

УДК 546.26'77-047.84-022.532

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-2-4-12

Состав и структура нанокристаллических частиц «ядро–оболочка» на основе титан-молибденовых карбидов, полученных в условиях плазмохимического синтеза

© 2022 г. Ю.А. Авдеева, И.В. Лужкова, А.Н. Ермаков

Институт химии твердого тела (ИХТТ) УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

Статья поступила в редакцию 11.11.21 г., доработана 28.02.22 г., подписана в печать 05.03.22 г.

Аннотация: Приведены сведения о составе и структуре нанокристаллических частиц, сформированных в процессе плазмохимического синтеза механических смесей, содержащих в своем составе TiC, Mo и Co, по схеме плазменной переконденсации. В качестве плазмообразующего газа и газа-охлаждителя использовался азот. Основной целью работы являлось изучение структурных особенностей и локализаций в нанокристаллических структурах TiC–Mo и TiC–Mo–Co карбида $\text{Mo}_{0,42}\text{C}_{0,58}$. В результате исследований методами рентгенографии и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения было установлено, что карбид молибдена $\text{Mo}_{0,42}\text{C}_{0,58}$ орторомбической модификации присутствует во всех фракциях переконденсированных механических смесей TiC–Mo и TiC–Mo–Co. С использованием электронной микроскопии на примере нанокристаллических фракций TiC–Mo и однократно переконденсированной смеси TiC–Mo–Co из тканевого фильтра рукавного типа проиллюстрировано наличие структур «ядро–оболочка», в которых тугоплавкие ядра представлены титан-молибденовыми карбидами $\text{Ti}_{1-n}\text{Mo}_n\text{C}_x$, а в состав высококонтрастных металлических оболочек входят Mo, $\text{Mo}_{0,42}\text{C}_{0,58}$ и Co. Там же на электронно-микроскопических изображениях показана локализация орторомбического $\text{Mo}_{0,42}\text{C}_{0,58}$. Согласно полученным результатам можно заключить, что формирование структур «ядро–оболочка» происходит в процессе экстремального воздействия в виде плазмохимического синтеза механических смесей TiC–Mo и TiC–Mo–Co в низкотемпературной азотной плазме. При этом следует добавить, что кристаллизация нанокристаллических композиций со структурой «ядро–оболочка» осуществляется в тангенциальном потоке азота со скоростью охлаждения 10^5 °C/с с последующей сепарацией продуктов на ультра- и нанодисперсные фракции в циклоне вихревого типа и тканевом фильтре рукавного типа.

Ключевые слова: карбид молибдена, плазменная переконденсация, низкотемпературная плазма, рентгенофазовый анализ, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМ ВР).

Авдеева Ю.А. – науч. сотрудник лаборатории структурного и фазового анализа (СиФА), ИХТТ УрО РАН (620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91). E-mail: y-avdeeva@list.ru.

Лужкова И.В. – науч. сотрудник лаборатории СиФА, ИХТТ УрО РАН. E-mail: key703@yandex.ru.

Ермаков А.Н. – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории СиФА, ИХТТ УрО РАН. E-mail: ermakovihim@yandex.ru.

Для цитирования: Авдеева Ю.А., Лужкова И.В., Ермаков А.Н. Состав и структура нанокристаллических частиц «ядро–оболочка» на основе титан-молибденовых карбидов, полученных в условиях плазмохимического синтеза. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2022. Т. 16. № 2. С. 4–12. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-2-4-12.

Composition and structure of «core–shell» nanocrystalline particles based on titanium-molybdenum carbides obtained under the conditions of plasma-chemical synthesis

Yu.A. Avdeeva, I.V. Luzhkova, A.N. Ermakov

Institute of Solid State Chemistry (ISSC UB RAS), Ekaterinburg, Russia

Received 11.11.2021, revised 28.02.2022, accepted for publication 05.03.2022

Abstract: This paper provides the data on the composition and structure of nanocrystalline particles formed during the plasma-chemical synthesis of mechanical mixtures containing TiC, Mo, and Co according to the plasma-induced Ostwald ripening

scheme. The paper was mainly intended to study the structural features and localizations of $\text{Mo}_{0.42}\text{C}_{0.58}$ carbide in TiC–Mo and TiC–Mo–Co nanocrystalline «core–shell» structures. As a result of X-ray diffraction and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) studies, it was found that the $\text{Mo}_{0.42}\text{C}_{0.58}$ carbide of orthorhombic modification is present in all fractions of TiC–Mo and TiC–Mo–Co mechanical mixtures after Ostwald ripening. Nanocrystalline TiC–Mo fractions and the TiC–Mo–Co mixture subjected to one-time Ostwald ripening from a baghouse filter were used in the electron microscopy study to illustrate the presence of «core–shell» structures where refractory cores are represented by $\text{Ti}_{1-n}\text{Mo}_n\text{C}_x$ titanium-molybdenum carbides, and high-contrast metal shells contain Mo, $\text{Mo}_{0.42}\text{C}_{0.58}$ and Co. Electron microscope images also showed the localization of orthorhombic $\text{Mo}_{0.42}\text{C}_{0.58}$. According to the results obtained, it can be concluded that «core–shell» structures are formed during the extreme exposure in the form of plasma-chemical synthesis of TiC–Mo and TiC–Mo–Co mechanical mixtures in a low-temperature nitrogen plasma. At the same time, it should be added that nanocrystalline compositions with the «core–shell» structure are crystallized in a tangential nitrogen flow at a cooling rate of 10^5 °C/s with the subsequent separation of products into ultra- and nanodispersed fractions in a vortex-type cyclone and a baghouse filter.

Keywords: molybdenum carbide, plasma-induced Ostwald ripening, low temperature plasma, X-ray phase analysis, high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM).

Avdeeva Yu.A. – Research scientist of the Laboratory of structural and phase analysis (SPA), Institute of Solid State Chemistry (ISSC UB RAS) (620990, Russia, Ekaterinburg, Pervomaiskaya str., 91). E-mail: y-avdeeva@list.ru.

Luzhkova I.V. – Research scientist of the Laboratory of SPA, ISSC UB RAS. E-mail: key703@yandex.ru.

Ermakov A.N. – Cand. Sci. (Chem.), Senior research scientist of the Laboratory of SPA, ISSC UB RAS. E-mail: ermakovihim@yandex.ru.

For citation: Avdeeva Yu.A., Luzhkova I.V., Ermakov A.N. Composition and structure of «core-shell» nanocrystalline particles based on titanium-molybdenum carbides obtained under the conditions of plasma-chemical synthesis. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2022. Vol. 16. No. 2. P. 4–12 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-2-4-12.

Введение

Материалы на основе металлического молибдена достаточно востребованы в качестве высокотемпературных компонентов различных устройств [1–3], а также в виде соединений, пригодных для каталитических реакций [4–6]. Обладая высокой температурой плавления [7], молибден растворим при повышенных температурах, в том числе и с карбидом титана TiC. В то же время стоит отметить, что металлический молибден и некоторые его соединения интенсивно окисляются в воздушной атмосфере по схеме $\text{Mo} \rightarrow \text{MoO} \rightarrow \text{MoO}_2 \rightarrow \text{MoO}_3$ в интервале $t = 500\div 600$ °C [8], а испарение MoO_3 протекает при $t = 900\div 1000$ °C [9].

Интерес к изучению метастабильных соединений на основе тугоплавких металлов — элементов IV–VIA подгрупп Периодической системы — начал проявляться в середине 50-х годов XX столетия, когда был опубликован ряд работ [10–12]. В них описаны структурные характеристики сложноматричных по металлической подрешетке нитридов молибдена $\text{Mo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{N}_{0.9}$ и $\text{Mo}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{N}_{0.9}$. Позднее авторами [13] были приведены сведения о структурных характеристиках орторомбического карбида молибдена $\text{Mo}_{0.42}\text{C}_{0.58}$. В частности, было показано, что описываемая фаза является структурным аналогом нитрида кобальта Co_2N орторомбической модификации (пр. гр. *Pmmn*). В то же

время широко известно [14–16], что наиболее стабильными представителями карбидных фаз молибдена являются Mo_2C (пр. гр. *P6₃/mmc*) и MoC (*Fm-3m*) гексагональной и кубической модификаций. Из литературных данных [4–6, 17, 18] следует, что карбидные соединения молибдена, в том числе и $\text{Mo}_{0.42}\text{C}_{0.58}$, представляют некоторый интерес в качестве каталитических материалов.

Исходя из вышесказанного, основной целью работы являлось изучение структурных особенностей и локализации сильнодефектного орторомбического карбида $\text{Mo}_{0.42}\text{C}_{0.58}$ в ультрадисперсных и нанокристаллических структурах «ядро–оболочка» TiC–Mo и TiC–Mo–Co, полученных плазмохимическим синтезом в низкотемпературной азотной плазме с последующей переконденсацией в тангенциальном потоке азота.

Методика исследований

Нанокристаллические образцы TiC–Mo и TiC–Mo–Co со структурой «ядро–оболочка» были получены в ходе плазмохимического синтеза механических порошковых смесей, состоящих из карбида титана, молибдена и кобальта в соответствии с методикой [19]. Механические смеси на основе TiC с участием Mo и Co предварительно

были размолоты в шаровой планетарной мельнице до среднего размера частиц менее 10 мкм. С помощью дозатора поршневого типа они подавались в камеру испарителя плазмохимической установки, где происходило испарение в низкотемпературной азотной плазме при температурах 4000–6000 °С. Охлаждение проводилось в условиях закалочной камеры в тангенциально закрученном потоке азота со скоростью 10^5 °С/с, затем перекомденсированный продукт пневмотранспортом переносился для сепарирования. В качестве газа-транспортера использовался азот. Разделение на фракции осуществлялось в циклоне вихревого типа и фильтре рукавного типа. Основные технологические параметры плазмохимического синтеза приведены ниже:

Расход мех. смеси TiC + Mo + Co, г/ч	200
Мощность плазмотрона, кВт	25
Сила тока, А	100–110
Напряжение, В	200–220
Скорость потока плазмы, м/с	60–100
Расход азота, м ³ /ч	
в плазменном реакторе	25–30
в том числе на плазмообразование	6
Стабилизация и закалка	Остальное

После однократной перекомденсации часть переработанных продуктов отбиралась для капсулирования с целью понижения пирофорности, а остальное количество смешивалось в дозаторе и повторно подвергалось испарению, перекомденсации, сепарации и капсуляции в аналогичных условиях. Капсулирование [20–22] осуществлялось в смеси паров органики и бензина, что в дальнейшем позволило их длительно хранить в нормальных условиях. Следует отметить, что ультрадисперсные образцы систем TiC—Mo и TiC—Mo—Co в данной работе не исследовались.

Перекомденсированные нанокристаллические образцы систем TiC—Mo и TiC—Mo—Co из фильтра рукавного типа были аттестованы методами рентгенографии и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР). Съемка рентгенограмм осуществлялась с использованием автоматического рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD 7000 (Япония) (CuK_α -катод, интервал углов $2\theta = 5^\circ\text{--}80^\circ$, шаг съемки $0,03^\circ$ и время экспозиции 2 с на точку). Обработ-

ка рентгенограмм была выполнена с применением программного обеспечения WinXPOW (база данных ICDD) и POWDERCELL 2.3 для определения фазового состава и уточнения кристаллографических характеристик всех фазовых составляющих, присутствующих в ультрадисперсных и нанокристаллических продуктах плазмохимического синтеза.

Более детальные исследования, направленные на подтверждение формирования и визуализацию структур «ядро—оболочка» с последующим изучением локализованных состояний в нанокристаллических порошковых композициях TiC—Mo и TiC—Mo—Co, были проведены на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения JEOL JEM 2100 (Япония) (LaB_6 -катод). Для обработки результатов ПЭМ ВР применялся программный пакет Digital Micrograph 7.0 с одновременным использованием картотеки базы данных ICDD (ПО WinXPOW).

В процессе анализа ПЭМ-изображений высокого разрешения активно использовалась методика быстрого преобразования Фурье для определения локализаций фазовых составляющих и сравнения результатов математической обработки, фактически иллюстрирующих кристаллографические данные перекомденсированных нанопорошковых композиций (межплоскостные расстояния, индексы Миллера и углы пересечения кристаллографических плоскостей). Сравнение проводилось с уточненными данными рентгенографии и кристаллографическими моделями решеток идентифицированных фаз, построенными в ПО VESTA.

Средний размер частиц определяли по формуле

$$D_{\text{ср}} = \frac{6}{\rho S_{\text{уд}}}, \quad (1)$$

где ρ — плотность порошкового продукта, г/см³; $S_{\text{уд}}$ — удельная площадь поверхности, м²/г.

Величину ρ измеряли на гелиевом пикнометре AccuPyc II 1340 V1.09 (США), а $S_{\text{уд}}$ — методом БЭТ на анализаторе удельной поверхности Gemini VII 2390 V1.03 (V1.03 t) (США).

Результаты и их обсуждение

По данным рентгенофазового анализа (рис. 1, табл. 1) в нанокристаллических композициях TiC—Mo и TiC—Mo—Co, полученных в процессе плазмохимического синтеза, присутствуют: титан-

Таблица 1. Результаты рентгенофазового анализа фракций TiC–Mo и TiC–Mo–Co из фильтра рукавного типа после плазменной переэканденсации в низкотемпературной азотной плазме

Table 1. X-ray analysis results for TiC–Mo and TiC–Mo–Co fractions from the baghouse filter after plasma-induced Ostwald ripening in low-temperature nitrogen plasma

Фракция	Фаза	Пр. группа	$C \pm 2$ мас. %	Период решетки, Å			ρ , г/см ³	$S_{уд}$, м ² /г	$D_{ср}$, нм
				a	b	c			
TiC–Mo–Co	Co	<i>Fm-3m</i>	25	3,549(4)	—	—	4,12	14,32	101,0
	Ti _{1-n} Mo _n C _x	<i>Fm-3m</i>	40	4,240(8)	—	—			
	Mo	<i>Im-3m</i>	2	3,150(3)	—	—			
	Mo _{0,42} C _{0,58}	<i>Pnnm</i>	22	5,144(8)	4,823(5)	2,970(2)			
	TiO ₂	<i>P4₂/mnm</i>	11	4,74(8)	—	2,934(9)			
TiC–Mo	Mo	<i>Im-3m</i>	12	3,141(9)	—	—	4,88	8,88	138,0
	Ti _{1-n} Mo _n C _x	<i>Fm-3m</i>	35	4,235(4)	—	—			
	Mo _{0,42} C _{0,58}	<i>Pnnm</i>	10	5,126(8)	4,805(4)	2,964(3)			
	TiO ₂	<i>P4₂/mnm</i>	43	4,586(0)	—	2,963(7)			

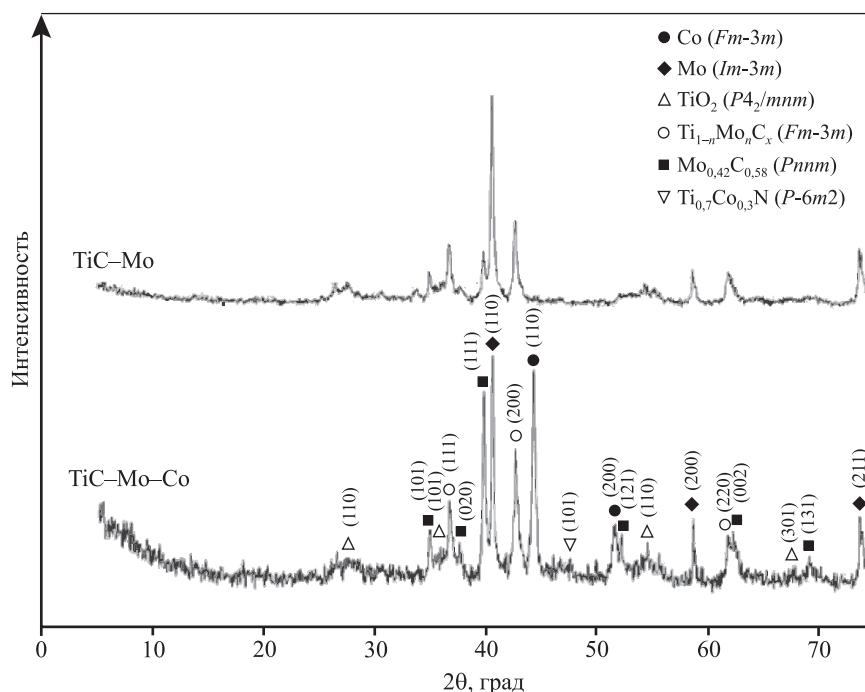


Рис. 1. Рентгенограммы нанокристаллических фракций TiC–Mo и TiC–Mo–Co из классификатора – фильтра рукавного типа после плазменной переэканденсации в низкотемпературной азотной плазме

Fig. 1. X-ray patterns of TiC–Mo and TiC–Mo–Co nanocrystalline fractions from the classifier – baghouse filter after plasma-induced Ostwald ripening in low-temperature nitrogen plasma

молибденовые карбиды Ti_{1-n}Mo_nC_x со структурой типа NaCl; орторомбический карбид Mo_{0,42}C_{0,58} (пр. гр. *Pnnm*); металлические Mo (*Im-3m*) и Co (*Fm-3m*). Во всех переэканденсированных фракциях TiC–Mo–Co наблюдался метастабильный титан-кобальтовый нитрид Ti_{0,7}Co_{0,3}N (пр. гр. *P-6m2*),

вынужденно ориентированный по направлению (101). Фаза Ti_{0,7}Co_{0,3}N является аналогом ранее изученного в [23] соединения Ti_{0,7}Ni_{0,3}N, присутствующего в нанокристаллической фракции

TiN—Ni после плазменной переконденсации никелида титана TiNi. Дополнительно следует отметить, что во всех фракциях из фильтра содержится TiO_2 рутильной модификации, сформированный в ходе принудительного подкисления переконденсированных фракций путем медленного натекания кислорода воздуха.

Результаты ПЭМ ВР фракции TiC—Mo из фильтра представлены на рис. 2 и 3. В частности,

рис. 2, а—г характеризует морфологию нанокристаллических частиц составов TiC—Mo и TiC—Mo—Co, а на рис. 2, д приведены гистограммы распределения с указанием средних размеров частиц.

Значительная разница в расчетных значениях (101—138 нм) среднего размера частиц, определенных по формуле (1) (см. табл. 1), и данных прямых измерений нанокристаллических частиц (34—40 нм) (см. рис. 2, д) может быть объяснена тем, что

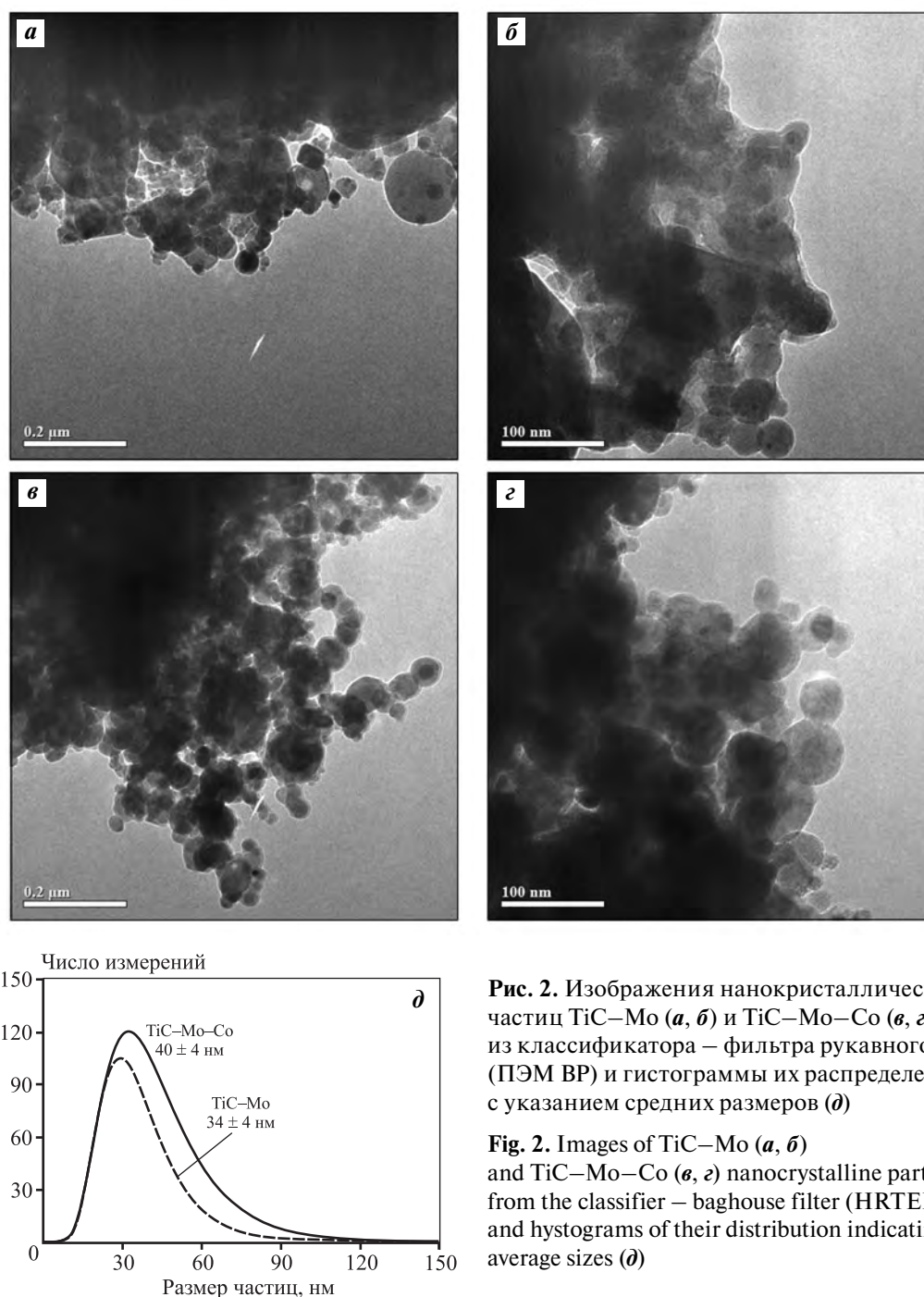


Рис. 2. Изображения нанокристаллических частиц TiC—Mo (а, б) и TiC—Mo—Co (в, г) из классификатора — фильтра рукавного типа (ПЭМ ВР) и гистограммы их распределения с указанием средних размеров (д)

Fig. 2. Images of TiC—Mo (a, б) and TiC—Mo—Co (в, г) nanocrystalline particles from the classifier — baghouse filter (HRTEM) and hystograms of their distribution indicating average sizes (д)

методы рентгенографии, измерения удельной поверхности и пикнометрической плотности являются объемными, а просвечивающая электронная микроскопия, в свою очередь, — методика локального характера. В этих условиях рентгенография имеет «разрешающую способность» для частиц, размерность которых свыше 150 нм, а ПЭМ эффек-

тивна для размерного диапазона менее 150 нм. В то же время нанокристаллические частицы способны агломерироваться и создавать ансамбли, которые метод рентгенографии может воспринимать как микрокристаллические объекты (см. рис. 1).

Результаты измерения межплоскостных расстояний (рис. 3, а) показали присутствие MoC

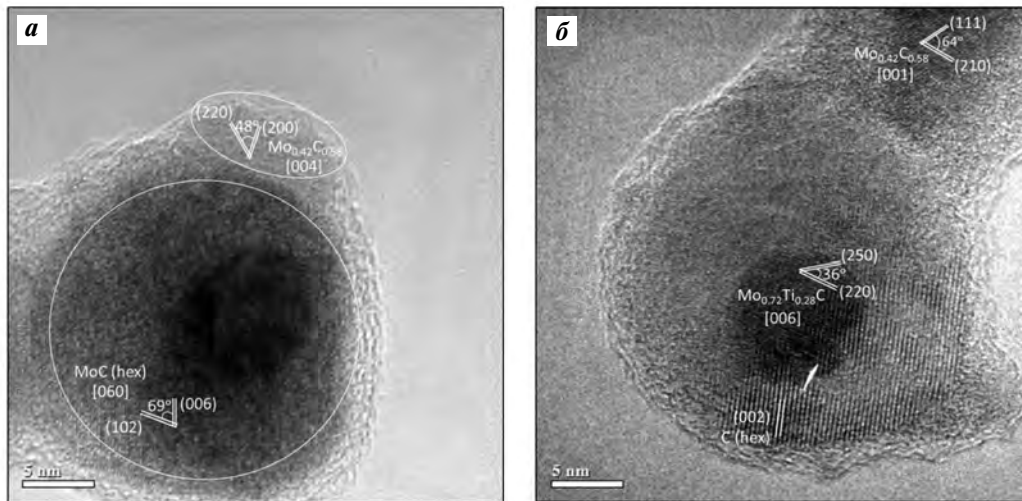


Рис. 3. Изображения нанокристаллических частиц TiC–Mo из классификатора – фильтра рукавного типа (ПЭМ ВР)

а – визуализация плоскостей MoC и $\text{Mo}_{0.42}\text{C}_{0.58}$, **б** – $\text{Mo}_{0.72}\text{Ti}_{0.28}\text{C}$, $\text{Mo}_{0.42}\text{C}_{0.58}$ и C

Fig. 3. Images of TiC–Mo nanocrystalline particles from the classifier – baghouse filter (HRTEM)

а – visualization of planes for MoC and $\text{Mo}_{0.42}\text{C}_{0.58}$, **б** – $\text{Mo}_{0.72}\text{Ti}_{0.28}\text{C}$, $\text{Mo}_{0.42}\text{C}_{0.58}$ and C

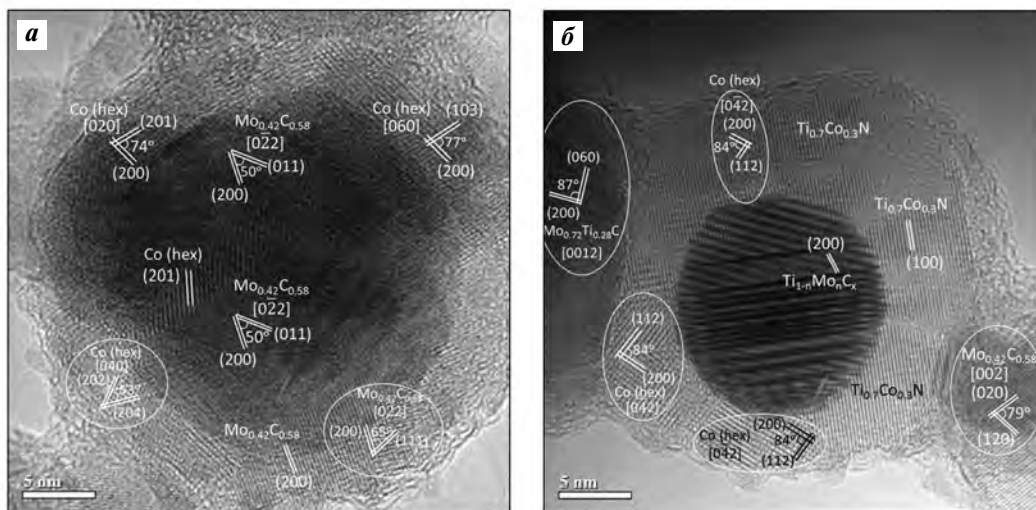


Рис. 4. Изображения нанокристаллических частиц TiC–Mo–Co из классификатора – фильтра рукавного типа (ПЭМ ВР)

а – визуализация плоскостей $\text{Mo}_{0.42}\text{C}_{0.58}$ и Co, **б** – $\text{Ti}_{1-n}\text{Mo}_n\text{C}_x$, $\text{Mo}_{0.72}\text{Ti}_{0.28}\text{C}$, $\text{Ti}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{N}$, $\text{Mo}_{0.42}\text{C}_{0.58}$ и Co

Fig. 4. Images of TiC–Mo–Co nanocrystalline particles from the classifier - baghouse filter (HRTEM)

а – visualization of planes for $\text{Mo}_{0.42}\text{C}_{0.58}$ and Co, **б** – $\text{Ti}_{1-n}\text{Mo}_n\text{C}_x$, $\text{Mo}_{0.72}\text{Ti}_{0.28}\text{C}$, $\text{Ti}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{N}$, $\text{Mo}_{0.42}\text{C}_{0.58}$ and Co

(пр. гр. $P6_3/mmc$) [24] и $Mo_{0,42}C_{0,58}$ ($Pnnm$) [16]. Темная область в центре частицы может соответствовать титан-молибденовому карбиду $Ti_{1-n}Mo_nC_x$, наличие которого выявлено на рис. 3, б в виде $Mo_{0,72}Ti_{0,28}C$ орторомбической модификации [25]. Там же определены фазы углерода гексагональной модификации (пр. гр. $P6_3mc$) [26] и $Mo_{0,42}C_{0,58}$ ($Pnnm$) [13].

Введение в систему TiC—Mo металлического Co в процессе плазменной переконденсации способствует сфероидизации нанокристаллических частиц. На рис. 4, а отчетливо видна струк-

тура «ядро—оболочка», а также показано наличие гексагонального кобальта (пр. гр. $P6_3mc$, ICDD, № 702-633) [27] и карбида $Mo_{0,42}C_{0,58}$ ($Pnnm$) [13]. На рис. 4, б определено присутствие метастабильного нитрида $Ti_{0,7}Co_{0,3}N$ (пр. гр. $P-3m2$, ICDD, № 702-813) [10], гексагонального Co ($P6_3mc$, ICDD, № 702-633) [27], орторомбического $Mo_{0,72}Ti_{0,28}C$ (пр. группа не зафиксирована, ICDD, № 471-078) [25] и $Mo_{0,42}C_{0,58}$ (пр. гр. $Pnnm$, ICDD, № 360-863) [13]. Оболочка кобальта представляет собой псевдоаморфное покрытие на поверхности наночастиц.

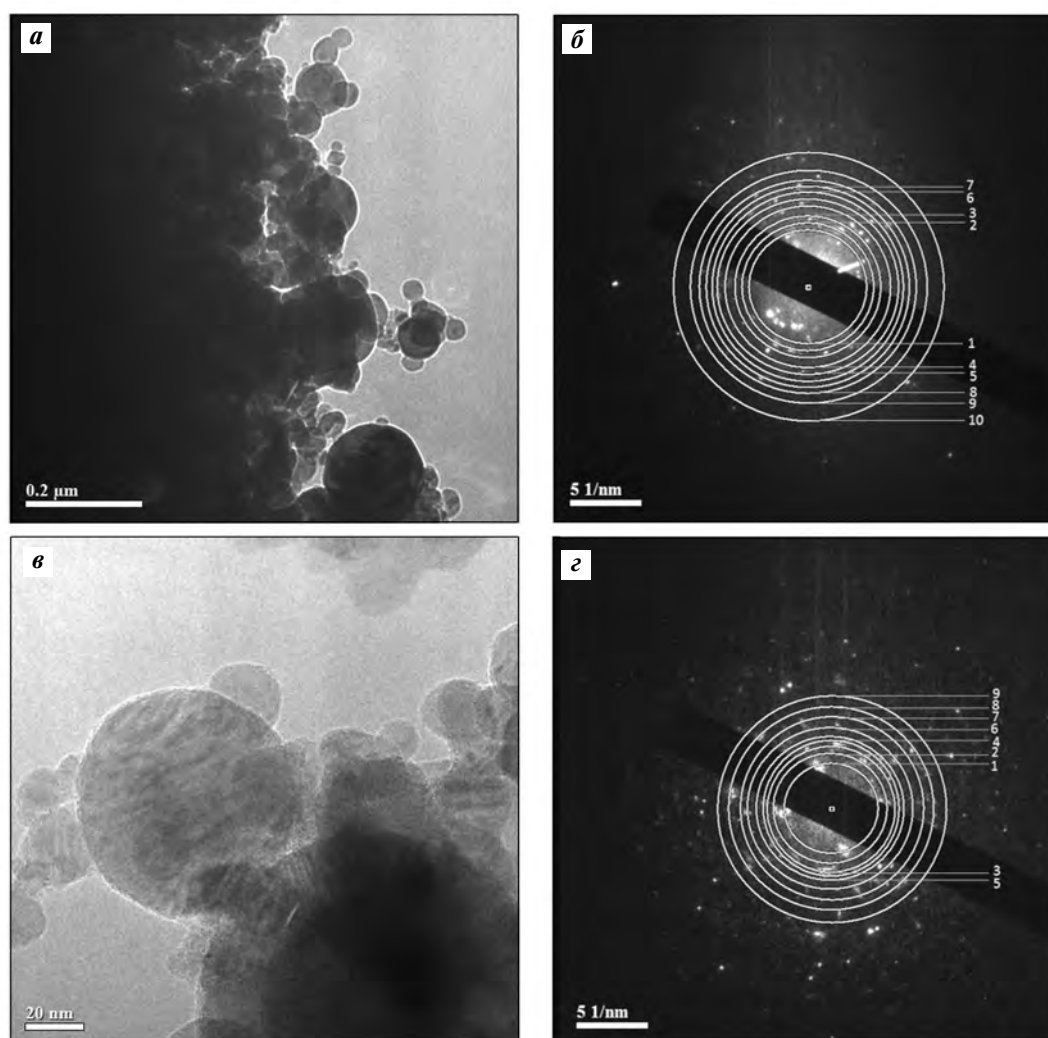


Рис. 5. Электронно-микроскопические изображения и поликристаллические электронограммы участков фракций нанокристаллических порошков TiC—Mo (а, б) и TiC—Mo—Co (в, г) из классификатора — фильтра рукавного типа

Номера колец 1–10 — см. табл. 2

Fig. 5. Electron microscope images and polycrystalline XRD patterns of TiC—Mo (а, б) and TiC—Mo—Co (в, г) nanocrystalline powder fraction areas from the classifier — baghouse filter

Rings numbers 1–10 — see Table 2

Таблица 2. Результаты расшифровки электронограмм нанокристаллических фракций TiC—Mo и TiC—Mo—Co из классификатора – фильтра рукавного типа

Table 2. X-ray pattern interpretation results for TiC—Mo and TiC—Mo—Co nanocrystalline fractions from the classifier – baghouse filter

Фракция TiC—Mo (рис. 5, б)		Фракция TiC—Mo—Co (рис. 5, в)	
Номер кольца	Плоскость	Номер кольца	Плоскость
Mo _{0,42} C _{0,58}			
1	(200)	3	(111)
2	(111)	6	(220)
4	(211)	8	(311)
7	(311)	Co	
TiO ₂		9	(220)
8	(112)	Ti _{0,7} Co _{0,3} N	
9	(212)	1	(011)
Mo		2	(100)
5	(200)	5	(101)
Ti _{1-n} Mo _n C _x			
3	(200)	4	(200)
6	(220)	Mo	
10	(400)	7	(200)

Для подтверждения правильности интерпретации измерений межплоскостных расстояний (см. рис. 3 и 4) на рис. 5 приведены поликристаллические электронограммы наночастиц TiC—Mo и TiC—Mo—Co, а в табл. 2 указаны фазовые составляющие, входящие в состав нанокристаллических композиций. Анализ электронографических данных показал, что в состав нанокристаллических частиц TiC—Mo, имеющих структуру «ядро—оболочка», входят металлический Mo (пр. гр. *Im-3m*) [28], Mo_{0,42}C_{0,58} (*Pnnm*), Ti_{1-n}Mo_nC_x (*Fm-3m*) и TiO₂ (*P4₂/mnm*) [29]. Состав нанокристаллических частиц TiC—Mo—Co (рис. 5, в, г) характеризуется наличием Ti_{0,7}Co_{0,3}N (пр. гр. *P-6m2*), Ti_{1-n}Mo_nC_x (*Fm-3m*), Mo_{0,42}C_{0,58} (*Pnnm*), Mo (*Im-3m*) и Co (*Fm-3m*).

Заключение

Подводя итог проделанной работы, можно заключить, что в процессе плазмохимического синтеза в низкотемпературной азотной плазме механических смесей TiC—Mo и TiC—Mo—Co

зафиксировано присутствие карбида молибдена Mo_{0,42}C_{0,58} орторомбической модификации (пр. гр. *Pnnm*), который является структурным аналогом нитрида кобальта Co₂N. Электронно-микроскопические исследования нанокристаллических фракций со структурой частиц «ядро—оболочка» показали, что карбид Mo_{0,42}C_{0,58} орторомбической модификации локализуется в матрице металлического Mo.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН (тема № 0397-2019-0003 «Новые функциональные материалы для перспективных технологий: Синтез, свойства, спектроскопия и компьютерное моделирование»).

Acknowledgments: The work was carried out in accordance with the state assignment for the Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (theme № 0397-2019-0003 «New functional materials for promising technologies: synthesis, properties, spectroscopy and computer simulation»).

Литература/ References

- Guardia-Valenzuela J., Bertarelli A., Carra F., Mariani N., Bizzaro S., Arenal R. Development and properties of high thermal conductivity molybdenum carbide — graphite composites. *Carbon*. 2018. Vol. 135. P. 72—84. DOI: 10.1016/j.carbon.2018.04.010.
- Jeon J., Park Y., Choi S., Lee J., Lim S. S., Lee B. H., Song Y. J., Cho J. H., Jang Y. H., Lee S. Epitaxial synthesis of molybdenum carbide and formation of a Mo₂C/MoS₂ hybrid structure via chemical conversion of molybdenum disulfide. *ACS Nano*. 2018. Vol. 12. No. 1. P. 338—346. DOI: 10.1021/acsnano.7b06417.
- Bertarelli A., Carra F., Garlasche M., Gradassi P., Valenzuela J. G., Sgobba S., Tsarfati T. Innovative MoC — graphite composite for thermal management and thermal shock applications. In: *31st Thermal Measurement, Modeling & Management Symposium* (15—19 March 2015). San Jose, CA, USA: IEEE, P. 56—59. DOI: 10.1109/SEMI-THERM.2015.7100140/
- Wu Z., Wang J., Liu R., Xia K., Xuan C., Guo J., Lei W., Wang D. Facile preparation of carbon sphere supported molybdenum compounds (P, C and S) as hydrogen evolution electrocatalysts in acid and alkaline electrolytes. *Nano Energy*. 2017. Vol. 32. P. 511—519. DOI: 10.1016/j.nanoen.2017.01.014.
- Quiroz J., Mai E. F., Teixeira da Silva V. Synthesis of nanostructured molybdenum carbide as catalyst for the hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone. *Top. Catal.* 2016. Vol. 59. P. 148—158. DOI: 10.1007/s11244-015-0433-6.

6. Wang H., Yu Y., Wei J., Yu X., Chen G., Ma J., Xing S. Mo_{0.42}C_{0.58} nanoparticles embedded in nitrogen-doped carbon as electrocatalyst towards oxygen reduction reaction. 2018. Vol. 3. P. 5106–5112. DOI: 10.1002/slct.201800745.
7. Turnlund J.R., Friberg L.T. Handbook on the toxicology of metals. Ch. 34. Molybdenum (Eds. G.F. Nordberg, B.A. Fowler, M. Nordberg, L.T. Friberg). Academic Press, Elsevier, 2007. P. 731–741. DOI: 10.1016/B978-0-12-369413-3.X5052-6.
8. Jones E.S., Mosher C.J.F., Speiser R., Spretnak J.W. The oxidation of molybdenum. *Corrosion*. 1958. Vol. 14. P. 20–26. DOI: 10.5006/0010-9312-14.1.20.
9. Kurt J. Lesker Company. Molybdenum oxide (MoO₃) pellets evaporation materials. URL: https://www.lesker.com/newweb/deposition_materials/depositionmaterials_evaporationmaterials_1.cfm?pgid=moo3 (accessed: 09.11.2021).
10. Schönberg N. The tungsten carbide and nickel arsenide structures. *Acta Metal.* 1954. Vol. 2. P. 427–432. DOI: 10.1016/0001-6160(54)90062-0.
11. Schönberg N. Contributions to the knowledge of the molybdenum-nitrogen and the tungsten-nitrogen systems. *Acta Chem. Scand.* 1954. Vol. 8. P. 204–207. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.08-0204.
12. Schönberg N. An X-ray investigation on ternary phases in the Ta–Me–N systems (Me = Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni). *Acta Chem. Scand.* 1954. Vol. 8. P. 213–220. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.08-0213.
13. Schuster J.C., Nowotny H. Molybdän- und molybdänwolfram-carbide im nemperaturbereich von 600–1600 °C. *Monatsh. Chem.* 1979. Vol. 110. P. 321–333. DOI: 10.1007/BF00911920.
14. Kang Q., He X., Ren S., Zhang L., Wu M., Liu T., Liu Q., Guo C., Qu X. Preparation of high thermal conductivity copper–diamond composites using molybdenum carbide-coated diamond particles. *J. Mater. Sci.* 2013. Vol. 48. P. 6133–6140. DOI: 10.1007/s10853-013-7409-3.
15. Hugosson H.W., Eriksson O., Nordström L., Jansson U., Fast L., Delin A., Wills J.M., Johansson B. Theory of phase stabilities and bonding mechanisms in stoichiometric and substoichiometric molybdenum carbide. *J. Appl. Phys.* 1999. Vol. 86. No. 7. P. 3758–3767. DOI: 10.1063/1.371284.
16. Dos Santos Politi J.R., Viñes F., Rodriguez J.A., Illas F. Atomic and electronic structure of molybdenum carbide phases: bulk and low Miller-index surfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. Vol. 15. P. 12617–12625. DOI: 10.1039/C3CP51389K.
17. 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. Vol. 544. P. 80–83. DOI: 10.1038/nature21672.
18. Yu Z.-Y., Duan Y., Gao M.-R., Lang C.-C., Zheng Y.-R., Yu S.-H. A one-dimensional porous carbon-supported Ni/Mo₂C dual catalyst for efficient water splitting. *Chem. Sci.* 2017. Vol. 8. P. 968–973. DOI: 10.1039/C6SC03356C.
19. Chu P.K., Lu X.P. Low temperature plasma technology: Methods and applications. London, New York: CRC Press, Taylor and Francis Group, 2013. DOI: 10.1201/b15153.
20. Conte M., Prosini P.P., Passerini S. Overview of energy/hydrogen storage: state-of-the-art of the technologies and prospects for nanomaterials. *Mater. Sci. Eng. B*. 2004. Vol. 108. P. 2–8. DOI: 10.1016/j.mseb.2003.10.107.
21. Glebov E.M., Yuan L., Kishtopa L.G., Usov O.M., Krasnope-rov L.N. Coating of metal powders with polymers in supercritical carbon dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001. Vol. 40. No. 19. P. 4058–4068. DOI: 10.1021/ie0100939.
22. Cheng Z.-P., Yang Y., Li F.-S., Pan Z.-H. Synthesis and characterization of aluminum particles coated with uniform silica shell. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2008. Vol. 18. P. 378–382. DOI: 10.1016/S1003-6326(08)60066-7.
23. Ermakov A.N., Luzhkova I.V., Avdeeva Yu.A., Murzakaev A.M., Zainulin Yu.G., Dobrinsky E.K. Formation of complex titanium-nickel nitride Ti_{0.7}Ni_{0.3}N in the «core-shell» structure of TiN–Ni. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2019. Vol. 84. Art. 104996. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2019.104996.
24. Nowotny H., Parthe F., Kieffer R., Benesovsky F. Das dreistoffsystem: Molybdän–Silizium–Kohlenstoff. *Montash. Chem.* 1954. Vol. 85. P. 255–272. DOI: 10.1007/bf00900444.
25. Hashimoto Y., Koyama K., Suzuki K., Takahashi T. New carbides in the Ni–Ti–Mo–C system. *J. Jap. Soc. Powder Metal.* 1989. Vol. 36. P. 898–902. DOI: 10.2497/jjspm.36.898.
26. Fayos J. Possible 3D carbon structures as progressive intermediates in graphite to diamond phase transition. *J. Solid State Chem.* 1999. Vol. 148. P. 278–285. DOI: 10.1006/jssc.1999.8448.
27. Krainer E., Robitsch J. Nachweis einer neuen Phase Bei der Funkenerosiven Behandlung von Kobalt. *Zeitschrift für Metallkunde*. 1970. Bd. 61. S. 350–354.
28. Straumanis M.E., Shodhan R.P. Lattice parameter and thermal expansion coefficient of molybdenum between 15° and 65 °C. *Trans. Met. Soc. AIME*. 1968. Vol. 242. P. 1185–1186.
29. Gesenhues U., Rentschler T. Crystal growth and defect structure of Al³⁺-doped rutile. *J. Solid State Chem.* 1999. Vol. 143. P. 210–218. DOI: 10.1006/jssc.1998.8088.