

УДК 546.77:546.05

## СИНТЕЗ $\text{Mo}_2\text{C}$ МЕТОДОМ ТЕМПЕРАТУРНО-ПРОГРАММИРУЕМОГО КАРБИДИРОВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КСЕРОГЕЛЕЙ МОЛИБДЕНОВЫХ СИНЕЙ

© 2022 г. Н. Н. Гаврилова<sup>1</sup>\*, М. Д. Баженова<sup>1</sup>, М. А. Мячина<sup>1</sup>, В. В. Назаров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

\*e-mail: gavrilova.n.n@muctr.ru

Поступила в редакцию 30.12.2021 г.

После доработки 05.02.2022 г.

Принята к публикации 07.02.2022 г.

Впервые успешно проведен синтез  $\text{Mo}_2\text{C}$  методом температурно-программируемого карбидирования с использованием наночастиц молибденовых синей в качестве прекурсора. Установлены условия образования карбида молибдена. Показано влияние условий активации на характеристики карбидов: фазовый состав, морфологию и удельную поверхность. Установлено, что в зависимости от условий проведения активации (с предварительной термообработкой на воздухе и без) возможно образование как  $\beta$ - $\text{Mo}_2\text{C}$ , так и  $\alpha$ - $\text{Mo}_2\text{C}$ .

**Ключевые слова:** карбид молибдена, молибденовые сини, температурно-программируемое карбидирование

**DOI:** 10.31857/S0002337X22050037

### ВВЕДЕНИЕ

Карбиды переходных металлов известны как материалы, имеющие уникальные свойства, такие как высокие твердость и температура плавления, электро- и теплопроводность, коррозионная устойчивость. Эти соединения давно и успешно используются для изготовления режущих инструментов и износостойких деталей [1].

Известно также, что карбиды переходных металлов обладают высокой каталитической активностью. В частности, карбиды молибдена проявляют каталитическую активность в риформинге углеводородов [2–7], селективном окислении [8], реакции водяного газа [9–12], обессеривании [13], ароматизации [14], изомеризации [15] и селективном восстановлении  $\text{CO}_2$  [16].

Немаловажным достоинством карбидов молибдена является их устойчивость к закоксуыванию и действию многих каталитических ядов [17, 18]. Уникальные физико-химические свойства карбидов молибдена, а также их меньшая стоимость, механическая прочность, более высокая электропроводность позволяют рассматривать данные соединения как альтернативу катализаторам на основе металлов платиновой группы.

Среди известных способов синтеза карбидов молибдена наибольшее распространение получил

способ температурно-программируемого карбидирования (ТПК), который основан на реакциях газ-твердое (ТПК), который основан на реакциях газ-твердое вещество. В качестве источников молибдена как правило используется  $\text{MoO}_3$  [19–21], а в качестве источника углерода – смесь углеводородных газов ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ) с  $\text{H}_2$  или ароматические соединения [22–24]. В качестве исходных реагентов также могут быть использованы соли молибдена – гептамолибдат аммония или молибдаты натрия и калия, которые переводятся в соответствующие триоксиды путем термообработки на воздухе, а затем происходит их карбидизация с использованием описанных выше газовых смесей [18, 25].

В работах, посвященных синтезу карбидов молибдена методом ТПК, приводятся различные условия проведения процесса: скорость изменения температуры, конечная температура процесса, источник углерода и соотношение  $\text{H}_2/\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ . Однако необходимо отметить, что изменение этих параметров влияет в основном на удельную поверхность, морфологию, размер частиц образующегося карбида, а также на величину каталитической активности [26]. Одним из ограничений метода ТПК является то, что в большинстве случаев удается синтезировать  $\beta$ - $\text{Mo}_2\text{C}$  с гексагональной кристаллической решеткой, при этом в каталити-

ческой химии востребованными являются и другие модификации [27].

В работах, посвященных ТПК, недостаточно внимания уделяется выбору источника молибдена, т.е. использованию других кислородсодержащих соединений молибдена.

В данной работе предложено в качестве исходных реагентов карбида молибдена использовать молибденовые сини – устойчивые дисперсии наноразмерных кластеров (полиоксометаллатного типа). Интерес к данным соединениям с точки зрения катализа обусловлен рядом особенностей. Во-первых, дисперсная фаза представлена наноразмерными частицами (кластерами) одинаковых формы и размера, т.е. система является монодисперсной [28, 29]. В настоящей работе использовались дисперсии, содержащие торообразные кластеры семейства  $Mo_{154}$ , диаметр которых составляет 3.5 нм [30]. Во-вторых, отличительной особенностью молибденовых синей является присутствие молибдена в кластерных соединениях в переходной степени окисления (от 5+ до 6+), что может положительно сказаться на протекании температурно-программируемой реакции карбидирования.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез молибденовых синей.** Дисперсии молибденовых синей были получены восстановлением гептамолибдата аммония в кислой среде в присутствии глюкозы [30]. К раствору гептамолибдата аммония (0.07 М) добавляли требуемое количество восстановителя (мольное соотношение  $[C_6H_{12}O_6]/[Mo]$  составляло 7/1) при интенсивном перемешивании, затем добавляли раствор соляной кислоты до значения pH 2.0.

**Синтез карбида молибдена.** Для получения карбида молибдена молибденовые сини высушивали на воздухе при комнатной температуре до ксерогелей, затем подвергали термообработке в различных условиях.

*Первый вариант синтеза* заключался в получении  $MoO_3$  из молибденовых синей путем термообработки на воздухе с последующим ТПК. Конечная температура нагревания на воздухе (в окислительной среде) составляла 600°C. ТПК осуществляли в реакторе проточного типа метан-водородной смесью  $CH_4/H_2 = 60/40$  при расходе 100 мл/мин.

*Второй вариант синтеза* заключался в ТПК ксерогелей, полученных сушкой молибденовых синей при 25°C без какой-либо дополнительной термообработки. ТПК осуществляли в аналогичных условиях: реакция проводилась в реакторе

проточного типа с использованием метан-водородной смеси состава  $CH_4/H_2 = 60/40$  при расходе 100 мл/мин.

*Третий вариант синтеза* состоял в термообработке ксерогелей молибденовых синей в инертной атмосфере ( $N_2$ , “ос. ч.”). Термообработка осуществлялась в реакторе проточного типа при температуре 900°C, скорость подъема температуры составляла 5°C/мин.

Анализ газов осуществлялся с помощью газового хроматографа “КристалЛюкс-4000М”, снабженного двумя детекторами по теплопроводности и двумя хроматографическими колонками. Для обработки хроматограмм использовалась программа NetCrom 2.1.

**Методы исследования.** Термический анализ (ТА) ксерогелей молибденовых синей проводили в открытых корундовых тиглях на дериватографе Q-1500D MOM в атмосфере воздуха и на анализаторе SDT Q600 Thermal Analyzer (TA Instruments, USA) в атмосфере азота в режиме линейного подъема температуры со скоростью 5°C/мин.

Фазовый состав образцов определяли на дифрактометре Rigaku D/MAX 2500 (Япония) с  $CuK_{\alpha}$ -излучением. Идентификацию фаз проводили в соответствии с данными картотеки JCPDC.

Морфологию образцов изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии. Исследования проводили на микроскопе Mira Tescan (Чехия) при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Удельную поверхность образцов определяли методом БЭТ с помощью автоматического анализатора Gemini VII 2390t Micromeritics (США) на оборудовании ЦКП им. Д.И. Менделеева.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**В первом способе синтеза** перед проведением ТПК молибденовые сини подвергались обжигу на воздухе. Для выбора конечной температуры обжига использовались данные ТА и РФА.

В процессе термообработки ксерогелей (рис. 1а) происходит ступенчатая потеря массы образца. Первый участок (до 100°C) соответствует потере воды, а также разрушению структуры молибден-оксидных кластеров, температура деструкции которых составляет 80°C [31]. Второй участок наблюдается в интервале температур 350–600°C и соответствует двум процессам: термическому разложению глюкозы (восстановитель в синтезе молибденовых синей) с ярко выраженным экзоэффектом и окислению кислородсодержащих кластеров молибдена до  $MoO_3$ . При температуре выше 800°C наблюдается еще один участок со зна-

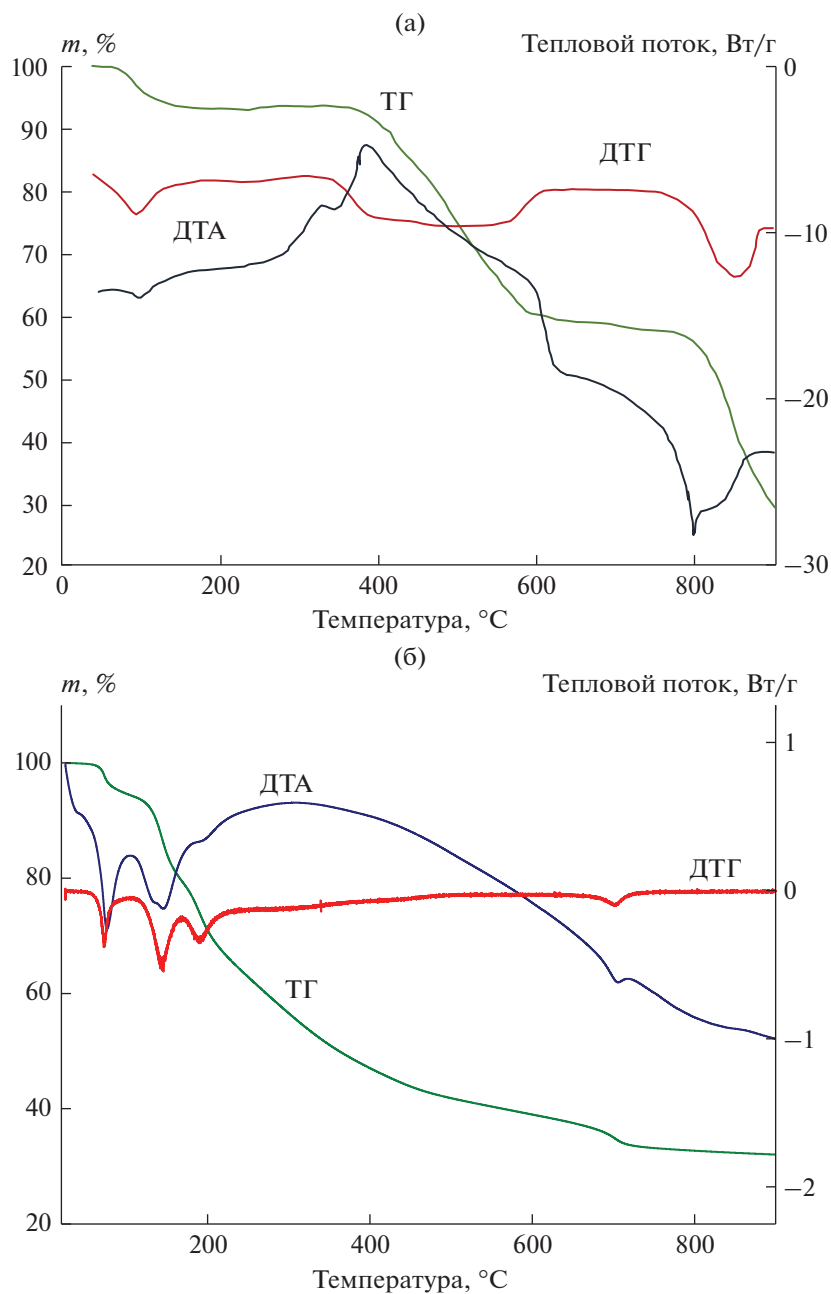
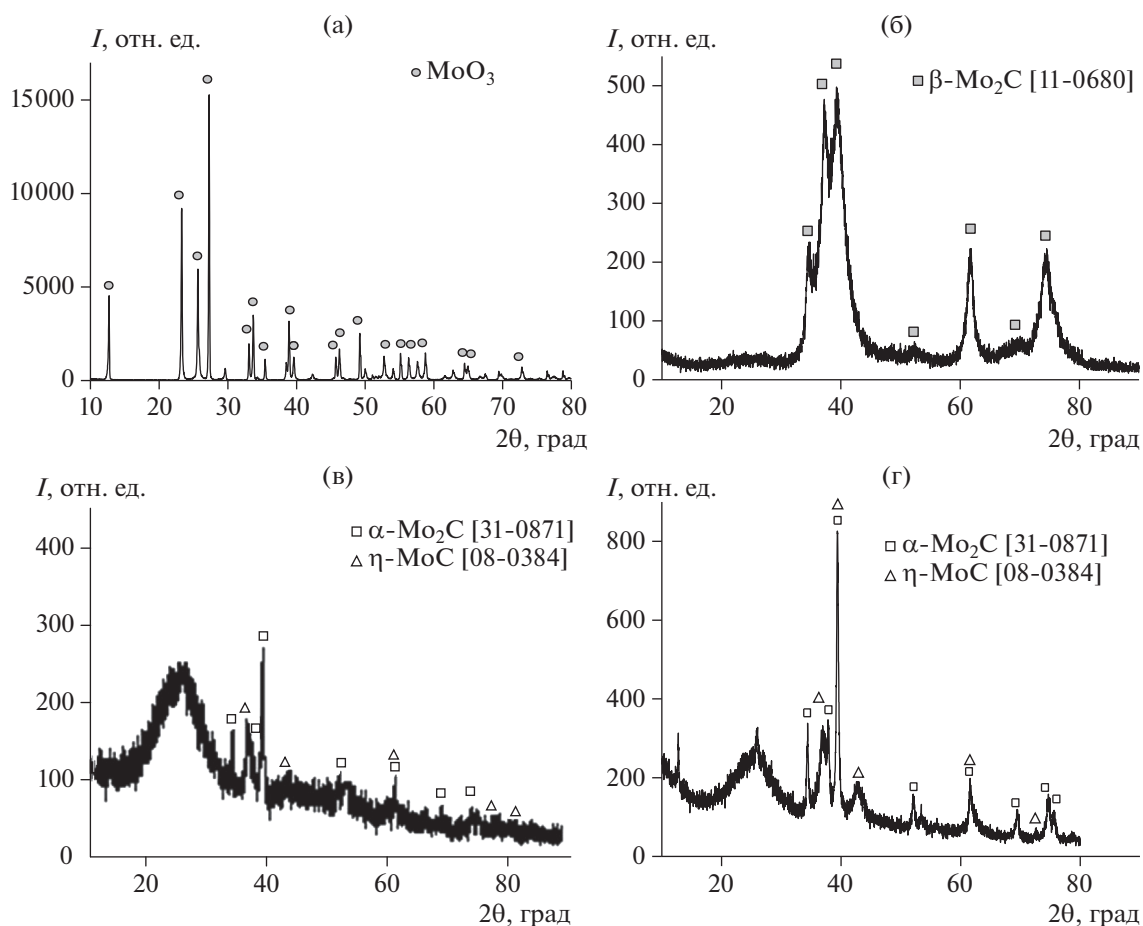


Рис. 1. Результаты ТА ксерогелей молибденовых синей на воздухе (а), в N<sub>2</sub> (б).

чительной потерей массы образца, которая обусловлена возгонкой MoO<sub>3</sub>. Таким образом, в дальнейшем при получении триоксида молибдена температура обжига ксерогелей составляла 500°C. Образец триоксида молибдена, полученный в этих условиях, представляет собой MoO<sub>3</sub> орторомбической модификации (см. рис. 2а) с удельной поверхностью 0.3 м<sup>2</sup>/г.

Далее полученный MoO<sub>3</sub> подвергался ТПК с использованием газовой смеси CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> состава

60/40, выбор состава смеси был осуществлен на основании анализа данных [32, 33]. На рис. 3а показано изменение состава газовой смеси при взаимодействии с MoO<sub>3</sub>. Как видно из представленных данных, при температуре 625°C происходит уменьшение концентрации H<sub>2</sub>, что свидетельствует о процессе восстановления MoO<sub>3</sub> до MoO<sub>2</sub> [34]. При повышении температуры до 680°C наблюдаются уменьшение концентрации CH<sub>4</sub>, увеличение содержания H<sub>2</sub> и появление в продуктах



**Рис. 2.** Дифрактограммы триоксида молибдена (а); полученного его карбидированием карбида молибдена (способ 1) (б); карбидов молибдена, полученных карбидированием ксерогелей молибденовых синей (способ 2) (в) и их обжигом в инертной среде (способ 3) (г).

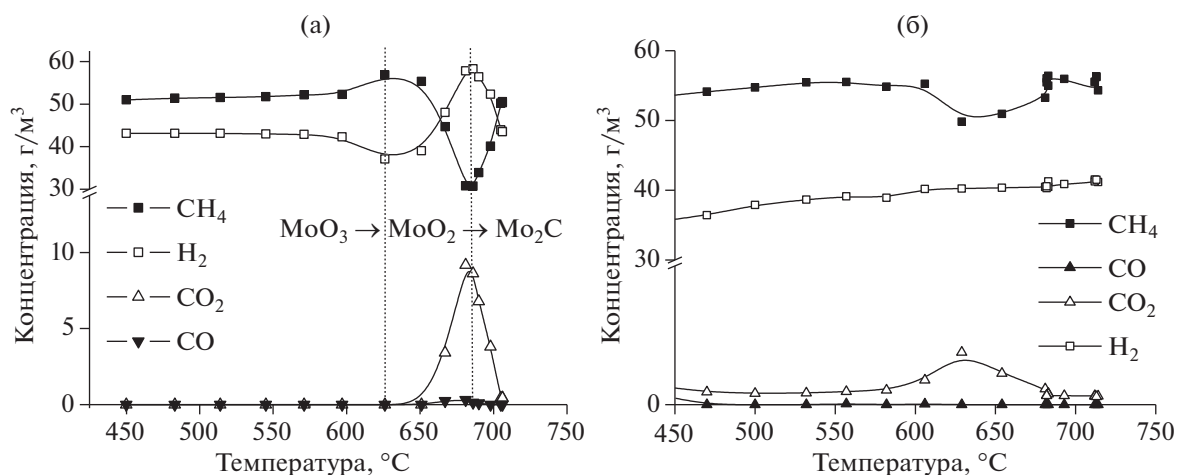
реакции  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ . Такие изменения свидетельствуют об образовании из  $\text{MoO}_3$  карбида молибдена. Полученные зависимости хорошо согласуются с данными по ТПК  $\text{MoO}_3$  [31]. Согласно данным РФА (см. рис. 2б), продуктом реакции является  $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$  с гексагональной кристаллической решеткой [11-0680]. Удельная поверхность карбида молибдена, синтезированного данным способом, составила  $1.5 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Согласно второму способу синтеза, ксерогели молибденовых синей подвергались ТПК без предварительной термообработки на воздухе. Изменение концентрации компонентов газовой смеси приведено на рис. 3б. Как видно из представленных данных, значительные изменения концентрации  $\text{CH}_4$  с одновременным появлением в смеси  $\text{CO}_2$  наблюдаются при температуре  $625^\circ\text{C}$ , что свидетельствует о протекании процесса карбидирования. Участок, соответствующий восстановлению

$\text{MoO}_3$  до  $\text{MoO}_2$ , в данном случае не наблюдается, поскольку частицы молибденовых синей уже представлены полиоксометаллатными соединениями молибдена с переменной степенью окисления, реакционная способность которых может сильно отличаться от таковой для триоксида молибдена.

На дифрактограмме образца ксерогеля молибденовой сини после воздействия карбидирующей смеси ( $t = 680^\circ\text{C}$ ) наблюдаются широкие рефлексы аморфного углерода, рефлексы  $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$  с орторомбической кристаллической решеткой [31-0871] и  $\eta\text{-MoC}$  [08-0384] (см. рис. 2в). Удельная поверхность образца составила  $28 \text{ м}^2/\text{г}$ , что в основном обусловлено наличием мезопор.

**Синтез карбида молибдена термическим разложением ксерогелей молибденовых синей в инертной среде** описан в предыдущих исследованиях [35], а в настоящей работе использован для сравнения. Его суть заключается в термообработке ксерогеле-



**Рис. 3.** Изменение мольных потоков веществ, входящих в карбидирующую смесь, при активации порошкообразного MoO<sub>3</sub> (а), ксерогелей молибденовых синей (б).

лей молибденовой сини в инертной атмосфере, в результате чего происходит деструкция молибденосодержащих кластеров, глюкозы, продуктов ее окисления с последующим образованием карбидов молибдена. Состав молибденовых синей и условия их получения были аналогичны [35].

На рис. 1б приведены данные термического разложения ксерогелей молибденовых синей в инертной среде. Как видно из представленных данных, потеря массы образца происходит в несколько этапов. Первые этапы потери массы наблюдаются при температурах 100 и 180°C, они связаны с удалением свободной и связанной воды. При этом на кривой ДТА регистрируется несколько эндотермических эффектов. При температуре выше 250°C начинается разложение органических веществ (глюкозы и продукта ее окисления глюконовой кислоты), а также хлорида аммония. В этой области наблюдается размытый экзотермический эффект с максимумом при ~350°C.

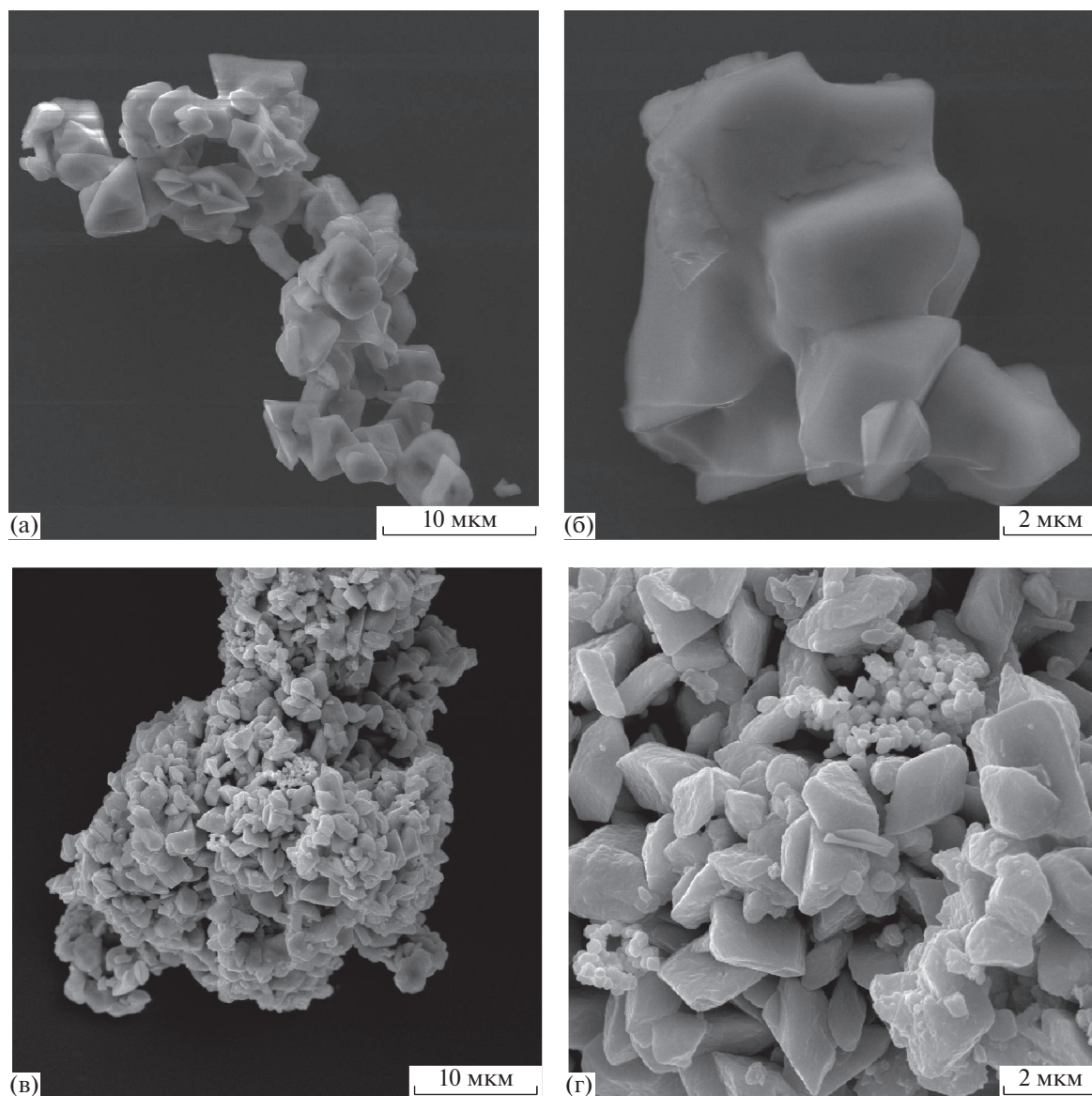
Последний этап изменения массы начинается при 680–700°C и может свидетельствовать об образовании карбида из углерода и оксидов молибдена, что сопровождается небольшим эндотермическим эффектом.

Согласно данным РФА, заметные рефлексы, характерные для карбидов молибдена, начинают появляться при температуре выше 850°C. На рис. 2г приведена дифрактограмма образца, полученного при 900°C. Фазовый состав представлен аморфным углеродом, α-Mo<sub>2</sub>C [31-0871] и η-MoC [08-0384].

Удельная поверхность карбида молибдена, полученного данным способом, составила 175 м<sup>2</sup>/г, что, как показали расчеты (*t*-метод), является суммарной величиной поверхности микропор углерода и поверхности мезопор карбида молибдена. В табл. 1 приведены некоторые характеристики полученных материалов.

**Таблица 1.** Некоторые свойства Mo<sub>2</sub>C, синтезированного различными способами

Способ синтеза	1	2	3
Фазовый состав	β-Mo <sub>2</sub> C	α-Mo <sub>2</sub> C, η-MoC, C	α-Mo <sub>2</sub> C, η-MoC, C
S <sub>уд</sub> (БЭТ), м <sup>2</sup> /г	1.5	28.0	175.0
S <sub>уд микро</sub> ( <i>t</i> -метод), м <sup>2</sup> /г	—	—	111.0
ΣV <sub>пор</sub> , см <sup>3</sup> /г	0.01	0.04	0.08
V <sub>мезопор</sub> , см <sup>3</sup> /г	—	0.03	0.01
V <sub>микропор</sub> , см <sup>3</sup> /г	—	—	0.05

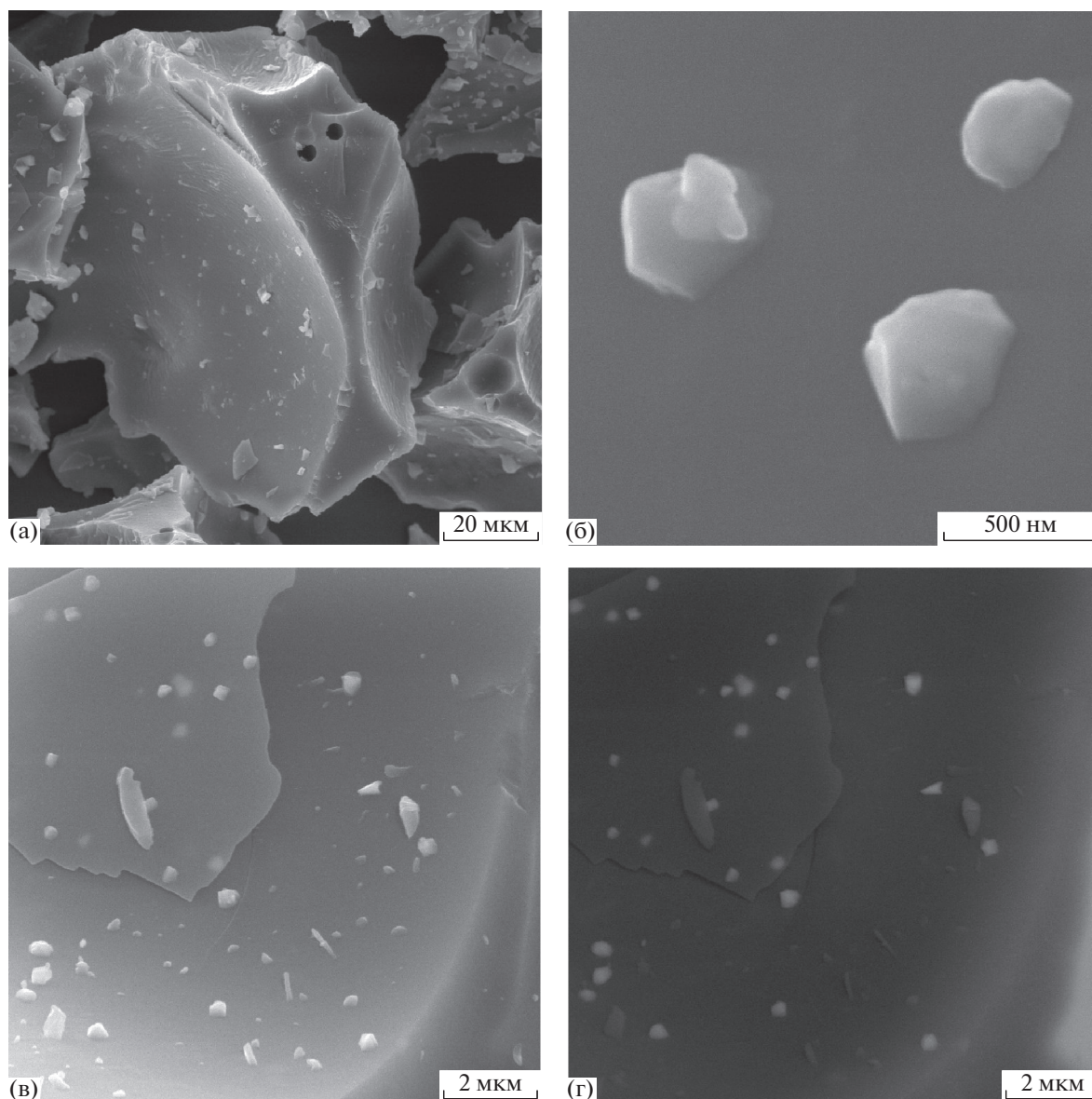


**Рис. 4.** Микрофотографии частиц порошков  $\text{Mo}_2\text{C}$ , синтезированных способом 1 (ТПК порошкообразного  $\text{MoO}_3$ ) (а, б), 2 (ТПК ксерогелей молибденовых синей) (в, г).

Интересно отметить, что морфология образцов карбида молибдена, полученных методом ТПК, независимо от источника молибдена, является схожей (см. рис. 4). Карбиды молибдена представлены агрегатами из первичных частиц угловатой формы, а их размер составляет порядка 2–5 мкм.

Микрофотографии частиц порошка, полученного термообработкой молибденовых синей в инертной среде при температуре  $900^\circ\text{C}$ , приведены на рис. 5. На снимках видны частицы двух типов. В образце присутствуют агрегаты из частиц

карбида молибдена, а также частицы неправильной формы с четкими гранями, расположенные в матрице другого материала. На рис. 5в и 5г представлены фотографии одного и того же участка поверхности образца, сделанные в обычном режиме съемки (рис. 5в) и в режиме фазового контраста (рис. 5г). Из представленных данных видно, что образец состоит из двух фаз: светлые области – частицы  $\text{Mo}_2\text{C}$ , темная область – аморфный углерод. Таким образом, частицы катализатора оказываются распределенными в углеродной матрице.



**Рис. 5.** Микрофотографии частиц порошка  $\text{Mo}_2\text{C}$ , полученного термическим разложением ксерогелей молибденовых синей, при различном увеличении; снимок (г) получен в режиме фазового контраста.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В традиционном варианте ТПК карбид молибдена  $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$  получают воздействием газовой смеси ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}/\text{H}_2$ ) на  $\text{MoO}_3$  [17, 31, 32]. В данной работе в качестве источника молибдена впервые использованы ксерогели молибденовых синей. Установлено, что в зависимости от условий проведения карбидирования (с предварительной термообработкой на воздухе и без) возможно образование как  $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ , так и  $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ .

Разница в фазовом составе образцов, получаемых методом ТПК, может быть объяснена различием механизма образования  $\text{Mo}_2\text{C}$ . При воздей-

ствии газовой смеси  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  на  $\text{MoO}_3$  вначале происходит образование  $\text{MoO}_2$  за счет восстановления  $\text{MoO}_3$ , за этим следует замещение атомов кислорода атомами углерода (процесс карбидирования) при взаимодействии с  $\text{CH}_4$ , т.е. процесс протекает не по топотактическому механизму [36]. В результате этой реакции в подавляющем большинстве случаев образуется  $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ , о чем свидетельствуют данные многочисленных исследований в этой области [6, 22, 24, 26, 31, 32].

При карбидировании ксерогелей молибденовых синей без предварительного обжига на воздухе происходит формирование мезопористого

материала, представленного  $\alpha$ - $\text{Mo}_2\text{C}$  и нестехиометрическим карбидом  $\eta$ - $\text{MoC}$ . Это возможно при протекании реакции карбидирования по топотактическому механизму с образованием в качестве промежуточного продукта  $\text{MoO}_x\text{C}_y$ . Возможность реализации данного механизма обеспечивается сложным составом молибденовых синей как дисперсных систем, в дисперсионной среде которых присутствуют частицы нестехиометрических кислородсодержащих соединений молибдена, а также глюкоза и продукты ее окисления.

При использовании термического разложения ксерогелей молибденовых синей происходит также образование  $\alpha$ - $\text{Mo}_2\text{C}$  и нестехиометрического карбида  $\eta$ - $\text{MoC}$ . Такой подход позволяет получить карбиды молибдена, частицы которых фактически распределены в углеродной матрице. И как следствие этот материал имеет бидисперсную пористую структуру: микропористую структуру углерода и мезопористую структуру карбидов молибдена.

Таким образом, на основе ксерогелей молибденовых синей, синтезированных с использованием органического восстановителя (глюкозы), могут быть получены карбиды молибдена, имеющие различные характеристики: фазовый состав, морфологию и пористую структуру, которые могут быть востребованы в качестве катализаторов различных реакций.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта 032-2020.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Toth L.E.* Transition Metal Carbides and Nitrides N. Y.: Academic Press, 1971. P. 279.
2. *Tominaga H., Nagai M.* Theoretical Study of Methane Reforming on Molybdenum Carbide // *Appl. Catal., A*. 2007. V. 328. P. 35–42.
3. *Christofolletti T., Assaf J., Assaf E.* Methane Steam Reforming on Supported and Unsupported Molybdenum Carbides // *Chem. Eng. J.* 2005. V. 106. P. 97–103.
4. *La Mont D.C., Thomson W.J.* Dry Reforming Kinetics over a Bulk Molybdenum Carbide Catalyst // *Chem. Eng. Sci.* 2005. V. 60. P. 3553–3559.
5. *Marin Flores O.G., Ha S.* Study of the Performance of  $\text{Mo}_2\text{C}$  for Iso-octane Steam Reforming // *Catal. Today*. 2008. V. 136. № 3–4. P. 235–242.
6. *York A.P.E., Clarige J.B., Marquez-Alvarez C., Brungs A.J., Tsang S.C., Green M.L.H.* Synthesis of Early Transition Metal Carbides and Their Application for the Reforming of Methane to Synthesis Gas // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1997. V. 110. P. 711–720.
7. *Clarige J.B., York A.P.E., Brungs A.J., Marquez-Alvarez C., Sloan J., Tsang S.C., Green M.L.H.* New Catalysts for Conversion of Methane to Synthesis Gas: Molybdenum and Tungsten Carbide // *J. Catal.* 1998. V. 180. № 1. P. 85–100.
8. *Solymsi F., Németh R., Oszkó A.* The Oxidative Dehydrogenation of Propane with  $\text{CO}_2$  over Supported  $\text{Mo}_2\text{C}$  Catalyst // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2001. V. 136. P. 339–344.
9. *Patt J., Moon D.J., Phillips C., Thompson L.* Molybdenum Carbide Catalysts for Water-Gas Shift // *Catal. Lett.* 2000. V. 65. P. 193–195.
10. *Liu P., Rodriguez J.A.* Water-gas-shift Reaction on Molybdenum Carbide Surfaces: Essential Role of the Oxy-carbide // *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. P. 19418–19425.
11. *Tominaga H., Nagai M.* Density Functional Theory of Water-gas Shift Reaction on Molybdenum Carbide // *J. Phys. Chem. B*. 2005. V. 109. P. 20415–20423.
12. *Moon D.J., Rue J.W.* Molybdenum Carbide Water-gas Shift Catalyst for Fuel Cell- Powered Vehicles Application // *Catal. Lett.* 2004. V. 92. № 1. P. 17–24.
13. *Rodriguez J.A., Liu P., Takahashi Y., Nakamura K., Viñes F., Illas F.* Desulfurization Reactions on Surfaces of Metal Carbides: Photoemission and Density-Functional Studies // *Top. Catal.* 2010. V. 53. P. 393–402.
14. *Széchenyi A., Solymsi F.* n-Octane Aromatization on  $\text{Mo}_2\text{C}$ -Containing Catalysts // *Appl. Catal., A*. 2006. V. 306. № 1. P. 149–158.
15. *Han J., Duan J., Chen P., Lou H., Zheng X., Hong H.* Nanostructured Molybdenum Carbides Supported on Carbon Nanotubes as Efficient Catalysts for One-Step Hydrodeoxygenation and Isomerization of Vegetable Oils // *Green Chem.* 2011. V. 13. P. 2561–2568.
16. *Porosoff M.D., Kattel S., Li W., Liu P., Chen J.G.* Identifying Trends and Descriptors for Selective  $\text{CO}_2$  Conversion to CO over Transition Metal Carbides // *Chem. Commun.* 2015. V. 51. P. 6988–6991.
17. *Izhar S., Yoshida M., Nagai M.* Characterization of Cobalt-Tungsten and Molybdenum-Tungsten Carbides an Anode Catalyst for PEFC // *Electrochem. Acta*. 2009. V. 54. P. 1255–1262.
18. *Darujati A.D.S., Thompson W.J.* Kinetic study of a ceria-promoted  $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Catalyst in Dry-Methane Reforming // *Chem. Eng. Sci.* 2006. V. 61. P. 4309–4315.
19. *Vitale G., Frauwallner M., Hernandez E., Scott C., Pereira-Almao P.* Low Temperature Synthesis of Cubic Molybdenum Carbide Catalysts via Pressure Induced Crystallographic Orientation of  $\text{MoO}_3$  Precursor // *Appl. Catal., A*: 2011. V. 400. P. 221–229.
20. *Zhu Q., Chen Q., Yang X., Ke D.* A New Method for the Synthesis of Molybdenum Carbide // *Mater. Lett.* 2007. V. 61. P. 5173–5174.
21. *Скудин В.В.* Получение композиционных мембран со слоем материала массивного и нанесенного катализатора // *Мембраны и мембранные технологии*. 2012. Т. 2. № 4. С. 303–317.
22. *Xiao T.C., York A.P., Williams V.C., Al-Megren H., Hanif A., Zhou X.Y., Green M.L.H.* Preparation of Molybdenum Carbides Using Butane and Their Catalytic Performance // *Chem. Mater.* 2000. V. 12. P. 3896–3905.



23. Zhang A., Zhu A., Chen B., Zhang S., Au C., Shi C. In-Situ Synthesis of Nickel Modified Molybdenum Carbide Catalyst for Dry Reforming of Methane // Catal. Commun. 2011. V. 12. P. 803–807.
24. Zhang S., Shi C., Chen B., Zhang Y., Zhu Y., Qiu J., Au C. Catalytic Role of  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C in DRM Catalysts that Contain Ni and Mo // Catal. Today. 2015. V. 158. P. 254–258.
25. Darujati A.R.S., LaMont D.C., Thompson W.J. Oxidation Stability of Mo<sub>2</sub>C Catalysts under Fuel Reforming Conditions // Appl. Catal., A. 2003. V. 253. P. 397–407.
26. Mehdad A. Mixed Metal Carbides: Understanding the Synthesis, Surface Properties and Catalytic Activities: A Dissertation Submitted to the Graduate Faculty in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy. University of Oklahoma. 2015. P. 180.
27. Семин Г.Л., Дубровский А.Р., Снытников П.В., Кузнецов С.А., Собянин В.А. Применение катализаторов на основе карбидов молибдена и вольфрама в реакции конверсии оксида углерода с водяным паром // Катализ в промышленности. 2011. № 5. С. 44–53.
28. Müller A., Roy S. En Route from the Mystery of Molybdenum Blue via Related Manipulatable Building Blocks to Aspects of Materials Science // Coord. Chem. Rev. 2003. V. 245. P. 153–166.
29. Liu T., Diemann E., Muller A. Hydrophilic Inorganic Macro-ions in Solution: Unprecedented Self-Assembly Emerging from Historical “Blue waters” // J. Chem. Educ. 2007. V. 84. № 3. P. 526–532.
30. Баженова М.Д., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. Некоторые коллоидно-химические свойства молибденовых синей, синтезированных с использованием глюкозы в качестве восстановителя // Коллоид. журн. 2015. Т. 77. № 1. С. 3–8.
31. Остроушко А.А., Тонкушина М.О. Деструкция нанокластерных полиоксометаллатов на основе молибдена в водных растворах // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 3. С. 440–443.
32. Lee J.S., Oyama S.T., Boudart M. Molybdenum Carbide Catalysts: I. Synthesis of Unsupported Powders // J. Catal. 1987. V. 106. № 1. P. 125–133.
33. Volpe L., Boudart M. Compounds of Molybdenum and Tungsten with High Specific Surface Area: II. Carbides // J. Solid State Chem. 1985. V. 59. № 3. P. 348–356.
34. Hanif A., Xiao T., York A.P.E., Sloan J., Green M.L.H. Study on the Structure and Formation Mechanism of Molybdenum Carbides // Chem. Mater. 2002. V. 14. P. 1009–1015.
35. Gavrilova N., Myachina M., Nazarov V., Skudin V. Simple Synthesis of Molybdenum Carbides from Molybdenum Blue Nanoparticles // Nanomaterials. 2021. V. 11. P. 873.
36. Ma Y., Guan G., Hao X., Cao J., Abudula A. Molybdenum Carbide as Alternative Catalyst for Hydrogen Production — A Review // Renew. Sustain. Energy Rev. 2017. V. 75. P. 1101–1129.