеры $\{\text{Mo}_{154}\}$ (табл. 2).

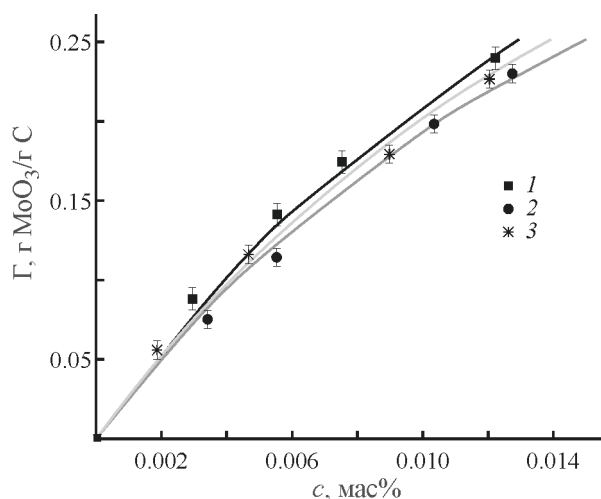


Рис. 3. Изотермы гиббсовской адсорбции наночастиц молибденовых синей для образцов углеродных нанотрубок: 1 — исходных, 2 — обработанных HCl, 3 — окисленных смесью H_2SO_4 и HNO_3 .

Величины предельной адсорбции у различных типов углеродных нанотрубок незначительно различаются и составляют $\sim 0.6\text{--}0.7$ г $\text{MoO}_3/\text{г}$ углеродных нанотрубок. Исходя из значений площади, занимаемой одним тороидальным нанокластером $\{\text{Mo}_{154}\}$, можно предположить, что адсорбция нанокластеров на поверхности углеродных нанотрубок является монослойной.

Исходные углеродные нанотрубки в области pH от 1.5 до 2.8 заряжены положительно, переход в область более высоких значений pH сопровождается сменой знака заряда, изоэлектрическая точка наблюдается при значении pH 2.8 (рис. 4, а). Таким же образом ведут себя углеродные нанотрубки, выдержанные в HCl. Максимальное значение потенциала порядка 18 мВ наблюдается при значении pH 2.2. Жидкофазное окисление приводит к появлению кислородсодержащих функциональных групп и к изменению электрических свойств поверхности — происходит смещение максимального значения электрокинетического потенциала к значению pH 3.8. Изоэлектрическая точка фиксируется при величине pH 4.4. В области pH от 4.4 и до 6 окисленные углеродные нанотрубки заряжены отрицательно (рис. 4, а).

Наночастицы молибденовых синей могут существовать только в кислой области значений pH [9], поэтому измерения ζ -потенциала проводились при значениях pH от 0.5 до 3.0 (рис. 4, б). Наночастицы молибденовых синей обладают отрицательным заря-

Таблица 2
Адсорбционные параметры углеродных нанотрубок

Параметр	Углеродные нанотрубки		
	исходные	обработанные HCl	окисленные H ₂ SO ₄ и HNO ₃
Емкость монослоя (A_{∞}), г MoO ₃ /г углеродных нанотрубок	0.73	0.61	0.66
Константа адсорбционного равновесия (K), 1/мас%	41	47	45
Емкость монослоя (A_{∞}), г MoO ₃ /м ² углеродных нанотрубок	0.0034	0.0033	0.0028
Емкость монослоя (A_{∞}), моль {Mo ₁₅₄ }/г углеродных нанотрубок	$3.3 \cdot 10^{-5}$	$2.7 \cdot 10^{-5}$	$3.0 \cdot 10^{-5}$
Емкость монослоя (A_{∞}), моль {Mo ₁₅₄ }/м ² углеродных нанотрубок	$0.15 \cdot 10^{-6}$	$0.14 \cdot 10^{-6}$	$0.12 \cdot 10^{-6}$
Площадь, занимаемая одним нанокластером {Mo ₁₅₄ }, S_0 , нм ²	10.8	11.3	13.3

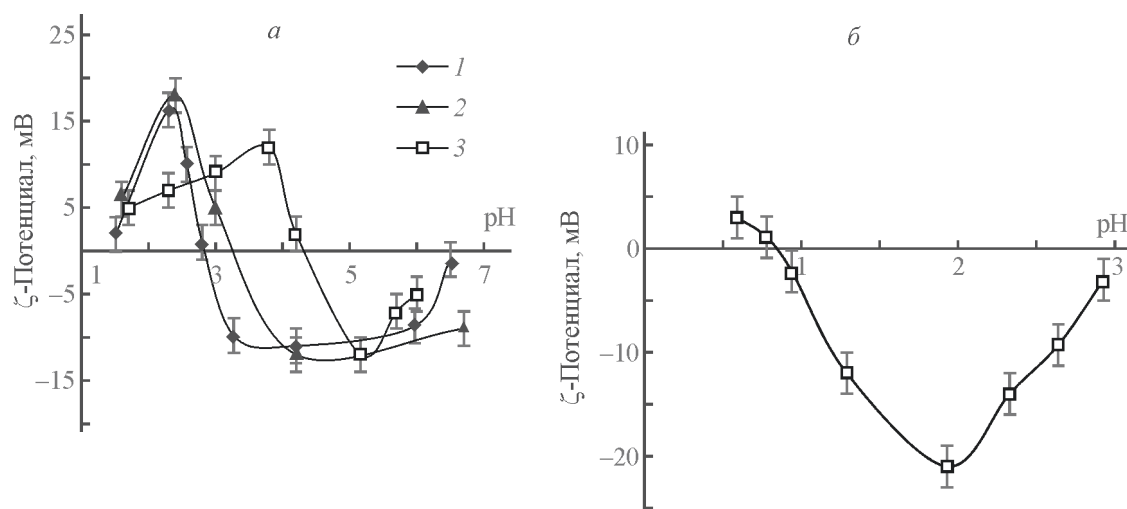


Рис. 4. Зависимость электрокинетического потенциала от величины pH дисперсионной среды: а — углеродных нанотрубок (1 — исходные, 2 — обработанные HCl, 3 — окисленные смесью H₂SO₄ и HNO₃), б — наночастиц молибденовых синей.

дом в области агрегативной устойчивости (pH от 1.5 до 2.5) за счет преобладания анионных форм полимолибдатов [9]. Перезарядка частиц происходит только при значении pH 0.8.

Исходя из полученных данных об электроповерхностных свойствах углеродных нанотрубок и наночастиц молибденовых синей, а также по результатам адсорбционных исследований, проведенных при значении pH 2.0, можно предположить, что при адсорбции частиц молибденовой сини на поверхности нанотрубок происходит образование монослоя наночастиц за счет электростатического взаимодействия (углеродные нанотрубки и частицы молибденовой сини имеют противоположные по знаку заряды). Это ведет к последующему образованию частиц Mo₂C на поверхности нанотрубок всех синтезированных образцов, что было подтверждено результатами рентгенофазового анализа (рис. 5).

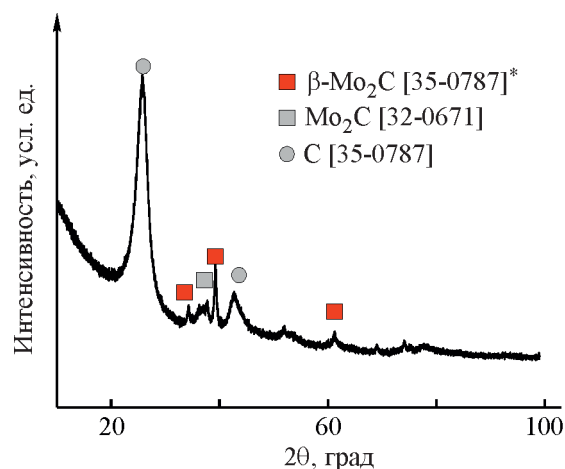


Рис. 5. Дифрактограмма образца Mo₂C/C, полученного с использованием различных углеродных нанотрубок.

* Цифры в квадратных скобках на вставке означают номера соединений в соответствии с базой Jcpds Powder Diffraction File.

Наиболее интенсивно адсорбция наночастиц молибденовых синей происходила на поверхности углеродных нанотрубок, предварительно обработанных

HCl (табл. 3), о чем свидетельствует и величина константы адсорбционного равновесия (табл. 2). В этом случае максимальное содержание Mo_2C составило

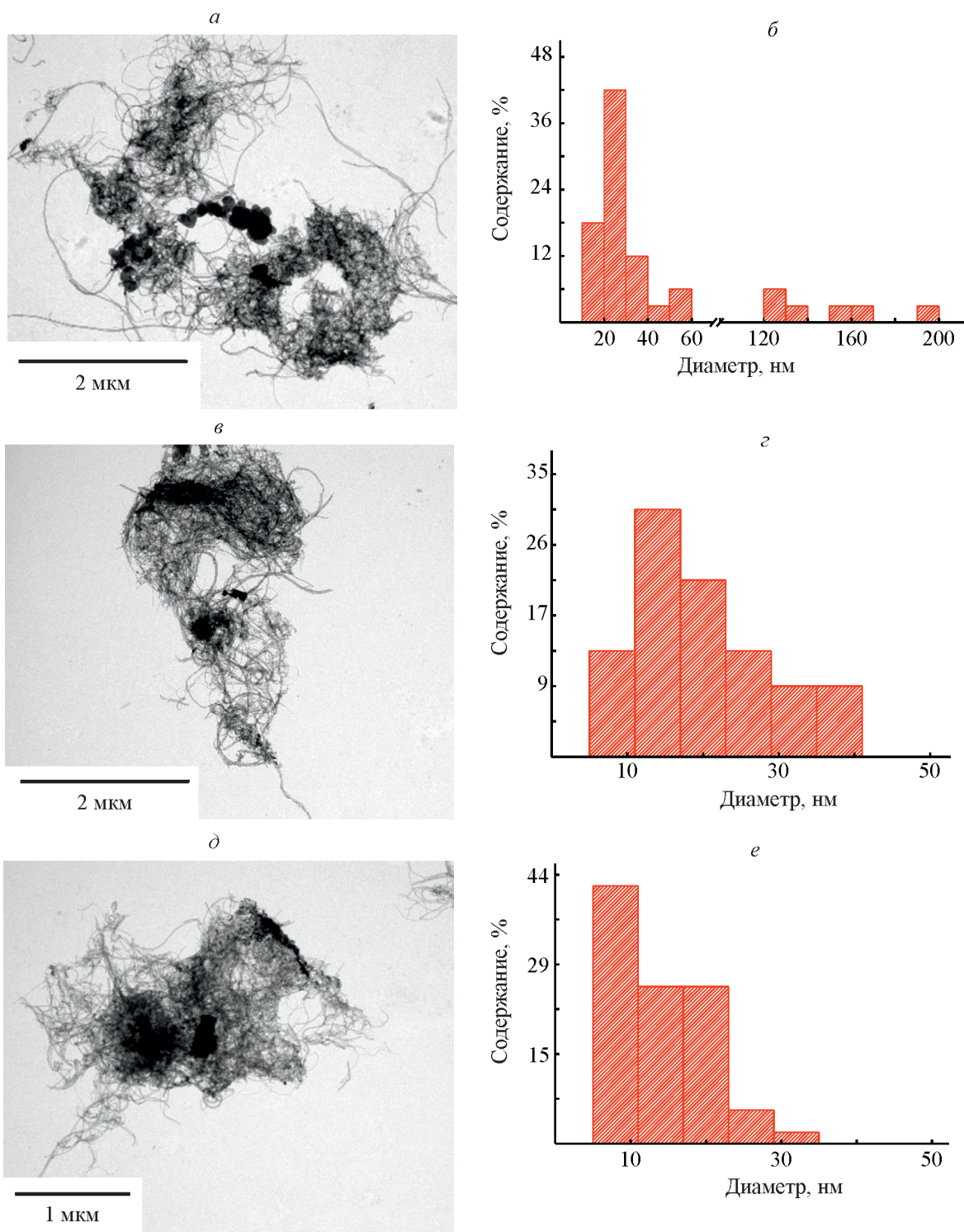


Рис. 6. Изображения Mo_2C /углеродные нанотрубки (*a*, *в*, *д*), полученные методом просвечивающей электронной микроскопии, и гистограммы распределения частиц Mo_2C по размерам (*б*, *г*, *е*) в случае использования: *a*, *б* — исходных углеродных нанотрубок; *в*, *г* — углеродных нанотрубок, обработанных HCl ; *д*, *е* — углеродных нанотрубок, окисленных смесью H_2SO_4 и HNO_3 .

Таблица 3

Содержание Mo_2C в составе образцов материала Mo_2C /углеродные нанотрубки и значения их удельной поверхности

Концентрация дисперсии, мас%	Исходные углеродные нанотрубки		Обработанные HCl углеродные нанотрубки		Окисленные смесью H_2SO_4 и HNO_3 углеродные нанотрубки	
	Mo_2C , мас%	удельная поверхность, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Mo_2C , мас%	удельная поверхность, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Mo_2C , мас%	удельная поверхность, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$
1.0	18.9	150	24.7	142	8.9	167
1.6	20.8	146	26.9	134	9.8	165
3.6	22.1	145	27.4	131	10	142

~27 мас%. Использование исходных углеродных нанотрубок дало возможность получить материал с содержанием Mo_2C только 19–22 мас%. Наименьшее же содержание Mo_2C (9–10 мас%) наблюдается в образцах на основе окисленных нанотрубок (табл. 3). Полученные результаты согласуются с результатами адсорбционных измерений.

Из данных табл. 3 видно, что значения удельной поверхности композиционных материалов несколько ниже по сравнению с удельной поверхностью исходных углеродных нанотрубок. Такая закономерность может быть связана с тем, что в объеме пористого углеродного материала формируется Mo_2C , удельная поверхность которого составляет $\sim 3 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ [11]. Это не может не привести к падению удельной поверхности при ее расчете на единицу массы композиционного материала (плотность карбида молибдена существенно выше плотности углеродных трубок). Другой причиной снижения удельной поверхности может быть частичная блокировка внутренней поверхности нанотрубок.

В объеме материала, приготовленного на основе исходных нанотрубок, встречаются частицы Mo_2C , размер которых намного превышает диаметр углеродных нанотрубок, а также присутствуют частицы Mo_2C , размер которых сопоставим с размером самих нанотрубок (рис. 6, а). В рассматриваемом образце присутствуют частицы Mo_2C двух типов: одиночные частицы размером $\sim 20 \text{ нм}$ и крупные агрегаты размером более 100 нм (рис. 6, б). Оценочная величина удельной поверхности Mo_2C составляет $33 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ при размере наночастиц 20 нм и плотности Mo_2C $9.2 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. * Полученное значение почти в 10 раз превышает величину удельной поверхности Mo_2C , полу-

чаемого таким же образом, но в отсутствие углеродных нанотрубок [10].

В материале на основе углеродных нанотрубок, обработанных HCl, наблюдаются области, в которых частицы Mo_2C распределены в объеме (рис. 6, в). Однако в отличие от образца, полученного на основе исходных углеродных нанотрубок, в этом случае присутствуют только наночастицы карбида молибдена, размер которых сопоставим с диаметром углеродных нанотрубок. Частицы располагаются на внешней поверхности нанотрубок и в межтрубном пространстве. Преобладающий диаметр наночастиц Mo_2C составляет $\sim 15 \text{ нм}$ (рис. 6, г).

В случае окисленных углеродных нанотрубок Mo_2C представлен преимущественно наночастицами, которые, вероятно, располагаются на внешней поверхности (рис. 6, д). В этом образце Mo_2C распределен довольно равномерно в объеме носителя, крупные агрегаты почти не встречаются. Размер наночастиц Mo_2C составляет $\sim 10 \text{ нм}$ (рис. 6, е).

Выводы

Композиционный материал Mo_2C /углеродные нанотрубки успешно синтезирован с использованием дисперсий молибденовых синей золь-гель методом. Предварительная функционализация нанотрубок с использованием различных неорганических кислот позволила частично гидрофилизировать поверхность углеродного материала для усиления адгезионного взаимодействия между наночастицами молибденовой сини и поверхностью нанотрубок. Функционализация углеродных нанотрубок влияет на их электроповерхностные свойства и удельную поверхность, что отражается и на свойствах финального композиционного материала в целом (содержание Mo_2C , удельная поверхность, размер наночастиц Mo_2C).

Установлено, что в исследованных условиях максимальное содержание Mo_2C (27 мас%) может быть

* Большой химический справочник / Под ред. А. И. Волкова, И. М. Жарского. Минск: Совр. школа, 2005. С. 170.

достигнуто в композиционном материале на основе углеродных нанотрубок, предварительно обработанных концентрированной HCl . При этом преобладающий размер наночастиц Mo_2C составляет порядка 15 нм.

Благодарности

Исследования свойств материалов (низкотемпературная адсорбция азота и инфракрасная спектроскопия) были проведены в Центре коллективного пользования Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 21-73-00303).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

М. А. Мячина, Н. Н. Гаврилова и В. В. Назаров участвовали в планировании работы и постановке экспериментов; М. А. Мячина синтезировала образцы $\text{Mo}_2\text{C}/\text{углеродные нанотрубки}$ и провела адсорбционные исследования; М. А. Мячина, Н. Н. Гаврилова и В. А. Дьяконов провели исследования методом низкотемпературной адсорбции азота, инфракрасной спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа; все авторы участвовали в подготовке, обсуждении и написании текста статьи.

Информация об авторах

Мячина Мария Андреевна, к.х.н., ассистент кафедры коллоидной химии РХТУ им. Д. И. Менделеева
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3445-5495>

Гаврилова Наталья Николаевна, д.х.н., доцент, профессор кафедры коллоидной химии РХТУ им. Д. И. Менделеева
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9733-7130>

Дьяконов Виктор Александрович, к.т.н., вед. инженер кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева
ORCID: <https://orcid.org/0009-0004-3277-2117>

Назаров Виктор Васильевич, д.х.н., проф., зав. кафедрой коллоидной химии РХТУ им. Д. И. Менделеева

ORCID: <https://orcid.org/000-0001-5347-0151>

Список литературы

- [1] Богдановская В. А., Радина М. В., Корчагин О. В., Казанский Л. П. Углеродные нанотрубки, модифицированные кислород- и азотсодержащими группами, — перспективные катализаторы электровосстановления кислорода // *Электрохимия*. 2020. Т. 56. № 10. С. 896–908. EDN: KUSCSW
<https://doi.org/10.31857/S0424857020100047>
[Bogdanovskaya V. A., Radina M. V., Korchagin O. V., Kapustina N. A., Kazanskii L. P. Carbon nanotubes modified with oxygen- and nitrogen-containing groups as a perspective catalyst for the oxygen electroreduction reaction // *Russ. J. Electrochem.* 2020. V. 56. N 10. P. 809–820.
<https://doi.org/10.1134/S1023193520100043>].
- [2] Ma R., Zhou Y., Chen Y., Li P., Liu Q., Wang J. Ultrafine molybdenum carbide nanoparticles composited with carbon as a highly active hydrogen-evolution electrocatalyst // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. V. 127. P. 14936–14940.
<https://doi.org/10.1002/ange.201506727>
- [3] Liu Y., Huang B., Hu X., Xie Z. Surfactant-assisted hydrothermal synthesis of nitrogen doped $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ composites as highly efficient electrocatalysts for hydrogen evolution reaction // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. P. 3702–3710.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.096>
- [4] Alaba P., Abbas A., Huang J., Wan Daud W. M. A. Molybdenum carbide nanoparticle: Understanding the surface properties and reaction mechanism for energy production towards a sustainable future // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2018. V. 91. P. 287–300.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.106>
- [5] Ouyang T., Ye Y., Wu C., Xiao K., Liu Z.-Q. Heterostructures composed of n-doped carbon nanotubes encapsulating cobalt and $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ nanoparticles as bifunctional electrodes for water splitting // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. V. 58. N 15. P. 4923–4928.
<https://doi.org/10.1002/anie.201814262>
- [6] Wang C., Sun L., Zhang F., Wang X., Sun Q., Cheng Y., Wang L. Formation of Mo–polydopamine hollow spheres and their conversions to MoO_2/C and $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ for efficient electrochemical energy storage and catalyst // *Small*. 2017. V. 13. N 32. P. 1–11.
<https://doi.org/10.1002/smll.201701246>
- [7] Song Y. J., Ren J. T., Yuan G., Yao Y., Liu X., Yuan Z.-Y. Facile synthesis of Mo_2C nanoparticles on N-doped carbon nanotubes with enhanced electrocatalytic

- activity for hydrogen evolution and oxygen reduction reactions // *J. Energy Chem.* 2019. V. 38. P. 68–77. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.01.002>
- [8] Long D. L., Burkholder E., Cronin L. Polyoxometalate clusters, nanostructures and materials: From self-assembly to designer materials and devices // *Chem. Soc. Rev.* 2007. V. 36. P. 105–121. <https://doi.org/10.1039/B502666K>
- [9] Zheng Z., Yuan Z., Li S., Li H., Chen J., Wang Y., Huang Q., Karahan H. E., Henkelman G., Liao X., Wei L., Chen Y. Big to small: Ultrafine Mo₂C particles derived from giant polyoxomolybdate clusters for hydrogen evolution reaction // *Small.* 2019. V. 15. P. 1–11. <https://doi.org/10.1002/sml.201900358>
- [10] Gavrilova N., Myachina M., Harlamova D., Nazarov V. Synthesis of molybdenum blue dispersions using ascorbic acid as reducing agent // *Colloids Interfaces.* 2020. V. 4. N 2. ID 24. <https://doi.org/10.3390/colloids4020024>
- [11] Gavrilova N., Dyakonov V., Myachina M., Nazarov V., Skudin V. Synthesis of Mo₂C by thermal decomposition of molybdenum blue nanoparticles // *Nanomaterials.* 2020. V. 10. N 10. ID 2053. <https://doi.org/10.3390/nano10102053>
- [12] Мячина М. А., Полякова Ю. А., Гаврилова Н. Н., Назаров В. В., Колесников В. А. Композиционный адсорбент ZrO₂–углеродные нанотрубки для очистки водных растворов от бора // *ЖПХ.* 2017. Т. 90. № 6. С. 740–745. EDN: ZGFUEJ [Myachina M. A., Polyakova Y. A., Gavrilova N. N., Nazarov V. V., Kolesnikov V. A. ZrO₂–carbon nanotubes composite sorbent for treatment of aqueous solutions for removing boron // *Russ. J. Appl. Chem.* 2017. V. 90. N 6. P. 895–900. <https://doi.org/10.1134/S107042721706009X>].
- [13] Шулицкий Б. Г., Табулина Л. В., Русальская Т. Г., Шаман Ю. П., Комиссаров И., Кароза А. Г. Влияние многостадийных химических обработок углеродных нанотрубок на их чистоту и состояние стенок // *ЖФХ.* 2012. Т. 86. № 10. С. 1699–17005. EDN: PBLWVJ [Shulitskii B. G., Tabulina L. B., Rusal'Skaya T. G., Shaman Y. P., Komissarov I., Karoza A. G. Effect of the multistage chemical treatment of carbon nanotubes on their purity and quality of walls // *Russ. J. Phys. Chem.* 2012. V. 86. N 10. P. 1595–1601. <https://doi.org/10.1134/S0036024412100238>].