

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМЕНИ А.В. НИКОЛАЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
МИНОБРНАУКИ РОССИИ

На правах рукописи

РУДНЕВА Юлия Владимировна

**СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ И ИХ
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ 1,2-ДИХЛОРЕТАНА**

1.4.4. Физическая химия

1.4.1. Неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научные руководители:
доктор химических наук, доцент
Шубин Юрий Викторович

кандидат химических наук
Плюснин Павел Евгеньевич

Новосибирск – 2023

Оглавление

Список принятых сокращений.....	4
Введение	5
Глава 1. Литературный обзор	11
1.1. Проблема утилизации хлорорганических отходов.....	11
1.2. Углеродные нановолокна.....	13
1.2.1. Строение, свойства и применение углеродных нановолокон.....	13
1.2.2. Синтез углеродных нановолокон. Механизм карбидного цикла.....	15
1.3. Сплавы. Дисперсные пористые сплавы.....	17
1.3.1. Определение. Классификация	17
1.3.2. Способы получения двойных и тройных дисперсных сплавов.....	20
1.3.3. Синтез и применение сплавных катализаторов в системах Ni–M (M=Pd, Pt, Mo, W) и Ni–Mo–W	27
1.4. Анализ фазовых диаграмм изучаемых двойных Ni–M (M=Pd, Pt, Mo, W) и тройных систем Ni–Mo–W	41
1.4.1. Системы Ni–M (M=Pd, Pt, Mo, W).....	42
1.4.2. Система Ni–Mo–W	46
1.4.3. Анализ возможности образования карбидных фаз Ni _{1-x} M _x C _δ (M= Pd, Pt, Mo, W) и Ni _{1-x} Mo _x W _y C _δ	48
Глава 2. Экспериментальная часть.....	53
2.1. Приборная база и методы исследования.....	53
2.2. Исходные реагенты	58
2.3. Синтез исходных комплексных солей.....	58
2.4. Синтез дисперсных сплавов.....	59
2.5. Каталитические испытания двойных и тройных сплавов в реакции разложения 1,2-дихлорэтана.....	61
2.6. Исследование превращений катализаторов Ni _{1-x} M _x (M=Pd, Pt, Mo, W) и Ni _{1-x-y} Mo _x W _y в процессе самодиспергирования сплавов в каталитической реакции разложения 1,2-дихлорэтана.....	61
Глава 3. Результаты и обсуждение	62
3.1. Высокодисперсные сплавы Ni _{1-x} Pd _x	62
3.1.1. Разработка методики синтеза высокодисперсных сплавов Ni _{1-x} Pd _x , характеристика предшественника и продуктов его термолиза	62
3.1.2. Каталитические свойства Ni _{1-x} Pd _x сплавов в реакции разложения 1,2-дихлорэтана	70

3.1.3 Исследование превращений катализаторов $Ni_{1-x}Pd_x$ при их самодиспергировании в процессе разложения 1,2-дихлорэтана.....	76
3.2. Высокودисперсные сплавы $Ni_{1-x}Pt_x$	80
3.2.1. Разработка методики синтеза высокодисперсных сплавов $Ni_{1-x}Pt_x$, характеристика предшественника и продуктов его термолиза	80
3.2.2 Каталитические свойства $Ni_{1-x}Pt_x$ сплавов в реакции разложения 1,2-дихлорэтана	87
3.2.3 Исследование превращений катализаторов $Ni_{1-x}Pt_x$ при их самодиспергировании в процессе разложения 1,2-дихлорэтана.....	91
3.3. Высокودисперсные сплавы $Ni_{1-x}Mo_x$	94
3.3.1. Разработка методики синтеза высокодисперсных сплавов $Ni_{1-x}Mo_x$, характеристика предшественника и продуктов его термолиза	94
3.3.2 Каталитические свойства $Ni_{1-x}Mo_x$ сплавов в реакции разложения 1,2-дихлорэтана..	104
3.3.3 Исследование превращений катализаторов $Ni_{1-x}Mo_x$ при их самодиспергировании в процессе разложения 1,2-дихлорэтана	107
3.4. Высокودисперсные сплавы $Ni_{1-x}W_x$	112
3.4.1. Разработка методики синтеза высокодисперсных сплавов $Ni_{1-x}W_x$, характеристика предшественника и продуктов его термолиза	112
3.4.2 Каталитические свойства $Ni_{1-x}W_x$ сплавов в реакции разложения 1,2-дихлорэтана....	118
3.4.3 Исследование превращений катализаторов $Ni_{1-x}W_x$ при их самодиспергировании в процессе разложения 1,2-дихлорэтана.....	120
3.5. Высокودисперсные сплавы $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$	123
3.5.1. Разработка методики синтеза высокодисперсных сплавов $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$ и их характеристика.....	123
3.5.2 Каталитические свойства $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$ сплавов в реакции разложения 1,2-дихлорэтана.....	127
3.5.3 Исследование превращений катализаторов $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$ при их самодиспергировании в процессе разложения 1,2-дихлорэтана.....	130
Заключение	134
Основные результаты и выводы	135
Список литературы	137
Приложение	158

Список принятых сокращений

- ААС – атомно-абсорбционная спектрометрия
- ИСП-АЭС – атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой
- БЭТ – метод Брунауэра-Эммета-Теллера
- ГЦК – гранецентрированный кубический
- ДКС – двойная комплексная соль
- ДХЭ – 1,2-дихлорэтан
- МКЦ – «Механизм карбидного цикла»
- ОКР – область когерентного рассеяния
- ПВП – поливинилпирролидон
- ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия
- РФА – рентгенофазовый анализ
- СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
- УНВ – углеродные нановолокна
- УНТ – углеродные нанотрубки
- ЭДС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
- HER – Hydrogen Evolution Reaction (реакция выделения водорода)
- ICDD PDF – International Centre for Diffraction Data Powder Diffraction Files (порошковая база дифракционных данных Международного центра дифракционных данных)
- MOF – metal-organic framework (металлоорганический каркас)
- OER – Oxygen Evolution Reaction (реакция выделения кислорода)
- ORR – Oxygen Reduction Reaction (реакция восстановления кислорода)

Введение

Актуальность темы исследования. Последние десятилетия растущую актуальность приобретает задача переработки высокотоксичных хлорорганических отходов, накапливающихся в промышленности. Утилизация таких отходов представляет непростую проблему в силу высокой химической стойкости большинства соединений. Одним из перспективных вариантов решения проблемы является метод термического разложения хлоруглеводородов в присутствии катализаторов на основе металлов триады железа (Ni, Co, Fe) и их сплавов. Данный метод позволяет перерабатывать трудноутилизируемые многокомпонентные отходы. Преимуществом метода является образование волокнистого углеродного материала в качестве одного из основных продуктов разложения хлорорганических отходов. Образующийся углеродный материал обладает высокой удельной поверхностью, что делает его перспективным для применения в различных приложениях, в частности, при производстве антифрикционных материалов, сорбентов и каталитических носителей, а также для создания полимерных композиционных материалов с улучшенными функциональными свойствами, такими как прочность и термостойкость.

Ранее было показано [1–3], что в процессе разложения хлоруглеводородов высокую каталитическую активность проявляют сплавы на основе никеля с различными металлами (Co, Cu, Cr, Fe). В указанных работах в качестве модельного хлоруглеводорода использовали 1,2-дихлорэтан (ДХЭ), так как он является основным компонентом отходов производства винилхлорида. По результатам данных исследований было определено научное направление, задачами которого является поиск наиболее активных сплавов и изучение механизма протекания каталитической реакции разложения ДХЭ. Предполагается, что указанная реакция протекает по механизму карбидного цикла [4]. Подтверждение этой гипотезы путем исследования превращений катализатора в ходе реакции является актуальной фундаментальной задачей.

С целью поиска новых, эффективных, катализаторов разложения ДХЭ с получением углеродного материала в диссертационной работе разработаны методики синтеза высокодисперсных двойных и тройных сплавов на основе никеля с металлами-добавками, способствующими повышению его каталитической активности (Pd, Pt, Mo, W), получены серии образцов сплавов, изучены их физико-химические и каталитические свойства.

Степень разработанности темы исследования. Дисперсным сплавам с различным составом и морфологией, их синтезу, строению и применению посвящен большой объем исследований. Наиболее распространенными методами получения дисперсных сплавов

являются механические – измельчение, и физико-химические методы синтеза – электрический взрыв проволок, синтез в плазменном дуговом разряде, сонохимический синтез, химическое восстановление солей металлов из раствора, гидротермальный синтез, травление (химическое, электрохимическое, при помощи жидкого металла), термолиз многокомпонентных соединений-предшественников.

Несмотря на удобство, простоту и универсальность, механические подходы имеют серьезные недостатки, которые заключаются в образовании довольно крупных частиц сплавов (>200 мкм), а также загрязнение получаемых сплавов железом от мелющих тел. Указанные недостатки могут оказывать прямое влияние на их каталитические свойства и воспроизводимость каталитического процесса.

Физико-химические подходы к синтезу дисперсных сплавов в высокой степени многообразны и эффективны. Удобство и простота большинства методов сопровождаются недостатками, критичными для получения сплавных катализаторов, а именно: невысокой воспроизводимостью составов получаемых сплавов и получение полифазных смесей (электрический взрыв проволок); ограниченным выбором пригодных металлических систем и неоднородностью структуры получаемых порошков (сонохимический синтез); необходимостью применения стабилизирующих агентов, которые зачастую остаются в целевом продукте в качестве примеси (химическое восстановление солей металлов из раствора); трудностью регулирования состава получаемого сплава (травление массивных сплавов). Указанные недостатки могут стать серьезным препятствием для применения данных подходов в качестве эффективного, максимально практичного и удобного способа получения однородных по составу и строению катализаторов для утилизации хлорорганических отходов.

Термолиз многокомпонентных соединений-предшественников, к которым относятся двойные комплексные соли (ДКС), изоморфные твердые растворы изоструктурных солей и микрогетерогенные смеси, является одним из наиболее перспективных и удобных способов получения высокодисперсных металлических сплавов. В качестве наиболее оптимального варианта предшественников сплавов нами были выбраны микрогетерогенные смеси, так как они позволяют задавать соотношение металлов в непрерывном диапазоне составов и комбинировать различные металлы в сплаве.

Целью работы являлась разработка подходов к получению высокодисперсных двойных ($Ni_{1-x}M_x$, где $M = Pd, Pt, Mo, W$) и тройных ($Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$) сплавов и их исследование в качестве катализаторов разложения ДХЭ с получением углеродного материала.

Для достижения цели работы поставлены следующие **задачи**:

1. Разработка удобных методик синтеза и получение высокодисперсных сплавов в системах Ni–Pd, Ni–Pt, Ni–Mo, Ni–W, Ni–Mo–W с варьированием состава и условий приготовления ($T = 400\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$);

2. Изучение физико-химических свойств, состава и особенностей структуры и морфологии сплавов методами рентгенофазового анализа (РФА), атомно-абсорбционной (ААС) и атомно-эмиссионной спектроскопии (ИСП-АЭС), сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ, ПЭМ);

3. Испытание каталитической активности сплавов $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x$ ($M = \text{Pd, Pt, Mo, W}$) и $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Mo}_x\text{W}_y$ в модельной реакции каталитического разложения ДХЭ с образованием углеродного материала;

4. Исследование превращений катализаторов $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x$ ($M = \text{Pd, Pt, Mo, W}$) и $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Mo}_x\text{W}_y$ на стадии самодиспергирования сплавов в каталитической реакции разложения ДХЭ.

Научная новизна работы. Разработаны удобные одностадийные методики получения высокодисперсных сплавов $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x$ с содержанием металла-добавки в диапазоне 1–10 вес.% ($M = \text{Pd, Pt}$); 1–25 вес.% (Mo); 0,5–11 вес % (W) и сплавов $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Mo}_x\text{W}_y$ с суммарным содержанием $\text{Mo} + \text{W}$ 8 вес.%. Изучены фазовый состав и морфология полученных сплавов. Показано, что полученные сплавы являются твердыми растворами замещения на основе кристаллической решетки никеля. С целью получения сплавов с заданной дисперсностью подобраны оптимальные температурные режимы восстановления предшественников. В системе Ni–Mo, помимо равновесных однофазных сплавов получены также и метастабильные однофазные сплавы $\text{Ni}_{1-x}\text{Mo}_x$, состав которых, согласно диаграмме состояния, относится к области несмешиваемости никеля и молибдена.

Впервые показана возможность каталитического разложения 1,2-дихлорэтана с образованием углеродного материала на высокодисперсных сплавах $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x$ ($M = \text{Pd, Pt, Mo, W}$), $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Mo}_x\text{W}_y$. Изучено влияние содержания металла-добавки M в составе сплавов $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x$ и условий получения сплавов на каталитическую активность образцов. Методом РФА исследованы особенности формирования катализаторов $\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x$, $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$, $\text{Ni}_{1-x}\text{Mo}_x$, $\text{Ni}_{1-x}\text{W}_x$ и $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Mo}_x\text{W}_y$ в реакционной среде ДХЭ/водород/аргон на стадии их самодиспергирования. Показано, что в случае сплавов $\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x$ и $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$ происходит вхождение углерода в кристаллическую решетку сплава с образованием фаз внедрения – нестехиометрических карбидов $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{C}_\delta$ ($M = \text{Pd, Pt}$).

Теоретическая и практическая значимость работы. Разработанная в рамках диссертационной работы простая и удобная методика синтеза однофазных сплавов $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x$ ($M = \text{Pd, Pt, Mo, W}$) и $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Mo}_x\text{W}_y$ позволит получать новые высокодисперсные сплавы и может быть применена в химической технологии с целью синтеза эффективных катализаторов для

утилизации хлорорганических отходов и получения углеродного материала. Образующийся материал может использоваться в качестве носителя катализаторов в различных реакциях, в качестве адсорбентов, в электронике, при создании полимерных композиционных материалов для различных областей применения, при производстве резины и бетона с улучшенными механическими и реологическими характеристиками. Результаты данной работы представляют собой значительный вклад в фундаментальные знания в области физикохимии твердых растворов металлов и катализа с их участием, в развитие возможностей применения сплавов на основе никеля в процессах утилизации хлорорганических отходов.

Методология и методы диссертационного исследования. Методология исследования включала в себя разработку подходов к синтезу двойных и тройных высокодисперсных сплавов; приготовление многокомпонентных предшественников и получение сплавов; всестороннее исследование их структурных, морфологических свойств; изучение катализаторов на начальных стадиях самодиспергирования при разложении ДХЭ; каталитические испытания в реакциях разложения ДХЭ. В качестве предшественников для синтеза сплавов использовали микрогетерогенные смеси, получаемые совместным неравновесным осаждением соединений никеля ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$) и металла-добавки ($\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) из водного раствора. Предшественники подвергали восстановительному термолизу в специальных режимах: 30 мин ($T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$), 1 час ($T = 500, 600 \text{ }^\circ\text{C}$), 2 часа ($T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$).

Исследование фазового состава сплавов $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x$ ($M = \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Mo}, \text{W}$) и $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Mo}_x\text{W}_y$, а также изучение превращений катализаторов $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x$ в процессе каталитического разложения ДХЭ проводили методом РФА. Параметры кристаллической решетки твердых растворов определяли из рентгенодифракционных данных с помощью программы PowderCell 2.4. Расчеты областей когерентного рассеяния выполнены в программе WinFit 1.2.1. Состав образцов определяли методами ААС и ИСП-АЭС. Морфологию образцов и размер частиц определяли методом сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Исследование кинетики процесса накопления углеродного материала проводили в проточном кварцевом реакторе, оснащенном весами Мак-Бейна. Полученный углеродный материал характеризовали с помощью методов просвечивающей электронной микроскопии.

Положения, выносимые на защиту:

– методики синтеза высокодисперсных сплавов на основе никеля в системах Ni-Pd, Ni-Pt, Ni-Mo, Ni-W, Ni-Mo-W, в том числе и метастабильных сплавов $\text{Ni}_{1-x}\text{Mo}_x$ (10, 17, 19, 25 вес.% Mo), состав которых относится к области несмешиваемости фазовой диаграммы Ni-Mo;

– результаты исследования кристаллического строения, морфологии и каталитической активности сплавов с различным содержанием металла-добавки, в том числе и сплавов, полученных при различных температурных режимах;

– результаты каталитического испытания серий образцов сплавов $Ni_{1-x}M_x$ ($M= Pd, Pt, Mo, W$) и $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$ в модельной реакции разложения ДХЭ с образованием углеродного материала;

– результаты исследования превращений высокодисперсных сплавов $Ni_{1-x}M_x$ ($M= Pd, Pt, Mo, W$) и $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$ в процессе их самодиспергирования при каталитическом разложении ДХЭ.

Личный вклад автора. Экспериментальная часть работы, а именно синтез всех предшественников и сплавов, исследования и характеристика полученных образцов методом РФА в настоящей диссертационной работе выполнена лично автором. Постановка задач, решаемых в диссертации, обработка, обсуждение и обобщение результатов экспериментов, написание научных статей проводились совместно с научными руководителями и соавторами научных статей.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены и обсуждались на 14 международных конференциях и научных семинарах, в том числе на XXI Международной экологической студенческой конференции «Экология России и сопредельных территорий» (Новосибирск, 2016), Конкурсе-конференции научных работ молодых ученых, посвященной Е.В. Соболеву (Новосибирск, 2016), IV Школе-конференции молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2017 (Новосибирск, 2017), XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2017) (Новосибирск, 2017), 20th Annual Conference YUCOMAT-2018 (Herceg Novi, Montenegro, 2018), VI Школе-конференции молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2022 (Новосибирск, 2022), XXIII Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Новосибирск, 2022).

Публикации по теме диссертации. По теме диссертации опубликовано 6 статей в рецензируемых журналах, из них 1 – в российском издании, рекомендованном ВАК РФ, 5 – в международных журналах. Все журналы входят в перечень индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science. В материалах всероссийских и зарубежных конференций опубликованы тезисы 14 докладов.

Степень достоверности результатов исследований. Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы, применении современных высокочувствительных физико-химических методов исследования и подтверждается воспроизводимостью экспериментов. О признании информативности и значимости основных результатов работы мировым научным сообществом свидетельствует их публикация в рецензируемых журналах высокого уровня.

Соответствие специальности 1.4.4. Физическая химия. Диссертационная работа соответствует п. 9 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции» и п. 12 «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов» паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия.

Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия. Диссертационная работа соответствует п. 1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе» и п. 5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы» паспорта специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Объем и структура диссертационной работы. Диссертация изложена на 158 страницах, содержит 82 рисунков, 19 таблиц, 2 приложения. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы (249 наименований) и приложения. Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН по приоритетному направлению V.44. «Фундаментальные основы химии», программа ФНИ СО РАН V.44.4. «Развитие научных основ направленного синтеза новых неорганических и координационных соединений и функциональных материалов на их основе» и поддержана грантами РФФИ (проекты 16-13-10192, 21-13-00414) и РФФИ (проект 18-03-00777 А). Результаты исследования были отмечены победой в аспирантском конкурсе научных премий компании Хальдор Топсе в 2019 году; стипендией Правительства РФ студентам и аспирантам на 2019/20 учебный год; премией им. академика А.В. Николаева в 2019 году.

Автор выражает благодарность научным руководителям – д.х.н. Шубину Ю.В. и к.х.н. Плюснину П.Е. – за ценный опыт и полученные знания; к.х.н. Бауману Ю.И. и к.х.н. Мишакову И.В. за разработку и постановку каталитических экспериментов, помощь в обсуждении полученных результатов и соавторство в публикациях; д.ф.-м.н. Громилову С.А., д.х.н. Кореневу С.В., к.х.н. Попову А.А., Рудневу А.В., Варыгину А.Д. за ценные советы и помощь в обсуждении материалов диссертации; всему коллективу Лаборатории химии редких платиновых металлов ИНХ СО РАН за помощь в работе.

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Проблема утилизации хлорорганических отходов

С ростом объемов промышленного производства значительно возрастает поступление в окружающую среду химических загрязнителей. Развитие технологий получения новых материалов ведет к увеличению разнообразия отходов [5]. Особую проблему представляют хлорорганические отходы, которые образуются при крупнотоннажном производстве многих полимеров. В силу сложности переработки таких отходов происходит постоянное их накопление. В существующих технологических цепочках перерабатывается только 20% хлорорганических отходов, вследствие чего только в России их накоплено уже более 1 млн тонн [6]. Хлорорганическими отходами в основном являются диоксины, гексахлорбензол и другие хлорсодержащие полимеры и хлоруглеводороды [7]. Хлорорганические отходы ядовиты, имеют свойство накапливаться в живых тканях, вызывая тем самым нарушение репродуктивной и гормональной систем [8]. Они не переходят в нейтральные формы и не разлагаются самопроизвольно. Накопление таких отходов и сложность их утилизации вызвали необходимость поиска и разработки различных методов их переработки. В большинстве случаев для их обезвреживания применяются следующие методы: захоронение, сжигание, плазмохимическая переработка, регенерация [7].

Метод захоронения в соляных выработках в смеси с гидролизным лигнином основан на высокой сорбционной способности технических лигнинов в отношении хлорорганики [9]. Однако данный метод утилизации отходов был признан экологически небезопасным, поскольку чреват вымыванием хлорорганических соединений из лигнина и попаданием их в грунтовые воды.

Сжигание хлорорганических отходов подразумевает полное сгорание любых хлорорганических продуктов с образованием оксидов углерода и хлористого водорода [10]. К недостаткам огневого метода следует отнести энергозатратность, сложность технологических цепочек и наличие в выделяющихся газах токсичных продуктов – фосгена, хлора и диоксинов.

Плазмохимический метод переработки основан на пиролизе или окислении отходов в высокотемпературной струе плазмообразующего газа [11]. Недостатками плазмохимического метода переработки отходов в водороде и в инертных газах являются высокая энергоемкость, многостадийность процесса, сложность фракционирования продуктов пиролиза.

К регенерирующим методам переработки относятся целенаправленная функционализация хлорорганических соединений с заменой лабильного хлора на серу или аминогруппу [12], использование хлорорганических соединений в качестве алкилирующих агентов гидроксилсодержащих субстратов [13].

Наличие существенных недостатков у большинства методов утилизации хлорорганических отходов говорит о том, что требуются разработка и внедрение новых более эффективных подходов в технологии переработки хлоруглеводородов. Такими перспективными способами являются каталитические методы утилизации хлорорганических отходов – окисление, гидродехлорирование, разложение.

Каталитическое окисление хлорорганических отходов протекает при температуре 450-650 °С (что гораздо меньше, чем в огневых методах утилизации) с участием таких катализаторов, как платина, нанесенная на оксид алюминия [14], или аэрозоли оксидов меди, железа, хрома, марганца или их смесей [15]. Каталитическое гидродехлорирование индивидуальных хлорпроизводных углеводородов на никеле [16–18] или палладии [19, 20] в восстановительной атмосфере происходит за счет гидрогенолиза С–Сl связей и образования С–Н связей, в результате чего токсичные хлорорганические компоненты отходов превращаются в углеводороды и хлороводород.

Наиболее перспективным методом является каталитическое разложение хлорорганических отходов на катализаторах на основе металлов триады железа (Fe, Co, Ni) [4, 21–24] и их сплавах, протекающее по механизму карбидного цикла, который будет подробно рассмотрен ниже (п. 2.2). Этот метод ценен тем, что в результате реакции образуются хлороводород и углеродные нановолокна (УНВ) с развитой поверхностью, которые являются перспективным материалом для различных приложений. Преимуществами метода также являются дешевизна и простота процесса.

Вывод к части 1 обзора: На данный момент существует проблема утилизации хлорорганических соединений в химической промышленности. Большинство методов утилизации имеет существенные недостатки, такие как энергозатратность, многостадийность и образование трудноразделимых продуктов и др. Наиболее перспективен метод разложения хлорорганических отходов на катализаторах на основе металлов Fe, Co, Ni с образованием углеродного волокнистого материала.

1.2. Углеродные нановолокна

Углеродные материалы обладают широким набором интересных физико-химических свойств, благодаря которым могут быть применены в катализе, электронике, сенсорике, производстве прочных и легких материалов, при создании аккумуляторов, топливных элементов и др. Поэтому разработка методов синтеза углеродных материалов уже много лет является одним из самых быстроразвивающихся и перспективных направлений в области науки, техники и промышленности, поэтому получение и дизайн наноструктурированных углеродных материалов с различными свойствами является актуальной задачей. Особый интерес у исследователей вызывают углеродные нановолокна ввиду своих специфических свойств: электропроводимость, развитая поверхность, возможность изменения поверхностных и объемных свойств при химической обработке [22].

1.2.1. Строение, свойства и применение углеродных нановолокон

На данный момент в литературе не существует общепринятой классификации углеродных нановолокон. По длине нановолокна разделяют на прерывистые (discontinuous) и протяженные (continuous) [25, 26], однако точных пояснений, что именно подразумевается под этими терминами не приводится. Согласно классификации по характеру укладки углеродных слоев выделяют три базовых структуры волокон: коаксиально-цилиндрическую или углеродные нанотрубки (УНТ), коаксиально-коническую и плоскопараллельную (рис. 1) [4, 22]. Существует также и масса других, неклассифицированных структурных модификаций УНВ.

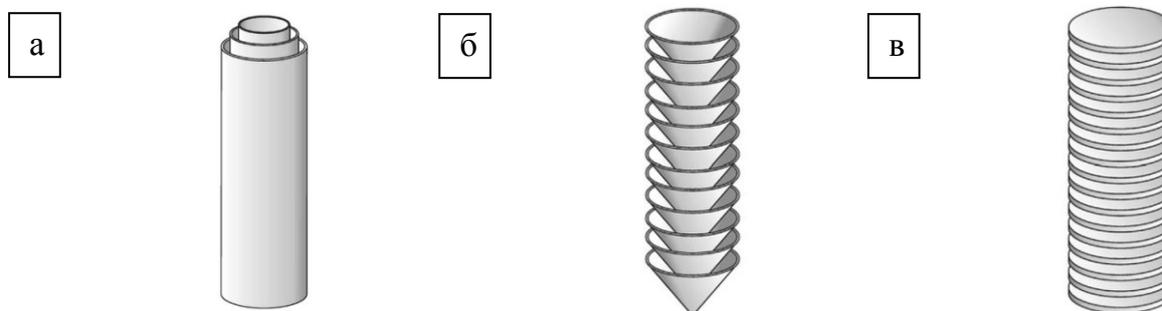


Рисунок 1. Структуры графитовых волокон с разным расположением базальных плоскостей: а – коаксиально-цилиндрическая (УНТ), б – коаксиально-коническая, в – плоскопараллельная.

Структурные характеристики и морфология УНВ целиком зависят от условий их получения. В работе [27] сделано заключение, что одним из основных факторов в управлении морфологией УНВ является температура реакционной среды.

Разнообразие структурных, морфологических и размерных характеристик порождает широкое разнообразие свойств УНВ, благодаря которым они находят применения в различных областях науки, техники и производства. Наиболее часто УНВ используют в качестве адсорбентов [28], в электронике [29], при производстве резины и бетона с улучшенными свойствами, а также их исследуют как перспективные компоненты систем хранения водорода (hydrogen storage systems) [30, 31]. Так, показано, что введение в резину углеродного волокна повышает ее стойкость к абразивному износу, термическую стойкость и эластичность [32, 33]. Бетон, модифицированный УНВ, демонстрирует намного более высокую прочность, морозостойкость и водонепроницаемость по сравнению с бетоном без добавок [34, 35]. Широко применяются полимерные нанокомпозиты, синтезируемые на основе УНВ. Указанные композиты используются в автомобилестроении (улучшение характеристик автомобильных шин, уменьшение массы и увеличение прочности элементов кузова) уже много лет, и с каждым годом объем их применения растет [36]. Наиболее важным преимуществом углеродного волокна является высокая прочность при небольшом весе. Использование композитов в автомобилестроении позволяет снизить массу транспортного средства на 20-25%. За счет этого заметно снижается расход горючего [37]. В области электроники нановолокна наряду с нанотрубками вызывают повышенный интерес как компоненты вакуумного микроэлектронного оборудования [38], для создания дисплеев нового поколения [39]. Композиты с УНВ находят применения в аккумуляторных батареях [40] (используются в качестве электродов или вспомогательных материалов: они обладают химической и термической стабильностью, безвредны для окружающей среды [41]).

Широко применяются УНВ в катализе в качестве носителей активных частиц [42–46]. УНВ являются мезопористыми материалами с большой доступной поверхностью, что является преимуществом носителя в быстрых реакциях с газообразными и жидкими реагентами.

Непрерывное расширение области применения УНВ и увеличение интереса к ним по причине многообразия свойств способствуют созданию наиболее простых и доступных способов их получения. Именно таким способом на сегодняшний день является получение УНВ по механизму карбидного цикла (МКЦ), описанный ниже.

1.2.2. Синтез углеродных нановолокон. Механизм карбидного цикла

Первые методики получения УНВ основывались на продолжительном отжиге при высоких температурах различных волокнистых материалов: вискозы и полиакрилонитрила и др. (PAN-процесс) [25, 26]. Данный процесс длительное время являлся основным способом синтеза УНВ. С быстрым развитием сферы нанотехнологий, у исследователей возник интерес к получению наноструктурированных волоконных углеродных материалов более простыми и удобными способами. Так, был предложен способ каталитического разложения углеводородов разной природы на частицах металлов триады железа и их сплавах с другими металлами [1, 4, 16, 22–24, 47]. Важными преимуществами данного подхода являются сравнительно невысокая температура реакционной среды (300–800 °С) и возможность получения углеродных волокон с различными кристаллографическими и морфологическими характеристиками. Последовательность стадий такого синтеза описывается МКЦ [4, 22, 24], суть которого заключается в предпочтительном разложении углеводородов в диапазоне температур 300–800 °С на некоторых, наиболее активных (так называемых «лобовых»), гранях кристаллов металлов с образованием промежуточных поверхностных карбидоподобных соединений (рис. 2). Атомы углерода, которые образуются в результате распада этих соединений, растворяются в металлической частице и путем диффузии через ее объем транспортируются к «тыльным» граням кристаллов металлов, где углерод выделяется в виде УНВ. Металлы триады железа способны образовывать неустойчивые карбиды, которые являются интермедиами в процессе синтеза УНВ. Эту особенность элементов Fe, Co и Ni объясняют заполненностью их электронной 3d-оболочки. При увеличении числа 3d-электронов выше пяти химическое сродство металлов 4-го периода к углероду резко снижается, что препятствует образованию устойчивых карбидов. В случае синтеза УНВ на металлах и сплавах происходит разрушение катализаторов под действием агрессивной среды. Такое явление называют углеродной эрозией металлов [48].

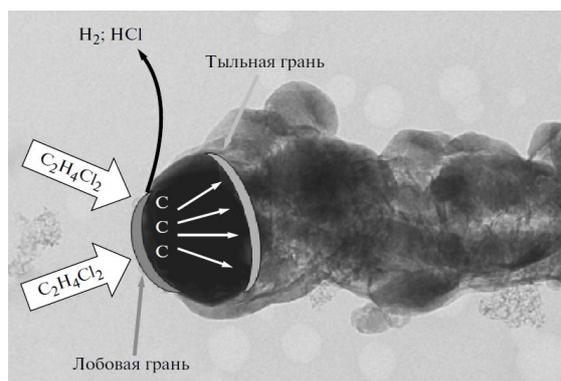


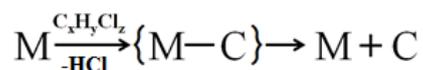
Рисунок 2. Схема протекания каталитической реакции по МКЦ на примере разложения 1,2-дихлорэтана на катализаторе Ni/Al₂O₃ [3].

Характер образующегося углеродного материала определяется свойствами металлических частиц катализатора, природой углеводорода, особенностями массопереноса атомов углерода через объем металлической частицы и температурой каталитического процесса. Авторы [49] выделяют основные факторы, определяющие рост углеродных продуктов по механизму карбидного цикла:

- 1) Скорость разложения углеводородов и образования свободных атомов углерода;
- 2) Скорость диффузионного переноса атомов углерода через объем металлической частицы;
- 3) Размеры и форма дисперсных частиц металла, распределение в них диффузионных потоков атомов углерода.

Установлено, что для получения структурно организованных углеродных волокон важно постоянство диффузионных потоков углерода и по интенсивности, и по пространственному распределению. При этом интенсивность этих потоков через объем металлической частицы должна быть невысокой, чтобы они успевали формировать структуру с минимальными искажениями и дефектами. С другой стороны, отклонение от этих условий, предпочтительных для синтеза базовых коаксиально-цилиндрических, коаксиально-конических и плоскопараллельных структур, может привести к изменению морфологических и кристаллографических свойств углеродных волокон. Вещества, взятые в качестве источника углерода, также влияют на структуру получаемых волокон. Для синтеза углеродных нанотрубок используют чистые углеводороды, такие как метан, ацетилен, этилен и т.д., а для получения УНВ других конфигураций – смеси углеводородов, в том числе хлорзамещенных [50, 51]. Образование УНВ наблюдалось также при каталитическом диспропорционировании СО [52].

Механизм образования УНВ при разложении хлоруглеводородов можно представить в виде схемы:



где М – металл триады железа или его сплав, {М–С} – промежуточное карбидоподобное соединение, $C_xH_yCl_z$ – хлоруглеводород. В результате разложения хлорзамещенных углеводородов наблюдается образование коаксиально-конических углеродных волокон [47].

Вывод к части 2 обзора. Углеродные нановолокна являются материалом с уникальными химическими и физическими свойствами. Разнообразие морфологии и строения обеспечивает углеродным нановолокнам высокий потенциал для практического применения в различных областях промышленности. Актуальность поиска простого, высокоэффективного и контролируемого способа синтеза УНВ по-прежнему высока.

1.3. Сплавы. Дисперсные пористые сплавы

1.3.1. Определение. Классификация

Дисперсными сплавами называют порошки изолированных частиц и нанесенные частицы металлов, содержащие атомы двух и более металлов, с размером частиц от 1 нм до 5 мкм. В сфере гетерогенного катализа разными авторами предлагаются различные определения термина «сплав». В работе [53] авторы называют сплавными катализаторами системы, которые в качестве активной фазы содержат биметаллические или полиметаллические композиции различного строения. Тошима в известной обзорной статье [54] называет сплавами структуры различного строения, состоящие из атомов двух разных металлов. Автор указанной работы относит к биметаллическим сплавам твердые растворы, интерметаллиды и структуры «core-shell». В работе [55] предлагается определять сплав как металлическую систему, состоящую из двух или более элементов и не зависящую от того, в какой степени и каким образом эти элементы перемешаны. В этой же работе предлагается более широкий вариант классификации сплавов по составу, который используют исследователи в области гетерогенного катализа. Все би- и полиметаллические сплавы можно разделить на 4 группы (рис. 3):

1) твердые растворы. Атомы металлов в кристаллической решетке распределены статистически. Сверхструктурного упорядочения нет. Согласно рентгенофазовому анализу являются однофазными.

- один металл в «ядре» и смесь двух остальных металлов в «оболочке»;
- один металл в «ядре», и два других металла по отдельности в двух разных оболочках (структура «ядро-оболочка-оболочка»).

Для изолированных частиц и порошков классификация может быть проведена по размеру [60, 61]:

- 1) Грубодисперсные частицы размером 1–100 мкм;
- 2) Высокودисперсные частицы – в пределах 10 нм – 1 мкм;
- 3) Ультрадисперсные частицы – в пределах 1–10 нм.

К иному типу дисперсных сплавов относятся пористые сплавы. Пористыми сплавами в международной литературе называются би- и полиметаллические системы, построенные из нано- или микрогазовых зерен, связанных перемычками в трехмерную структуру [62]. Они характеризуются развитой площадью поверхности, устойчивостью к спеканию и разветвленной структурой, способствующей процессам массопереноса. Согласно ИЮПАК, пористые материалы разделяют на макропористые (диаметр пор больше 50 нм – макропоры), мезопористые (диаметр пор составляет от 2 до 50 нм – мезопоры) и микропористые (диаметр пор меньше 2 нм – микропоры). В области химии функциональных материалов, объекты с диаметром пор менее 100 нм называют в том числе нанопористыми. Основными свойствами пористых материалов является развитая площадь поверхности и наличие жесткого каркаса. Поэтому представляется логичным тот факт, что наиболее важным химическим применением для дисперсных сплавов является катализ. Стремление к увеличению эффективности таких катализаторов постоянно возрастает. В ожидании синергетического эффекта в отношении активности и стабильности сплавных катализаторов, исследованы различные комбинации металлов. Двойным и тройным сплавам, их синтезу, изучению физико-химических свойств и потенциальных областей применения посвящено большое количество публикаций.

В нашей работе мы определим понятие «сплав» как металлический, дисперсный, однофазный, двойной или тройной твердый раствор замещения, т.к. образцы, которые являются предметом изучения в данной диссертации, являются по представленной выше классификации высокодисперсными, пористыми, однофазными двойными и тройными твердыми растворами замещения.

Рассмотрим способы получения дисперсных сплавов более подробно.

1.3.2. Способы получения двойных и тройных дисперсных сплавов

Способы получения порошков дисперсных сплавов условно разделяют на механические и физико-химические [63].

Суть механических способов заключается в измельчении металлического сплава в результате воздействия внешних сил без изменения химического состава. К ним относятся измельчение в твердом состоянии, грануляция – получение порошков из расплава [64], и электрический взрыв проволок. **Измельчение в твердом состоянии** производят в шаровых, вихревых, вибромельницах и мельницах планетарно-центробежного размола путем дробления и истирания в барабанах между размалывающими телами (обычно используются стальные или твердосплавные шары) или при помощи мощного вихревого потока. Размер частиц порошков сплавов составляет 40–300 мкм при шаровом размоле, 50–200 мкм при вихревом и до 60 мкм в вибромельницах и планетарно-центробежных мельницах. Недостатками данного способа получения порошков сплавов, как потенциальных катализаторов, являются большой размер частиц, а также загрязненность получаемых порошков продуктами истирания размалывающих тел и футеровки барабана. Из расплава порошки сплавов получают **методом грануляции**, при котором тонкая струя расплава после дробления о ленту транспортера охлаждается в воде. Порошки, получаемые таким способом, имеют сферическую или каплеобразную форму размером 500–1000 мкм. Они поступают, как правило, на дальнейшее измельчение. Особо крупный размер частиц и сложность процесса являются недостатками данного метода, не позволяющими получать двойные и тройные сплавные катализаторы.

К физико-химическим методам относятся синтез в плазменном дуговом разряде, сонохимический синтез, химическое восстановление солей металлов из раствора, гидротермальный синтез, травление (химическое, электрохимическое, при помощи жидкого металла), термолиз многокомпонентных соединений-предшественников.

Принцип **метода электрического взрыва** комбинации различных проволок в атмосфере инертного газа описывается в литературе двумя принципиальными моментами [65, 66]. Во-первых, это образование расплавленных кластеров, происходящее в условиях нагревания и последующего одновременного взрыва двух скрученных между собой проволок из разных металлов. Во-вторых, это коагуляция кластеров разных металлов с образованием наночастиц биметаллических сплавов. Соотношение металлов в сплаве задается путем варьирования диаметра металлических проволок. Так в работе [65] данным методом получены биметаллические сплавы в системе Ag–Cu. Размер полученных частиц составил 75–82 нм. Образцы сплавов, полученные в данной работе, содержали от одной до трех фаз

биметаллических твердых растворов различного состава. Аналогичным способом получены дисперсные сплавы и смеси сплавов в системах Ti–Ag, Fe–Ag [67], Ta–Cu [68], Fe–Pb [69], Ni–Cu, Al–Cu [70], Cu–Zn [71]. Несомненными преимуществами метода являются его простота и удобство, но трудности с воспроизводимостью состава конечных продуктов, получением полифазных смесей сплавов являются серьезными препятствиями на пути к применению данного метода для потокового получения сплавных катализаторов утилизации хлорорганических отходов. Способ получения дисперсных порошков наноразмерных сплавов в **плазменном дуговом разряде** по своей сути схож с методом электрического взрыва проволок. В качестве предшественников используют механическую смесь металлических порошков компонентов сплава [72, 73], а также двойные комплексные соли [74] или специально приготовленные массивные сплавы [75]. Через образец предшественника, помещенный в специальную установку, проходит плазменный дуговой разряд в атмосфере реакционной газовой смеси водорода и аргона, обеспечивая плавление металлических частиц или разложение комплексных солей с последующей возгонкой паров металлов и сплавлением. В настоящее время данным методом получен ограниченный ряд дисперсных би- и полиметаллических сплавных систем в виде смесей различного состава: Mn–Al (размер частиц 95 нм) [72], Co–Cr–Cu–Fe–Ni (80–120 нм) [73], Co–Pt (3–12 нм), Fe–Pt (7–9 нм) [74], Mg–Al (52–160 нм) [75]. Достоинства данного подхода заключаются в возможности легко контролировать химический состав сплавов, форму и размер наночастиц путем изменения параметров процесса: состав предшественников, концентрация водорода в реакционной газовой смеси, время реакции. Недостатками метода, как и в случае электрического взрыва проволок, является образование полифазных смесей сплавов различного строения.

Сонохимический синтез дисперсных металлов и сплавов осуществляют путем ультразвукового воздействия на исходные реагенты, содержащие переходные металлы. Сонохимический синтез осуществляют в реакционной установке, схематически представленной на рис. 5. В качестве предшественников используют растворы карбониллов металлов ($\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и другие) в высококипящих алканах, либо ацетилацетонаты металлов в присутствии восстанавливающих агентов, например, трифенилфосфина или диэтилалюмогидрида [76]. При этом размер полученных частиц не превышал 10 нм. При использовании в качестве исходных реагентов смеси карбониллов металлов получают дисперсные сплавы. В работе [77] получен ультрадисперсный сплав Fe–Co путем ультразвукового воздействия на раствор карбониллов железа и кобальта в декане. Размер частиц полученного сплава составляет 6–10 нм. Аналогичным образом, из раствора соответствующих карбониллов, получены серии сплавов в системах Co–Ni [78] и Fe–Ni [79]. Размер частиц не превышал 10 нм в случае сплавов Co–Ni и 25 нм в случае сплавов Fe–Ni. Тот

же подход был взят за основу при разработке методик сонохимического синтеза тройных сплавов: в работе [80] ультрадисперсные сплавы Pd–Co–Pt с размером частиц <10 нм получены из смеси ацетилацетонатов соответствующих металлов. Помимо сплавов в описанных выше системах, с использованием данного метода получены разнообразные дисперсные двойные и тройные сплавы: Au–Pd, Co–Cu, Fe–Pt, Hg–Pd, Au–Ru, Pt–Cu, Fe–Ag–Pt [56]. Преимущество сонохимического синтеза заключается в простоте и удобстве применяемой методики. Недостатками данного подхода являются ограниченный выбор предшественников и, следовательно, качественного состава сплавов, а также неоднородность структуры получаемых сплавных частиц. В работах [78, 79] показано, что в рамках одной методики авторы получили как аморфные, так и кристаллические дисперсные порошки сплавов. Следует отметить, что неоднородность структуры получаемых сплавов напрямую влияет на воспроизводимость и корректную оценку результатов каталитического эксперимента что может быть критическим для применения указанных объектов в катализе.

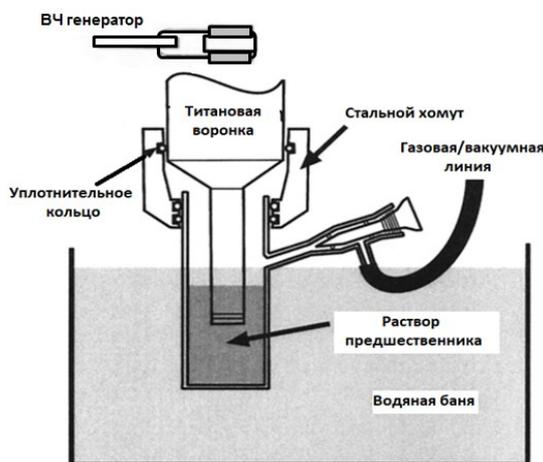


Рисунок 5. Схема реакционной установки для сонохимического синтеза дисперсных порошков металлов и сплавов [81].

Химическое восстановление солей металлов в растворе с получением порошковых пористых дисперсных двойных и тройных сплавов характеризуется многообразием методик синтеза. Данным способом получены двойные сплавы в системах Ni–Cu, Ni–Zn, Co–Cu, Co–Ni, Pt–Co [82–84] и тройные сплавы в системах Pd–Pt–Ni, Co–Ni–Cu, Pt–Pd–Co, Ni–Au–Cu [85–88]. В качестве восстановителей использовали водород (Pd–Pt–Ni), гидразин (Ni–Cu, Ni–Zn, Co–Cu, Co–Ni, Co–Ni–Cu) и боргидрид натрия (Pt–Co, Pt–Pd–Co, Ni–Au–Pd). Во всех указанных работах были получены нанодисперсные порошки сплавов, размер зерен которых не превышает 40 нм. Суть метода химического восстановления заключается в растворении исходных солей металлов в органическом растворителе (например, этиленгликоле) или воде с последующим добавлением в полученный раствор восстановителя. Полученная смесь активно

перемешивается в течение определенного времени до восстановления металлов, при температуре до 100 °С. Существенным недостатком метода является необходимость добавления в ходе синтеза стабилизирующего агента ПАВ (например, поливинилпирролидона), который, будучи примесью, может оказывать влияние на каталитическую активность получаемых сплавов.

Гидротермальным синтезом называют метод получения веществ с использованием физико-химических процессов в закрытых системах, которые протекают в водных растворах при температурах выше 100°С и давлениях выше 1 атмосферы [56]. В работе [89] методом гидротермального синтеза получены однофазные дисперсные частицы сплава в системе Ni–Fe размером 750 нм. Суть подхода заключалась в восстановлении гидразином растворенных в воде предшественников Ni²⁺ и Fe²⁺ в присутствии стабилизатора в автоклаве при 120 °С. По сообщению авторов аналогичным способом в работе [90] получены дисперсные частицы сплава в системе Ni–Cu, однако, согласно дифрактограмме, приведенной в работе, авторами получена смесь двух фаз – никеля и меди. Кажущаяся простота гидротермального синтеза нивелируется созданием сложных условий его проведения. Возникает вопрос о рентабельности данного подхода к синтезу сплавных катализаторов в отношении перспективы его широкого применения на производственном уровне.

Другой метод получения дисперсных материалов заключается в **химическом вытравливании** наиболее активного металла из заранее приготовленного массивного сплава. Синонимами данного термина в англоязычной научной литературе являются термины dealloying, selective leaching, demetalification, parting и selective corrosion [91]. Данный метод представляет собой процесс удаления вспомогательных компонентов заранее приготовленного полиметаллического сплава в контролируемых условиях. Данный сплав, как правило, состоит из благородных и неблагородных металлов. При определенном воздействии, чаще всего путем обработки приготовленных сплавов реагентами, наиболее активный компонент селективно удаляется из кристаллической решетки сплава. Во время этого атомы металлов-компонентов целевого сплава быстро диффундируют на границе раздела сплав – реакционная среда и претерпевают самосборку в разветвленные пористые структуры. Необходимым условием протекания процесса травления является существенное различие равновесного электрохимического потенциала окисления вымываемого компонента и компонентов получаемого дисперсного пористого сплава.

Характерным представителем нанопористых дисперсных материалов, полученных данным способом, является никель Ренея. Никель Ренея – микрокристаллический пористый никелевый катализатор, широко используемый в процессах гидрирования или восстановления водородом органических соединений (например, гидрирования аренов, алкенов, растительных

масел и т. п.), а также в процессах изомеризации и окисления [92]. Никель Ренея представляет собой серый ультрадисперсный порошок (размер частиц обычно 400–800 нм), содержащий, помимо никеля, некоторое количество алюминия (до 15 вес.%) и насыщенный водородом (до 33 ат.%). Частицы порошка имеют большое количество пор, удельная поверхность составляет около 100 м²/г. Структурная и термическая стабильность никеля Ренея в восстановительной атмосфере позволяет использовать его в качестве катализатора различных реакций [93]. Получают никель Ренея по различным методикам. В качестве примера можно привести методику, когда сплавление никеля с алюминием проводят при 1200 °С. После чего размолотый сплав для удаления алюминия обрабатывают горячим водным раствором гидроксида натрия с концентрацией 10–35 %. Остаток промывают водой в атмосфере водорода. Аналогичным способом получены дисперсные сплавы в системах Pt–Ru [94], Pd–Ni [95].

При получении пористых сплавов в системах Pt–Fe [96], Pt–Ni, Pt–Cu, Rh–Ni, Pd–Ni, Co–Pt использован метод химического травления кислотами (азотной, серной) [97–100]. Травление массивного сплавного предшественника может быть осуществлено также электрохимическим способом [101, 102]. Его суть заключается в растворении компонента сплава с образованием пористой структуры под действием постоянного электрического тока. Так были получены биметаллические пористые порошки сплавов в системах Pd–Au [103] и Fe–Pt [104] из тройного сплава Pd–Au–Ni и Fe–Pt–В соответственно. Размер зерен и перемычек полученных сплавов в случае Pd–Au составляет 10–20 нм, в случае Fe–Pt – 7 нм.

Помимо «традиционных» способов травления существуют и более «экзотические» подходы к получению дисперсных пористых сплавов, такие как травление жидким металлом. Принцип получения пористой структуры сплава заключается в том, что травление протекает за счет селективного растворения компонентов сплава в жидком металле. В качестве металла-растворителя обычно применяют Cu, Mg, Bi. «Жертвенный» компонент травящегося сплава подбирают на основе значения энтальпий смешения компонентов сплава и жидкого металла: важно, чтобы для вымываемого компонента значение данной величины было отрицательным, а для компонентов получаемого пористого сплава – положительным. Таким образом были получены дисперсные пористые порошки сплавов в системах Co–Cr [105], Fe–Co и Fe–Cr [106]. В случае Co–Cr проводили травление массивного тройного сплава Co–Cr–Ni расплавленным висмутом. Размер фрагментов сплава после травления составил 55 нм. В случае Fe–Co травление проводили жидкой медью, а в роли предшественника выступал тройной сплав Fe–Co–Ni. Полученный биметаллический сплав представлен системой перемычек диаметром 1–2 мкм. Аналогичным образом был получен сплав в системе Fe–Cr с более крупными перемычками – 4 мкм – из Fe–Cr–Ni травлением жидким магнием. Общие недостатки методов травления заключаются в ограниченном выборе металлов-компонентов получаемого сплава и в

неполном удалении вспомогательного компонента (особенно данная проблема актуальна при работе со сплавами благородных металлов).

Метод термолитза многокомпонентных предшественников (*single-source precursors*), которые содержат в своем составе все необходимые компоненты сплава, является одним из перспективных способов получения наносплавов. Возможность задавать необходимое соотношение атомов металлов составом предшественника является ключевым преимуществом данного метода.

Одним из вариантов такого предшественника являются изоморфные твердые растворы изоструктурных солей металлов (пример: $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]_x[\text{IrCl}_6]_{1-x}$ в работе [107]). Данные соединения содержат металлы в различном соотношении, которые находятся в близком контакте в структуре прекурсора. Это условие обеспечивает образование при термолитзе гомогенного наносплава с заданным составом. Подбор изоструктурных солей не является простой задачей, так как исходные соли могут сильно различаться по термическим свойствам, что при термолитзе неизбежно приведет к получению двухфазных сплавов.

Помимо изоморфных твердых растворов солей металлов в качестве многокомпонентного предшественника двойные комплексные соли (ДКС). ДКС – это комплексные соединения, содержащие в своем составе атомы разных металлов в анионной и катионной части, которые можно описать единой формулой $[\text{ML}_n][\text{M}'\text{L}'_m]$, где М и М' – комплексообразующие металлы, а L и L' – соответствующие лиганды. Термолитз ДКС при низких температурах (100–400 °С) приводит к получению наноразмерных сплавов (рис. 6). Данные сплавы обычно представляют собой либо фазы неупорядоченных твердых растворов, либо интерметаллиды. Синтез большинства ДКС легко осуществляется в водном растворе ввиду их малой растворимости, поэтому данный метод приобретает серьезные преимущества в технологическом отношении. Например, трехмаршрутные катализаторы (TWC) очистки выхлопных газов (окисление СО и углеводородов, восстановление оксидов азота), содержащие в качестве активных компонентов мелкодисперсные металлические частицы Pd–Rh, получили путем разложения ДКС $[\text{PdEn}_2]_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_2$ [108]. Данный метод, в отличие от традиционного в промышленности способа приготовления TWC, позволяет получать на поверхности носителя устойчивые высокодисперсные металлические частицы. Традиционным в промышленности методом является пропитка по влагоемкости оксидных носителей водными растворами солей металлов с последующим прокаливанием полученных образцов в различной газовой атмосфере [109]. ДКС служат предшественниками для множества биметаллических сплавов, которые применяют в области гетерогенного катализа: Ni–Pd, Ni–Pt, Pd–Zn, [110, 111] Pt–Zn [110, 112], Rh–Pd [113–116], Co–Fe [117], Co–Pd, Co–Pt [111, 114, 118], Ru–Co, Ru–Ni [119], Ir–M, Cr–M, Ru–M, где M = Pt, Pd [114, 120], Au–Pt [121], Au–Pd [122–124], Au–Ir, Au–Rh [125–127], Au–Cu [128, 129], Ru–

Cu [130]. Уникальность данных предшественников также заключается в том, что они позволяют успешно получать однофазные двойные и тройные сплавы в случае несмешивающихся (Au–Ir, Au–Rh, Au–Ir–Rh) или частично смешивающихся металлов (Pd–Rh; Pd–Ru, Au–Pt) [125, 127]. Основным недостатком данного подхода заключается в невозможности непрерывного регулирования состава получаемых сплавов.

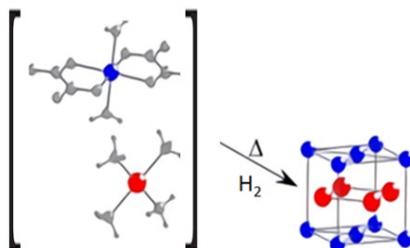


Рисунок 6. Принципиальная схема получения биметаллических сплавов методом термолиза ДКС [118].

Другим многокомпонентным предшественником, позволяющим путем восстановительного термолиза получать однофазные сплавы, являются микрогетерогенные смеси. Микрогетерогенные смеси обычно получают соосаждением исходных солей металлов в неравновесных условиях. В качестве конкретного примера получения указанного предшественника можно привести совместное соосаждение гидроксокомплексов кобальта и никеля из водного раствора исходных нитратов путем воздействия гидроксида натрия в качестве осадителя [131]. Исходные соли могут быть неизоструктурными, что позволяет использовать практически любую комбинацию солей, способных сосуществовать в одном растворе. Микрогетерогенные смеси позволяют варьировать заданное соотношение металлов в дисперсном сплаве. Недостатком метода является то, что микрогетерогенные смеси обладают худшей степенью перемешивания компонентов по сравнению с ДКС, что может затруднить получение гомогенных по составу дисперсных сплавов.

Для разработки максимально удобной методики синтеза сплавных катализаторов утилизации хлорорганических отходов, необходимо подробно рассмотреть описанные в литературе методики синтеза конкретных сплавов, являющихся объектами исследования в настоящей диссертации.

1.3.3. Синтез и применение сплавных катализаторов в системах Ni–M (M=Pd, Pt, Mo, W) и Ni–Mo–W

Pd и Pt – благородные металлы, которые проявляют высокую каталитическую активность в разнообразных процессах. Этим фактом можно объяснить повышенный интерес к сплавам Ni–Pd и Ni–Pt в качестве катализаторов, (в том числе нанесенных), представленный в виде большого количества исследований, описанных в литературе. Сплавные катализаторы Ni–Mo, Ni–W и Ni–Mo–W описаны не так широко, но, несмотря на это, интерес к ним в последнее время активно возрастает ввиду проявления ими высокой активности в ряде электрокаталитических реакций.

Ni–Pd

В литературе представлены методики, описывающие получение как нанесенных катализаторов Ni–Pd, так и катализаторов в виде изолированных частиц сплава. Нанесенные катализаторы получены преимущественно путем электрохимического осаждения пленок сплавов из растворов солей на подложку [132–134] или пропиткой пористого материала (C, MgO, Al₂O₃, SiO₂ и TiO₂) по влагоемкости совместным раствором предшественников. Дисперсные порошки сплавов в изученных автором диссертации работах получены восстановлением комплексных ионов никеля и палладия боргидридом натрия (или калия).

Электрохимическое осаждение позволяет получать пленки сплавов Ni–Pd различной морфологии. Пористые пленки Ni–Pd с высоким содержанием Pd – 47–81 ат.% – получены импульсным электроосаждением из водного раствора смеси прекурсоров – ацетата палладия и сульфата никеля [132]. Полученный предшественник прокачивали при 400 °C в течение 2 часов в токе азота. Полученные катализаторы, представляющие собой смесь твердых растворов Ni–Pd с ГЦК структурой, с присутствием фазы NiO, которые проявляют большую активность в реакции восстановления 4-нитрофенола боргидридом натрия, по сравнению с чистым никелем. Присутствие фазы оксида в составе готового катализатора, по мнению автора диссертации, является серьезным недостатком предложенной методики синтеза сплавов Ni–Pd. В работе [133] по схожей методике электрохимическим осаждением на золотую подложку из водного раствора, содержащего 2 М NH₄Cl, 0,1 М этилендиамина и различное соотношение хлоридов палладия и никеля, получены пленки сплавов Ni–Pd, содержащих 24–80 ат.% Pd. Образование однофазных твердых растворов подтверждается методом РФА. Согласно данным электронной микроскопии, поверхность пленок характеризуется шероховатостью, степень которой увеличивается с увеличением концентрации Pd в сплаве. Данные пленки не продемонстрировали синергетического эффекта в каталитической реакции окисления этанола в

щелочной среде. Похожим способом в работе [134] проведено электроосаждение пленок Ni–Pd на титановую подложку. Металлы осаждали из совместного щелочного раствора NiSO_4 и PdCl_2 в присутствии сульфата натрия и этилендиамина. Состав полученных пленок сплава лежит в диапазоне от 5 до 36 ат.% Pd. Пленки представляют собой однофазные твердые растворы и имеют зернистую, глобулярную структуру, размер глобул составляет 2,8–4,5 мкм для разных составов. Осажденные на подложку сплавы Ni–Pd в электрокаталитической реакции окисления метанола в присутствии KOH проявляют значительно более высокую активность, чем аналогично приготовленный монометаллический никель. Несмотря на схожесть описанных электрохимических подходов к синтезу пленок Ni–Pd, только в данной работе удалось достичь получения однофазных сплавов.

Другой способ получения нанесенных сплавов – пропитка носителя по влагоемкости – является наиболее распространенным способом получения сплавных катализаторов. Суть метода заключается в пропитке пористого носителя раствором соли переходных металлов с последующей сушкой и прокаливанием, при этом объем раствора должен быть полностью поглощен носителем. Так, в работе [135] катализаторы в виде нанесенных на активированный уголь частиц Ni–Pd (Ni–Pd/C) с содержанием Pd 20–60 мол.% получены путем пропитки по влагоемкости углеродного носителя совместным насыщенным раствором солей $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ в воде с последующим прокаливанием полученного предшественника по двухстадийной программе: сначала при 500 °C в течение 2 часов в атмосфере гелия, а затем при 450 °C в течение 2 часов в атмосфере водорода. Согласно данным РФА, синтезированные образцы представляют собой полифазные системы, содержащие смесь из нескольких сплавов различного состава и оксида никеля. Показано, что в реакции гидрирования олеиновой кислоты такие катализаторы работают активнее, чем аналогичные катализаторы Ni–Cu/C, полученные в этой же работе по аналогичному методу. Тем не менее, автор диссертации считает некорректным сравнение каталитических свойств полифазных объектов. В работе [136] получены катализаторы Ni–Pd, нанесенные на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ пропиткой носителя водным раствором нитратов никеля и палладия. После пропитки катализатор сушили при 80 °C и прокаливали при разных температурах (450, 600 и 750 °C) в течение 4 часов на воздухе. Перед испытанием катализаторы восстанавливали в токе водорода, в течение 3 часов при 700 °C. Таким образом была получена и испытана серия сплавов с содержанием Pd 0, 5, 10, 15, 20 вес.%. По данным РФА, после данной процедуры, восстановленный катализатор представляет собой смесь двух фаз – чистого Ni и твердого раствора Ni–Pd, нанесенную на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Наибольшую активность в реакции разложения метана с образованием УНВ проявляет катализатор с содержанием Pd 15 вес.%. Также в работе показано, что увеличение температуры прокаливания катализаторов понижает их активность в данной реакции. Интересно сравнить

результаты данной работы с результатами, представленными в другой работе [137] с практически аналогичным способом синтеза сплавов Ni–Pd, нанесенных на γ -Al₂O₃. Согласно данным РФА, на поверхности носителя образовались твердые растворы Ni–Pd. Данные сплавы проявляют активность большую, чем у монометаллических образцов Ni и Pd и ряда биметаллических нанесенных сплавов Pd–Rh, Pd–Ag, Pd–Co, Pd–Fe. В работе [138], представленной ранее этими же авторами, рассматривалась серия биметаллических катализаторов Ni–Pd, нанесенных на различные носители – углеродные волокна (УВ), MgO, Al₂O₃, SiO₂ и TiO₂. В реакции разложения метана с образованием УНВ, наибольшую активность и стабильность демонстрирует катализатор, нанесенный на УВ. Катализаторы Ni–Pd получали способом аналогичным способу, описанному выше – пропитка по влагоемкости носителя предшественниками хлоридом палладия и нитратом никеля. Однако, согласно представленным авторами данным РФА, в результате синтеза образуются полифазные сплавы, несмотря на то, что подход к синтезу катализаторов был аналогичным описанному выше, что вызывает вопросы и сомнения у автора диссертации. Таким же способом в другой работе получен сплав Ni–Pd, нанесенный на SiO₂, который, будучи твердым раствором с пористой морфологией, активно работает в реакции гидрирования фурана и его производных [139].

Способ восстановления ионов Ni и Pd боргидридом натрия позволяет получать как нанесенные сплавные катализаторы, так и наночастицы сплава без носителя (изолированные частицы). Синтез наночастиц Ni_{1-x}Pd_x (x= 0,10–0,75), размером 2–4 нм, проводили восстановлением ионов никеля и палладия в совместном водном растворе боргидридом натрия в присутствии поливинилпирролидона (ПВП) в качестве стабилизатора [140]. Полученный раствор выдерживали в ультразвуковой бане в течение 10 мин с образованием суспензии биметаллических частиц Ni–Pd. Данные катализаторы в форме водной суспензии проявляют активность в реакции гидрирования фурана при комнатной температуре. Наиболее высокую активность показал сплавной катализатор с содержанием 10 ат.% Pd. Похожим способом в работе [141] получили биметаллические катализаторы Ni–Pd, закрепленные на углеродном носителе (carbon black) или на восстановленном оксиде графена. Ацетат палладия и сульфат никеля растворили в воде, после чего добавляли последовательно ПВП и NaBH₄. Выпавший осадок фильтровали, тщательно промывали, сушили и прокаливали в атмосфере азота в течение 2 часов, при 400 °С. Процесс закрепления частиц сплава на носителе осуществляли следующим способом: в гомогенную суспензию углерода или оксида графена с этанолом добавляли частицы сплава и помещали полученную смесь в ультразвуковую баню с последующей сушкой на воздухе. Наибольшую активность в реакции восстановления 4-нитрофенола демонстрирует биметаллический сплав, нанесенный на оксид графена, по сравнению с аналогичными образцами без носителя, а также с образцами, нанесенными на носитель carbon black. В работе

[142] получены катализаторы Ni–Pd, нанесенные на углеродный носитель (УНТ). Для этого хлорид палладия и ацетат никеля растворяли в водном растворе HCl, после чего pH раствора доводили до 9 при помощи раствора KOH. Затем, под действием ультразвука, к раствору добавляли суспензию с необходимым количеством УНТ. Спустя 20 мин к суспензии добавляли по каплям раствор $K[BH_4]$, и всю реакционную смесь оставляли под действием ультразвука на 2 часа, для полного восстановления солей предшественников до металлов. Далее суспензию центрифугировали, промывали и сушили под вакуумом в течение суток. Полученные сплавы имеют следующие атомные составы (Pd:Ni): 52:48; 35:65; 70:30. Согласно данным РФА, полученные катализаторы представляют собой однофазные твердые растворы на поверхности носителя в случае образца с составом 52:48. Катализатор состава 52:48 демонстрирует наибольшую активность и стабильность по сравнению с катализаторами других составов, а также по сравнению с аналогично приготовленным монометаллическим палладиевым катализатором в электрокаталитической реакции окисления муравьиной кислоты.

Интересный и экзотичный способ получения сплавных катализаторов Ni–Pd с частицами типа core-shell предложен в работе [143]. В качестве предшественника палладия предлагают использовать заранее полученный коллоидный раствор, в котором атомы Pd образуют наноструктуры в форме кубов. Такие структуры получали путем введения $Na_2[PdCl_4]$ в горячий раствор, содержащий аскорбиновую кислоту, бромид-ионы и ПВП. В таких условиях происходит восстановление ионов палладия и их сборка в нанокубы. Катализаторы с частицами Ni–Pd типа core-shell (Pd@Pd–Ni) получали путем смешивания ацетилацетоната никеля, олеиламина и коллоидного раствора палладия в олеиламине в колбе при нагревании 200 °C на масляной бане в течение 3 часов. Затем раствор охлаждали, центрифугировали, и полученный осадок тщательно промывали этанолом и оставляли в виде дисперсии в гексане. Образуется сплав с ГЦК структурой. Данные катализаторы проявляют высокую активность и наибольшую селективность в реакции гидрирования хлорнитробензола по сравнению с чистым палладием и аналогичными core-shell частицами Pd@Pd–Ag, Pd@Pd–Cu.

Описанные выше работы по синтезу Ni–Pd сплавов и исследованию их активности в ряде каталитических реакций указывают на значительный потенциал данной системы для разработки эффективных катализаторов важных химических процессов и на необходимость поиска новых синтетических подходов к получению дисперсных сплавов Ni–Pd.

Ni–Pt

Предложенные в литературе способы получения катализаторов на основе сплавов Ni–Pt для применения в различных реакциях многообразны. Сплавные катализаторы Ni–Pt в большинстве случаев получают в закрепленном на различные углеродные носители состоянии.

Существуют исследования по синтезу и изучению каталитических свойств сплавов Ni–Pt, нанесенных на γ -Al₂O₃, и сплавов без носителя.

Дисперсные сплавы Ni–Pt, закрепленные на углеродном носителе (carbon black) и являющиеся катализаторами в реакции электровосстановления кислорода (ORR), получены совместным восстановлением солей металлов из растворов. В ходе синтеза Pt[acac]₂ и Ni[acac]₂ растворяли в смеси 1,2-гексадекандиола и дифенилового эфира [144]. Полученный раствор нагревали при перемешивании при 110 °С в течение 20 мин. Затем к раствору последовательно добавляли олеиновую кислоту, олеиламин и углеродный носитель. Суспензию нагревали до 220 °С в течение 30 мин, после чего к ней прикапывали Li[BEt₃H]. Полученную смесь кипятили с обратным холодильником при 270 °С в течение 30 мин, после чего охлаждали до комнатной температуры, фильтровали осадок и сушили в вакууме при 60 °С. С целью удаления органических примесей, полученный осадок прокаливали при 230 °С в течение 4 ч в атмосфере N₂. Полученный сплав представляет собой твердый раствор, с соотношением металлов Pt:Ni 55:45. Размер частиц сплава составил 2,5 нм. Как показали измерения, в реакции электровосстановления кислорода в среде 0,1 М HClO₄ электрод со сплавным катализатором Ni–Pt/C работает эффективнее электрода с монометаллическим катализатором Pt/C, полученного аналогичным способом. В работе [145] более простым способом получены биметаллические наночастицы Ni–Pt со структурой core-shell путем последовательного восстановления боргидридом натрия смеси Ni(CH₃COO)₂ и H₂[PtCl₄] в присутствии олеиламина при нагревании. Полученный осадок центрифугировали и фильтровали. Затем полученные наночастицы закрепляли на углеродном носителе Vulcan XC-72 путем длительного совместного перемешивания. В отличие от предыдущего подхода, в данной методике восстановление солей происходит последовательно и при помощи неорганического восстановителя. Полученные частицы имели состав Ni:Pt 100:20. В реакции ORR электровосстановления кислорода такие катализаторы демонстрируют более высокую активность по сравнению с монометаллическим Pt-катализатором. В работе [146] сплавные катализаторы Ni–Pt, закрепленные на углеродном носителе Vulcan XC72R, получены другим, более сложным, многоступенчатым способом. В начале к суспензии безводных солей PtCl₂ и NiCl₂ в тетрагидрофуране добавляли по каплям, при перемешивании, избыток восстановителя – N(C₄H₉)₄[BEt₃H]. Полученную смесь перемешивали в течение 4 часов до полного растворения осадка. Затем полученный раствор добавляли по каплям при перемешивании к суспензии углеродного носителя в ТГФ. Полученную совместную суспензию перемешивали в течение 12 часов, с последующим добавлением этанола. После этого осадок фильтровали и сушили в течение 12 ч в атмосфере N₂ при 25 °С. Далее высушенный осадок, с целью удаления органической пленки, подвергали трехступенчатому прокаливанию при 300 °С, в течение 30 мин, последовательно в атмосферах:

N_2 , N_2/O_2 , H_2 . Полученный катализатор представляет собой твердый раствор Ni–Pt с частицами, размером 2,8 нм, закрепленными на углеродном носителе. Соотношение металлов в сплаве 1:1. В электрокаталитической реакции окисления $Na[BH_4]$, полученный катализатор проявляет высокую активность, в том числе по сравнению с аналогично полученными катализаторами на основе сплавов Pt–Ir и Pt–Au.

Носители для Ni–Pt катализаторов могут быть не только углеродными. В работе [147] получены сплавные нанесенные катализаторы Ni–Pt/ γ - Al_2O_3 пропиткой по влагоемкости носителя совместным раствором $[Pt(NH_3)_2](NO_2)_2$ и $Ni(NO_3)_2$. Пропитанный раствором носитель сушили при 100 °С в течение 2 ч и прокаливали при 600 °С в течение 2 ч. Таким образом были получены сплавные катализаторы с содержанием 0,4 вес.% Pt, 99,6 вес.% Ni и 4 вес.% Pt, 96 вес.% Ni. В реакции разложения метана с образованием углеродного материала полученные катализаторы проявляли высокую активность и стабильность.

Помимо нанесенных катализаторов, в литературе также описаны подходы к синтезу изолированных сплавных катализаторов. В работе [148] дисперсный сплав Ni–Pt получен путем восстановления хлоридов платины и никеля боргидридом натрия $Na[BH_4]$. Соли Ni и Pt растворяли в воде, затем в полученный раствор при перемешивании добавляли избыток $Na[BH_4]$. Полученный осадок фильтровали, промывали водой и сушили. Таким образом были получены образцы с соотношением металлов Ni:Pt 1:1 и 1:3. Полученные сплавы являются твердыми растворами, размер частиц – 3–4 нм. Данные сплавы испытаны в реакции электроокисления метанола, где проявили более высокую каталитическую активность, чем чистая платина, полученная по той же методике. В работе [149] частицы Ni–Pt получены путем восстановления солей металлов гидразином $N_2H_4 \cdot H_2O$. В качестве источника металлов использованы $NiSO_4$ и $H_2[PtCl_6]$. Через раствор данных солей в цетилтриметиламмоний бромиде пропускали N_2 при перемешивании в течение 5 мин, затем оставляли перемешиваться в герметично закрытом сосуде в течение 30 мин. Затем в раствор добавляли гидразин и перемешивали до его окрашивания в черный цвет. Полученный осадок фильтровали, промывали водой, сушили в вакууме и хранили в эксикаторе. Соотношение металлов Ni:Pt в катализаторах составляет 64:36, 80:20 и 96:4. Средний размер частиц всех катализаторов – 20 нм. В реакции восстановления 4-нитрофенола боргидридом натрия полученные образцы продемонстрировали высокую активность. Авторы называют полученные катализаторы «сплавными», однако в работе не представлено убедительных данных, подтверждающих образование твердых растворов.

Описанные выше работы по синтезу различных сплавных Ni–Pt катализаторов и исследованию их активности в ряде каталитических реакций указывают на существенный потенциал данной системы для разработки эффективных катализаторов химических процессов,

протекающих, по большей части, в топливных элементах. Вместе с тем прослеживается необходимость расширения ряда каталитических процессов для тестирования активности сплавов Ni–Pt в совокупности с необходимостью поиска новых подходов к синтезу дисперсных биметаллических сплавов в данной системе.

Ni–Mo

В литературе приведен ряд работ, описывающих получение сплавов Ni–Mo по схожим методикам. Сходство методик обусловлено тем, что большинство катализаторов Ni–Mo являются пленками, приготовленными для испытания в реакциях электрокаталитического выделения водорода (HER), кислорода (OER), восстановления кислорода (ORR). В работе [150] биметаллические катализаторы получены по двухступенчатой синтетической методике. Вначале был приготовлен совместный водно-аммиачный раствор $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ и $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, с мольным соотношением металлов Ni:Mo 6:4, который затем подвергали быстрому нагреву до 110 °C в присутствии этиленгликоля. В результате происходило выпадение осадка – смеси оксидов Ni и Mo. Осадок центрифугировали, сушили и прокачивали в восстановительной атмосфере (смеси водорода и азота) вначале при 200 °C в течение 30 мин, а затем при 450 °C в течение 1 ч с получением черного нанокристаллического порошка. В данной работе не представлено данных о фазовом составе полученного катализатора. Используя метод ЭДС в качестве метода элементного анализа, авторы полагают, что в конечном продукте доля Mo гораздо ниже, чем было задано исходно. Тем не менее, данные катализаторы продемонстрировали высокую активность и стабильность в электрокаталитической реакции получения водорода (HER) из щелочных растворов (1 М NaOH и 2 М KOH).

В работе [151] получены сплавы Ni–Mo пористой морфологии путем электроосаждения на стальную подложку из цитратно-аммиачного водного раствора. Аммиачный раствор солей NiSO_4 , $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ и Na_2MoO_4 , помещали в электролитическую ванну, где в условиях различной плотности тока для разных экспериментов (5–80 mA/cm^2), при $T=25$ °C в течение различных временных промежутков (11–167 мин), при перемешивании, происходило электроосаждение сплава Ni–Mo на стальную подложку. Полученные твердые растворы содержали от 11 до 31 вес.% Mo. Размер кристаллитов уменьшается с увеличением доли Mo в сплаве и составляет 5–40 нм. Дисперсность сплавов зависит от значения плотности тока на этапе синтеза, при наибольшем значении плотности тока (80 mA/cm^2) сплав имеет наиболее развитую поверхность. Наибольшую активность в электрокаталитической реакции выделения водорода (HER) продемонстрировал сплав с содержанием 15 вес.% Mo. Аналогичная методика синтеза катализаторов на основе электроосажденных пленок Ni–Mo описана в работе [152].

Полученный электрод представляет собой стеклографитный электрод с нанесенным сплавом, представляющим собой твердый раствор, покрытый тонким слоем оксида молибдена. Данный катализатор также проявил высокую активность в реакции HER.

В работе [153] биметаллические катализатор Ni–Mo для процесса HER получали путем электроосаждения металлов на титановую подложку. Авторы утверждают, что закрепленный на подложке образец имеет аморфную структуру, содержит металлы Ni и Mo в соотношении 3:1, а также содержит в своем составе натрий. Однако дифрактограммы катализатора демонстрируют интенсивные рефлексы Ti и единственный малоинтенсивный рефлекс второй фазы, которую авторы идентифицировали как интерметаллид Ni₃Mo, что в действительности не соответствует данным картотеки PDF. Отсутствие других рефлексов для данной фазы авторы объясняют малым размером кристаллитов (<10 нм). При этом, микрофотографии демонстрируют, что поверхность образцов состоит из агломератов, содержащих гранулы размером около 50 нм. В каталитической реакции HER, в условиях щелочной среды, данный образец показал высокую активность и стабильность (время работы катализатора составило >100 ч).

В работе [154] катализаторы на основе Ni–Mo получали путем электроосаждения на медную подложку. NiCl₂·6H₂O, (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O и C₆H₈O₇·H₂O растворяли в эталайне (ethaline) – органическом растворителе, полученном в свою очередь путем интенсивного перемешивания холин хлорида и этиленгликоля в соотношении 1:2 при 80 °C. Электроосаждение проводили с использованием трехэлектродной схемы (ячейки), состоящую из трех электродов: рабочего электрода – медной подложки в виде фольги; электрода сравнения – хлорсеребряного электрода; и противоиэлектрода – платиновой пластинки. После процесса электроосаждения Ni и Mo на подложку, полученный образец промывали ацетоном и дистиллированной водой, после чего сушили на воздухе. Авторы статьи утверждают, что, согласно данным РФА, образовалась тетрагональная структура интерметаллида Ni₄Mo, однако автор диссертации не находит четкого подтверждения этому факту на приложенной дифрактограмме. Согласно данным ЭДС в составе образца, помимо Ni и Mo, присутствуют также элементы O и C, что авторы объясняют неполным отмыванием образца от органического растворителя – эталайна. Ni–Mo представляет собой сферические частицы размером 10–20 мкм. Однако при большем увеличении видно, что данные частицы образуются кристаллитами размером 4–4,5 нм. Данный катализатор продемонстрировал высокую активность и стабильность в реакциях электровосстановления кислорода (ORR) и электровыделения водорода (HER) в щелочной среде (1 М KOH). В работе [155] получили пленки твердого раствора Ni–Mo с необычной «звездчатой» структурой, электроосажденные из совместного раствора H₃BO₃, NiCl₂ и Na₂MoO₄ на медную подложку. Данные пленки аналогично проявили высокую активность и стабильность в HER и OER реакциях в щелочной среде (1 М KOH).

В разных работах получены сплавные катализаторы, закрепленные на углеродном носителе. Так, в работе [156] получен катализатор на основе сплава Ni–Mo, нанесенного на графен. К суспензии графена, смешанного последовательно с полидиметилдиаллилхлоридом аммония и щавелевой кислотой, прикапывали при перемешивании спиртовой раствор $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ в молярном соотношении 1:0, 1:0,5, 1:1, 1:2 и 0:1. Полученную смесь перемешивали еще 2 часа и затем поместили в автоклав при 180 °C на 12 часов. После остывания полученный осадок предшественника тщательно промывали водой и этанолом и сушили при 80 °C. Затем для каждого состава применялась различная программа прокаливания, что кажется автору диссертации не совсем правильной тактикой относительно сравнения каталитических свойств катализаторов с разным соотношением Ni/Mo. При этом, «никелевый» катализатор получали прокаливанием предшественника при 400 °C в токе водорода и азота в течение часа; «молибденовый» катализатор получали прокаливанием предшественника при 900 °C в токе метана и азота в течение двух часов; биметаллические катализаторы получали по смешанной программе: сначала предшественник восстанавливали при 400 °C в течение часа в токе водорода и азота, а затем прокаливали в токе метана и азота в течение двух часов при 900 °C. Кроме того, образец с соотношением металлов Ni:Mo 1:0,5 дополнительно прокаливали сначала при 800 °C в течение четырех часов в атмосфере водорода и азота, а затем при 800 °C в течение двух часов в атмосфере метана и азота. Согласно данным РФА полученных образцов, «никелевый» катализатор состоит из фазы металлического никеля и фазы носителя. «Молибденовый» катализатор представляет собой карбид Mo_2C , а биметаллические катализаторы представляют собой смесь фаз никеля, карбида молибдена и углеродного носителя. Катализатор, полученный по двухстадийной программе состоит из фаз MoC и MoNi_4 . Показано, что наибольшую активность в реакции HER в кислотной среде проявляет биметаллический катализатор с соотношением Ni:Mo 1:0,5, а в щелочной среде – катализатор с тем же соотношением металлов, полученный по двухстадийной методике.

В работе [157] сплавы Ni–Mo (соотношение Ni:Mo = 6:4) получали четырьмя разными способами, два из которых описывают получение изолированных частиц катализатора, и два – получение нанесенных катализаторов. Первый способ заключался в приготовлении совместного аммиачно-водного раствора солей $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, который далее приливали к этиленгликолю и нагревали при перемешивании до 110 °C. Выпавший осадок центрифугировали, промывали и сушили. Высушенный осадок прокаливали в потоке смеси водорода и азота вначале при 200 °C в течение 30 мин, а затем при 550 °C в течение часа. Во втором способе в воде растворяли NiCl_2 и Na_2MoO_4 и затем добавляли к полученному раствору этиленгликоль. Полученную смесь нагревали до 500 °C при перемешивании и резко охлаждали в ледяной бане. Осадок центрифугировали, промывали и сушили. Высушенный осадок,

который идентифицировали как NiMoO_4 , прокачивали в восстановительной атмосфере при 200 °C в течение 30 мин, и при 550 °C в течение часа. Третьим способом получали нанесенные катализаторы Ni–Mo/C, путем механического перетирания в ступке в течение 15 мин с носителем Vulcan XC-72R осадков, полученных по методикам в первом и втором способах до прокачивания. Полученную смесь осадков Ni–Mo и C прокачивали аналогично предыдущим способам – в потоке смеси водорода и азота вначале при 200 °C в течение 30 мин, а затем при 550 °C в течение часа. В четвертом способе нанесенные катализаторы получали путем совместного осаждения Vulcan XC72-R, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ из водно-аммиачного раствора в присутствии этиленгликоля. Смесь нагревали до 110 °C при перемешивании и затем быстро охлаждали в ледяной бане. Выпавший осадок центрифугировали, промывали, сушили и прокачивали в токе смеси водорода и азота вначале при 200 °C в течение 30 мин, а затем при 450 °C в течение часа. Катализатор, полученный по первому способу, представлял собой твердый раствор Ni–Mo, по второму способу – смесь ГЦК сплава Ni–Mo и оксида MoO_2 . Катализаторы, полученные по третьему и четвертому способам, состояли из двух фаз – фазы углерода и фазы ГЦК сплава Ni–Mo. Размер кристаллитов сплава составлял 5,5 нм. В реакции HER в щелочной среде наибольшую активность продемонстрировал нанесенный на углерод сплав, полученный путем перетирания углеродного носителя Vulcan XC-72R с предшественником, соосажденным из водно-аммиачного раствора солей Ni–Mo.

В работе [158] катализаторы в виде сплавных частиц Ni–Mo, закрепленных на графене ($\text{Ni–Mo}/\text{C}_{\text{графен}}$), получены путем совместного восстановления ионов никеля и молибдена в смеси с водной суспензией частиц графена боргидридом натрия при сильном перемешивании. Затем полученные образцы прокачивали при 550 °C в течение 3 ч в атмосфере Ar. Показано, что полученные катализаторы состоят из двух фаз – графена и твердого раствора Ni–Mo. Размер частиц сплава составил около 3,4 нм. В реакции гидролиза борана аммония испытана серия катализаторов $\text{Ni}_{1-x}\text{Mo}_x/\text{C}_{\text{графен}}$ с различным атомным соотношением металлов в сплаве – $x = 0, 0,05, 0,08, 0,10, 0,12, 0,15, 0,20, 0,30, 0,40, 0,50$. Наибольшую активность и стабильность продемонстрировал сплав состава $\text{Ni}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}$. Обоснования данному результату авторы статьи, к сожалению, не приводят. Кроме того, у автора диссертации вызывает сомнение получение в данной работе твердых растворов Ni–Mo в случае образцов с атомной долей Mo $>0,10$, т.к. данному диапазону составов на фазовой диаграмме Ni–Mo соответствует двухфазная область.

Помимо электроосаждения пленок сплавов на металлические подложки и закрепления частиц сплава на углеродном носителе, в литературе описаны способы получения «необычных» катализаторов. Так, в работе [159] катализаторы для реакции электровыделения водорода (HER) на основе сплавов Ni–Mo получены довольно экзотическим способом через промежуточный интермедиат, содержащий Ni и Mo в составе металлоорганического каркаса (MOF). Для этого в

диметилформамиде смешивали тримезиновую кислоту, нитрат никеля и хлорид молибдена (V) и помещали в автоклав, где выдерживали в течение 24 ч при 130 °С. Полученный кристаллический порошок промывали и сушили в вакууме. Затем порошок прокаливали при 450 °С в течение 30 мин в атмосфере $\text{NH}_3:\text{Ar}$ 1:5. Полученные образцы представляют собой твердые растворы на основе ГЦК решетки, с молярным соотношением металлов Ni:Mo 94:6. Кроме сплава катализатор содержит еще и аморфный углерод, который не идентифицируется на РФА, но отчетливо виден на микрофотографиях ПЭМ. Однако авторы утверждают, что полученный катализатор представляет собой «наночастицы Ni, допированные аморфным оксидом Mo, инкапсулированные в тонкие углеродные слои, допированные азотом». Данный катализатор проявляет высокую активность в реакции HER в 1 М растворе КОН.

В работе [160] сплавы Ni–Mo получали из специально приготовленных предшественников – композитов сплава Ni–Mo с полидопамином. Полидопамин способствует получению сплавов с развитой структурой, что, по мнению авторов, должно улучшить каталитические свойства сплава в реакции гидродеоксигенации гваякола (2-метоксифенол, 2-метоксициклогекса-1,3,5-триенола). Вначале $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (молярное соотношение Mo/Ni в полученных сплавах составило 0, 0,1, 0,15 и 0,2), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, мочевины и гидрохлорид допамина ($\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2 \cdot \text{HCl}$) смешали в деионизированной воде. Затем полученную суспензию поместили в автоклав при 150 °С и выдерживали там 16 часов. Полученный осадок – комплекс Ni–Mo с полидопамином – центрифугировали, промывали водой и этанолом, и затем сушили при 70 °С в течение 12 часов. Полученный предшественник прокаливали при 600 °С в течение двух часов в токе газов водород/азот. Сплавы Ni–Mo представляют собой однофазные ГЦК твердые растворы с развитой иерархической структурой и размером частиц 4–11 нм. Активность полученных сплавов Ni–Mo сравнивали с «классическими» для реакции гидродеоксигенации катализаторами Ni–Mo/ Al_2O_3 , полученными пропиткой по влагоемкости. Показано, что наибольшую активность продемонстрировал катализатор с молярным соотношением металлов Mo/Ni в сплаве равным 0,1. Автора диссертации смущает то, что в работе показано методами ИСП-АЭС и РФЭС наличие в полученных катализаторах также и таких элементов, как Al, C, N. Это существенно затрудняет интерпретацию результатов испытания сплавов Ni–Mo, полученных таким способом, как биметаллических, в рамках фундаментальных исследований их свойств.

В работе [161] сплавы получены магнетронным распылением высокочистых молибденовых и никелевых мишеней на стальную сетчатую подложку. Полученные катализаторы состава 0, 5, 10, 20, 40, 60, 100 ат. % Mo представляют собой гладкие пленки твердых растворов. Наибольшую активность и стабильность в реакциях HER и OER проявили

образцы состава 10 и 50 ат.% Мо. Авторы объясняют данный результат синергетическим влиянием Ni и Mo.

Несмотря на то, что работы по исследованию каталитических свойств сплавов Ni–Mo кажутся однотипными, они позволяют оценить потенциал сплава как катализатора в новых процессах. По сообщениям авторов во всех изученных работах сплав Ni–Mo проявляет высокую активность и стабильность в реакциях HER и OER. Вследствие ограниченной взаимной растворимости никеля и молибдена возникают проблемы с неоднородностью сплавов и, зачастую, с предлагаемыми сложными методиками их синтеза, требуют решений в виде усовершенствования и упрощения имеющихся методик с целью повышения их эффективности и удобства использования.

Ni–W

Представленные в научной литературе последних лет сплавные катализаторы Ni–W представляют собой пленки сплавов. Большинство из них, подобно катализаторам Ni–Mo, исследованы в качестве катализаторов HER. Например, в работе [162] пленки сплава Ni–W толщиной 250–310 нм с содержанием W 5–25 ат.% осаждали на алюмокерамические подложки методом магнетронного распыления высокочистых никелевых и вольфрамовых мишеней. Согласно данным РФА, полученные сплавы являются твердыми растворами с ГЦК структурой на основе никеля. Наибольшую активность в реакции HER в 1 М растворе NaOH, по сравнению с аналогичным катализатором на основе Ni, проявил сплав с содержанием вольфрама 10 ат.%. Интересно сравнить результаты данной работы с результатами, представленными в статье [163]. Пленки сплавных катализаторов Ni–W (19–60 ат.% W) и Ni–Mo (15–52 ат.% Mo), толщиной 2 мкм, нанесенные на никелевую подложку, получены аналогичным способом, однако по своему строению пленки аморфны. Исключение составляют сплав Ni–Mo с содержанием молибдена 15 ат.% и сплавы Ni–W с высоким содержанием вольфрама – согласно РФА данные сплавы имеют ГЦК структуру никеля. Показано, что наивысшей активностью в реакции HER в 1 М растворе NaOH обладают сплавы с содержанием молибдена и вольфрама 10 ат.%, что коррелирует с результатами аналогичной работы, описанной выше.

В работе [164] пленки сплавов с высоким содержанием вольфрама (23, 29 и 30 ат.%) осаждали на стальные подложки методом электролиза с использованием импульсных режимов (pulse electroplating) из раствора, содержащего соли NiSO₄, Na₂WO₄, Na₃C₆H₅O₇, NH₄Cl, и NaBr. В работе нет данных, подтверждающих образование сплава, однако методом РФЭС показано наличие на поверхности покрытия пленки оксидов WO₂ и NiO. Авторы полагают, что эти пленки способствуют повышению стабильности сплава в условиях электрокаталитической реакции получения водорода в смеси фосфатно-боратного буфера (KH₂PO₄+Na₂B₄O₇) и Na₂SO₄. Показано, что активность сплавных катализаторов в данной реакции близка к активности

никелевого катализатора, полученного по этой же методике. Аналогичным способом в работе [165] получены пленки Ni–W, осажденные на медный стержень с целью испытания их активности в реакциях HER и OER в щелочной среде (1 М КОН). Согласно данным РФА, указанные пленки являются смесью фаз интерметаллида Ni₁₇W₃ и ГЦК твердого раствора Ni–W. Наибольшую активность в реакции HER проявил образец с содержанием 12,49 вес.% W, а в реакции OER – с содержанием 0,95 вес.% W.

В работе [166] показано, что пленки, полученные аналогичным способом, (стальная подложка) имеют различную морфологию и структуру в зависимости от содержания вольфрама в сплаве. Сплавы с содержанием вольфрама >22 ат.% обладают более гладкой морфологией и аморфной структурой. Тем не менее, именно такой сплав (29 ат.% W) проявляет наибольшую активность и стабильность в реакции HER в щелочных условиях в сравнении как с катализаторами данной серии, так и с аналогично полученными сплавами состава Co–W и Fe–W.

В работе [167] по схожей методике – электроосаждением на оловянную подложку из водного раствора вольфрамовой кислоты, сульфата никеля, лимонной кислоты и сульфата натрия – получены наночастицы твердого раствора Ni–W с ГЦК структурой и размером частиц 100–200 нм. Катализаторы испытывали в реакции HER в кислой среде (0,5 М раствор H₂SO₄). Сплавные катализаторы продемонстрировали более высокую стабильность в сравнении с катализатором на основе чистого никеля, полученного аналогичным способом.

В работе [168] описан сухой риформинг метана с образованием углеродных нанотрубок с участием нанесенных сплавов Ni–W. Катализаторы для данной реакции получены путем пропитки по влагоемкости смешанного носителя Al₂O₃–MgO водным раствором солей Ni(NO₃)₂ и (NH₄)₁₀(H₂W₁₂O₄₂). Полученную смесь выдерживали 10 часов при 80 °С при перемешивании, высушивали при 110 °С в течение 12 часов и прокаливали в атмосфере воздуха при 850 °С в течение 4 часов. Полученные катализаторы с содержанием вольфрама 2–8 вес.% представляют собой смесь фаз NiO, WO₃ и NiWO₃, причем последнее соединение авторы называют «сплавом», что некорректно. Наивысшую активность и стабильность в реакции сухого риформинга метана с образованием углеродных нанотрубок показал катализатор с содержанием вольфрама 4 вес.%.

Анализ научных работ по получению катализаторов на основе систем Ni–W наглядно демонстрирует их узконаправленную специфику – почти все они получены по максимально схожим методикам (магнетронное распыление металлической мишени или электроосаждение на подложку) и почти все применяются исключительно в реакции HER. При этом все эти катализаторы демонстрируют высокую активность и стабильность, что делает их привлекательными объектами для испытания в других каталитических процессах. Разработка

более удобных методик получения дисперсных сплавов Ni–W с однозначно задаваемым фазовым составом и развитой поверхностью остается в высокой степени актуальной.

Ni–Mo–W

Количество публикаций, посвященных исследованию тройных сплавов Ni–Mo–W в качестве катализаторов различных процессов, крайне мало. Все они описывают получение тройных сплавов электрохимическим осаждением с целью их испытания в реакции HER.

В работе [169] сплавы Ni–Mo–W получали электрохимическим осаждением на медную подложку из раствора, содержащего соли NiSO_4 , K_2MoO_4 и Na_2WO_4 как источники Ni, Mo и W в сплаве. Кроме того, в раствор добавляли комплексообразующие агенты – борную кислоту, поливинилпирролидон (ПВП) и цитрат натрия. Фазовый состав полученных катализаторов сильно зависит от pH раствора предшественников в момент синтеза: при pH= 4,0 полученные пленки имеют кристаллическую структуру и содержат две фазы: тройной твердый раствор и WO_3 . Этот факт является существенным недостатком описанной методики синтеза тройных катализаторов, т.к. наличие двух фаз в составе катализатора препятствует возможности точно задавать состав получаемых сплавов на этапе синтеза. При проведении синтеза при pH= 7,5 пленки имеют аморфную структуру. Аналогичная ситуация и с морфологией полученных пленок: при pH= 4,0 пленки состоят из игольчатых частиц, размер которых уменьшается с увеличением концентрации W в сплаве. При pH= 7,5 пленки имеют равномерную пористую структуру с трещинами, размер и количество которых так же зависит от содержания W в сплаве – чем его больше, тем больше трещин и тем больше их размер. При этом наибольшую активность в реакции HER из 0,1 М раствора NaOH проявляет именно катализатор на основе аморфных пленок, полученных при pH= 7,5 и содержащих минимальное количество вольфрама (2,53 ат.% W, 3,23 ат.% Mo, 92,30 ат.% Ni).

Схожий метод синтеза тройных сплавов описан в статье [170]. В качестве источников компонентов сплава были растворены соли $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Na_2WO_4 , $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и цитрат натрия в качестве комплексообразующего агента. Все пленки осаждали на подложку неизвестного состава при pH исходного раствора 6,25. Все полученные пленки имеют аморфную структуру согласно данным РФА, и морфологию, аналогичную с морфологией пленок, полученных в описанной выше работе при pH= 7,5: равномерная пористая структура с узелками на поверхности и трещинами. Полученные катализаторы проявили высокую активность в реакции HER в 30% растворе KOH.

Наконец, в работе [171] методом электролиза с использованием импульсных режимов из раствора, содержащего цитрат натрия, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Na_2WO_4 и $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, получены гладкие аморфные пленки. В качестве подложки была использована медная пластинка. В реакции HER в 33% растворе NaOH наибольшую активность и стабильность проявил

катализатор состава 39,1 вес.% Mo и 3,34 вес.% W. Показано, что пленки тройных сплавов проявляют более высокую активность и стабильность в данной реакции в сравнении с аморфными биметаллическими пленками Ni–Mo.

Ввиду того, что во всех трех работах получены аморфные и двухфазные пленки, содержащие Ni, Mo и W, представляется некорректным утверждение, что в литературе существует удобная и оптимальная методика получения катализаторов на основе сплавов Ni–Mo–W, несмотря на то, что имеющиеся работы демонстрируют высокий потенциал тройных сплавов как объекта каталитических исследований.

Вывод к части 3 обзора. Синтезу двойных и тройных дисперсных сплавов в изучаемых системах с различным строением, составом и морфологией посвящен большой объем исследований. Тем не менее, каждый описанный подход имеет свои недостатки и ограничения, такие как использование сложных методик и установок, трудности в контроле соотношения компонентов получаемого сплава, наличие примесей в целевом продукте, отсутствие воспроизводимых результатов в рамках одной методики. В большинстве работ описаны методики получения неоднородных или аморфных пленок с неоднозначным составом, что не удовлетворяет требованиям по проведению полноценных фундаментальных исследований сплавных катализаторов и не позволяет оценить реальную перспективу их практического применения. Поэтому проведение исследований, направленных на разработку новых эффективных методов получения дисперсных сплавов, остается актуальным.

1.4. Анализ фазовых диаграмм изучаемых двойных Ni–M (M=Pd, Pt, Mo, W) и тройных систем Ni–Mo–W

Объектами исследования в данной диссертации являются сплавы на основе никеля – Ni–Pd, Ni–Pt, Ni–Mo, Ni–W и Ni–Mo–W, представляющие собой дисперсные порошки с пористой морфологией. Согласно задачам диссертационной работы, основными требованиями к металлу-добавке являлась термодинамическая возможность к смешению с Ni в области концентраций 1–10 вес.% (1–25 вес.% в случае Ni–Mo), а также возможность образования данными металлами карбидных фаз, играющих важную роль в механизме каталитической реакции разложения органического субстрата [4, 22]. Для того, чтобы разработать удобный подход к синтезу сплава с определенными свойствами, необходимо знать термодинамические свойства исследуемых систем – в частности, строение фазовых диаграмм.

1.4.1. Системы Ni–M (M=Pd, Pt, Mo, W)

Ni–Pd

Согласно данным ряда методов (рентгеновский анализ; микроскопия; измерение температурных коэффициентов электросопротивления и твердости; магнитные исследования), Ni и Pd во всей области составов образуют непрерывный ряд твердых растворов со структурой типа Cu ($Fm\bar{3}m$) в большом температурном диапазоне (рис. 7) [172, 173].

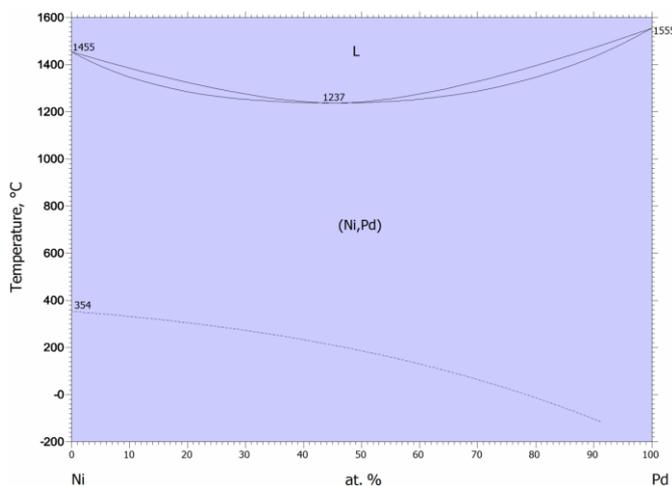


Рисунок 7. Фазовая диаграмма бинарной системы Ni–Pd [173].

Ni–Pt

В системе Ni–Pt при высоких температурах также происходит образование непрерывного ряда твердых растворов (рис. 8), что подтверждается данными термического, микроскопического, рентгеновского анализа, исследованиями электрофизических свойств сплавов [172, 174]. При этом, в работе [175] для сплава Ni–Pt (31 ат. % Pt) при 450 °C обнаружено изменение удельного сопротивления, нехарактерное для неупорядоченных твердых растворов, которое авторы объясняют образованием упорядоченной (интерметаллидной) структуры Ni₃Pt. В более поздней работе сообщалось об обнаружении рентгеновскими методами упорядоченных структур Ni₃Pt и NiPt [176]. По данным работы [177] процесс сверхструктурного упорядочения наблюдался в сплавах с 21–31 ат.% Pt между 500 и 620 °C. По кривым зависимости электросопротивления от температуры точка разупорядочения для сплава 25,07 ат.% Pt найдена при температуре 580±5 °C. В этой же работе установлено, что упорядоченная фаза Ni₃Pt имеет структуру типа Cu₃Au ($Pm\bar{3}m$). Образование другого интерметаллида в эквипомной области установлено ниже 645 °C по измерению электропроводности и рентгенографически. Авторы указанной работы установили, что

интерметаллид NiPt имеет тетрагональную решетку типа CuAu ($P4/mmm$). Интервал гомогенности данной структуры при 400 °C лежит в области составов от 40 до 55 ат.% Pt.

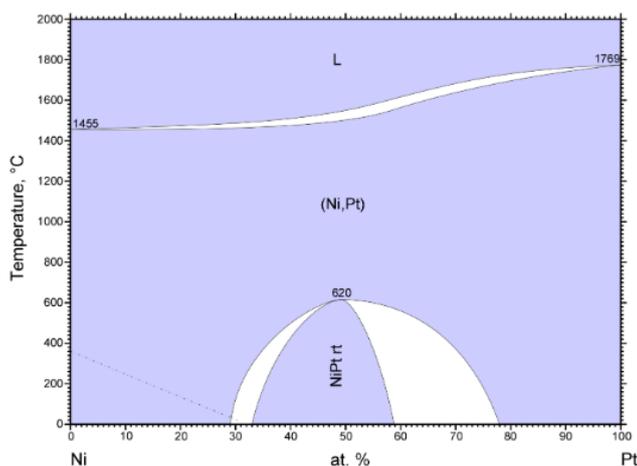


Рисунок 8. Фазовая диаграмма бинарной системы Ni–Pt [174].

В работе [178] представлена уточненная фазовая диаграмма Ni–Pt в диапазоне составов 15–85 ат.% Pt по последним экспериментальным данным (рис. 9). Методом высокотемпературного РФА *in situ* изучено формирование интерметаллидов Ni₃Pt и NiPt. Показано, что при длительном отжиге при 500 °C образуются интерметаллидные фазы на основе структур Ni₃Pt, NiPt и NiPt₃. Кроме того, показано, что области существования фаз Ni₃Pt и NiPt имеют более широким диапазоном концентраций по сравнению с данными, представленными в литературе ранее.

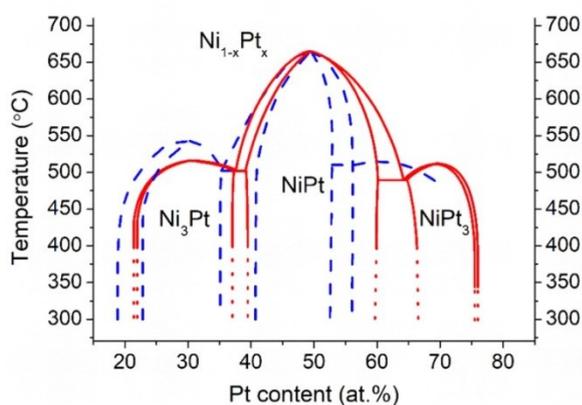


Рисунок 9. Уточненная фазовая диаграмма Ni–Pt [178]: — границы уточненных областей; - - - - предполагаемые границы областей до уточнения; - - - - Cadeville et al. [179].

Ni–Mo

Согласно фазовой диаграмме Ni–Mo, Ni в твердом состоянии растворяет около 37 вес. (26,5 ат.) % Mo при эвтектической температуре 1315 °С, 34 вес. (24 ат.) % Mo при 1100 °С, 21,2 вес. (14,1 ат.) % Mo при 800 °С, 20,5 вес. (13,6 ат.) % Mo при 600 °С (рис. 10). Кроме этого, по данным определения параметров решетки, растворимость Ni в твердом Mo составляет 0,9 вес. (1,5 ат.) % Ni при температуре 1360 °С, 0,6 вес. (1,0 ат.) % Ni при 1200 °С [172]. В области составов 19,4–20,8 ат. (28,3–30,1 вес.) Mo происходит образование фазы состава MoNi₄, с тетрагональной решеткой (*I4/m*) [180]. Также установлено, что образование фаз MoNi₃ и Mo₇Ni₇ происходит в областях составов 23,4–25 ат. (33,4–35,3 вес.) % Mo и 46,4–51,2 ат. (58,6–63,2 вес.) % Mo соответственно. MoNi₃ имеет структуру типа Cu₃Ti (*Pmmn*). Фаза Mo₇Ni₇ (по другим данным – MoNi) имеет ромбическую структуру (*P2₁2₁2₁*) [181, 182].

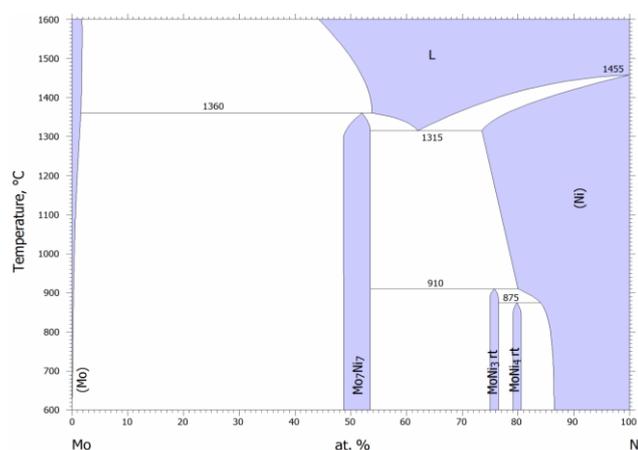


Рисунок 10. Фазовая диаграмма бинарной системы Ni–Mo [180].

Ni–W

Установлено, что система Ni–W характеризуется ограниченной областью существования однофазных твердых растворов с ГЦК структурой: 0–12 ат.% W при $t = 500$ °С и 0–16 ат.% W при $t = 1450$ °С (рис. 11) [183]. Изучению формирования других фаз – упорядоченных интерметаллидов Ni₄W, NiW и NiW₂ – и о точных границах их существования посвящен ряд статей, которые публиковались на протяжении всего прошлого века. Исследования по уточнению фазовой диаграммы Ni–W микроскопическим методом и методом РФА опубликованы в работах [184, 185]. Так, однофазная область существования фазы интерметаллида Ni₄W располагается в области от 18 до 19,5 ат.% W в диапазоне температур до 1002 °С. Указанная фаза имеет структуру типа MoNi₄ (*I4/m*). Фаза NiW имеет узкую область существования вблизи состава 50 ат.% W в диапазоне температур до 1027 °С. Структура данного интерметаллида до сих пор не определена достоверно по причине своей

метастабильности. В электронной базе данных Springer Materials нет данных по типу структуры и пространственной группе данной фазы [186]. Символ Пирсона записан как «*o***», что говорит только о том, что данный интерметаллид характеризуется ромбической сингонией. Неопределенность относительно структуры данной фазы подтверждается в работе [184]. Предполагается, что данный интерметаллид обладает структурой, изоморфной MoNi (Mo_7Ni_7), которая характеризуется пространственной группой симметрии $P2_12_12_1$. Однако подтверждения этому в настоящее время в литературе нет. Узкая область существования фазы NiW_2 располагается в районе 66 ат.% W в диапазоне температур от 0 до 1027 °С. Данные о структуре указанной фазы в базе Springer Materials так же являются неполными [187]. Символ Пирсона определен как *tI96*, что говорит о том, что NiW_2 характеризуется тетрагональной объемноцентрированной кристаллической структурой, в элементарной решетке которой содержится 96 атомов.

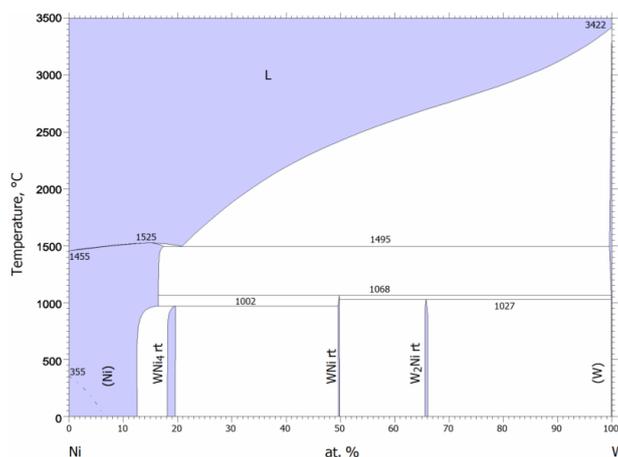


Рисунок 11. Фазовая диаграмма системы Ni–W [183].

Все известные фазы для описанных выше биметаллических систем и их структуры приведены в Таблице 1.

Структурные характеристики фаз, существующих в системах Ni–M (M= Pd, Pt, Mo, W)

Система	Фаза	Содержание M, ат.%	ПГС	Прототип
Ni–Pd	Ni _{1-x} Pd _x	0–100	<i>Fm$\bar{3}m$</i>	Cu
Ni–Pt	Ni _{1-x} Pt _x	0–100	<i>Fm$\bar{3}m$</i>	Cu
	NiPt	40–55	<i>P4/mmm</i>	CuAu
	Ni ₃ Pt	23–37	<i>Pm$\bar{3}m$</i>	Cu ₃ Au
	NiPt ₃	65–75	<i>Pm$\bar{3}m$</i>	CuAu ₃
Ni–Mo	Ni _{1-x} Mo _x	0–27	<i>Fm$\bar{3}m$</i>	Cu
	MoNi ₄	19–21	<i>I4/m</i>	MoNi ₄
	MoNi ₃	23–25	<i>Pmmn</i>	Cu ₃ Ti
	Mo ₇ Ni ₇	46–51	<i>P2₁2₁2₁</i>	Ag ₂ Se
	Mo _{1-x} Ni _x	98–100	<i>Im$\bar{3}m$</i>	Pt ₃ O ₄
Ni–W	Ni _{1-x} W _x	0–12	<i>Fm$\bar{3}m$</i>	Cu
	Ni ₄ W	18–19,5	<i>I4/m</i>	MoNi ₄
	NiW	50	предположительно <i>P2₁2₁2₁</i>	Ag ₂ Se
	NiW ₂	66	нет данных	нет данных

Термодинамические данные по бинарным системам, исследуемым в рамках данной диссертации, обширно представлены в литературе, но в то же время явно присутствуют неопределенности в различных источниках относительно состава и структуры некоторых фаз, представленных на фазовых диаграммах.

1.4.2. Система Ni–Mo–W

На данный момент в научной литературе представлены экспериментальные данные о фазовых равновесиях в системе Ni–Mo–W для температур: 700, 900, 800, 1000 и 1200 °C [188–193]. Мы рассмотрим подробно информацию о фазах в указанной системе при 900 °C [192], т.к. автору диссертации результаты данной работы по уточнению границ областей фазовой диаграммы представляются наиболее достоверными.

Для уточнения фазовой диаграммы в изотермическом сечении 900 °С исследуемые образцы получали путем механического смешивания и прессования металлических порошков никеля, молибдена и вольфрама с последующим прокаливанием полученной таблетки при 1200 °С в вакууме. После этого образцы переплавляли несколько раз в дуговом разряде для достижения максимальной степени гомогенности, и только после этого прокаливали при 900 °С в течение 60 дней. Было приготовлено 11 образцов разного состава, и все они являются смесью двух и трех стабильных фаз. Список фаз приведен в Таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Структурные характеристики стабильных фаз, существующих в системе Ni–Mo–W в изотермическом сечении 900 °С

Фаза	ПГС	Прототип
$Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$	$Fm\bar{3}m$	Cu
$Mo_{1-x-y}Ni_xW_y$ $W_{1-x-y}Ni_xMo_y$	$Im\bar{3}m$	Pt_3O_4
MoNi	$P2_12_12_1$	Ag_2Se
MoNi ₃	$Pmmn$	Cu_3Ti
(Mo,W)Ni ₄	$I4/m$	MoNi ₄
NiW	предположительно $P2_12_12_1$	Ag_2Se
NiW ₂	нет данных	нет данных

Обновленная экспериментальная фазовая диаграмма тройной системы Ni–Mo–W в изотермическом сечении 900 °С представлена на рис. 12. Согласно указанной диаграмме, интересующая нас фаза твердого раствора $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$ находится в области составов Mo+W ~ 15 ат.%.

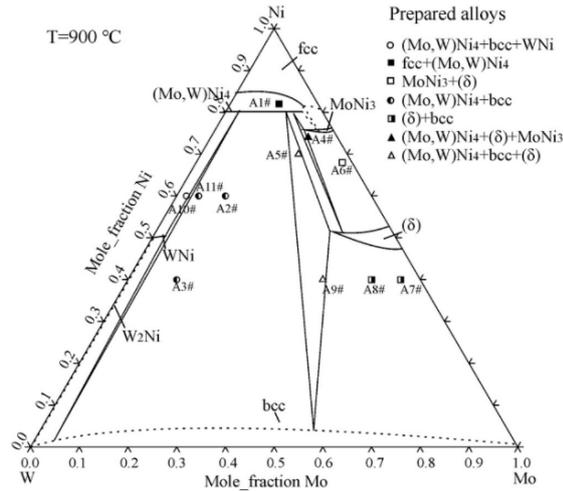


Рисунок 12. Фазовая диаграмма тройной системы Ni–Mo–W в изотермическом сечении 900 °С [192].

Термодинамических знаний, приведенных в научной литературе, достаточно для того, чтобы на их основе разработать удобную методику синтеза двойных и тройных однофазных сплавов. Однако для оценки перспективности таких сплавов как катализаторов процесса разложения хлорсодержащих углеводородов с образованием волокнистого углеродного материала по механизму карбидного цикла необходимо также тщательное изучение возможности образования исследуемыми системами карбидных фаз.

1.4.3. Анализ возможности образования карбидных фаз $Ni_{1-x}M_xC_\delta$ ($M = Pd, Pt, Mo, W$) и $Ni_{1-x}Mo_xW_yC_\delta$

Как уже было ранее сказано, способность образования металлами Ni, Pd, Pt, Mo карбидных фаз играет важную роль в механизме каталитической реакции разложения 1,2-дихлорэтана. Возможность образования нестехиометрических карбидных фаз – твердых растворов внедрения NiC_δ и PdC_δ – можно предположить на основании данных по растворимости углерода в никеле и палладию [194, 195]. Так, по данным различных источников, при 700°C растворимость C в Ni в твердом состоянии составляет: 0,08 вес.% (0,4 ат.%) [196]; 0,06 вес.% (0,3 ат.%) [197]; 0,3 вес.% (1,3 ат.%) [198]; 0,1 вес.% (0,5 ат.%) [199] (рис. 13).

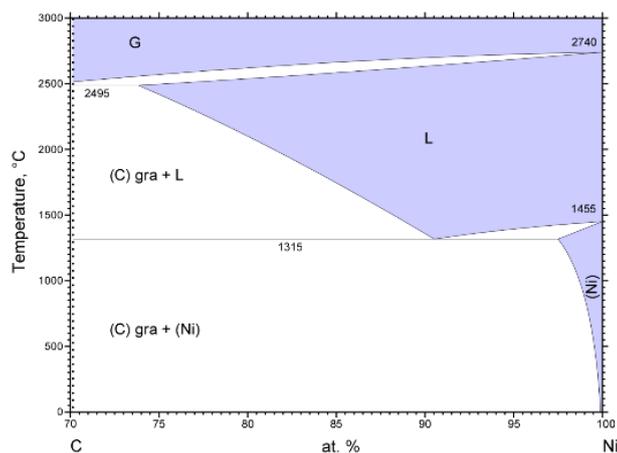


Рисунок 13. Фазовая диаграмма бинарной системы С–Ni [194].

При этом в твердом Pd при 700 °С растворяется 0,2 вес.% С (1,6 ат.% С) [200] (рис. 14).

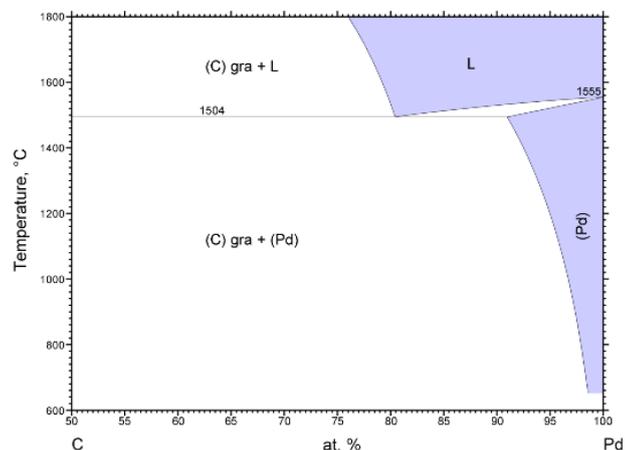


Рисунок 14. Фазовая диаграмма бинарной системы С–Pd [195].

В твердой Pt при 700 °С растворяется 0,02 вес.% С (0,4 ат.% С) (рис. 15) [200]. По другим данным, при 876 °С содержание углерода в твердом растворе Pt–С составляет 0,04 вес.% [201]. Интересно, что, по данным справочника [172], в процессе обработки Pt углеродсодержащими парами при 800–900 °С диффузии С в Pt не наблюдается.

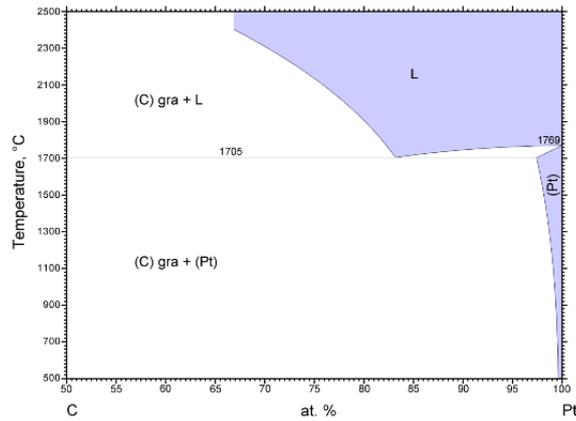


Рисунок 15. Фазовая диаграмма бинарной системы С–Pt [202].

Сведений о фазовых состояниях Мо–С при температурах ниже 1000 °С в литературе мало. Об образовании твердых растворов внедрения в данной системе упоминается в статье [203]. Доказательством этого утверждения является увеличение параметра решетки Мо на 0,001 Å при добавке 0,018 вес.% С, при 4000 °С. Первое и единственное упоминание об образовании твердых растворов в системе Мо–С при температуре ниже 1000 °С описано в статье [204]. В этой же статье приведена единственная на настоящее время экспериментальная фазовая диаграмма Мо–С с температурным диапазоном 0–2800 °С (рис. 16). Согласно этим данным, растворимость С в Мо составляет 0,01 ат.% (0,1 вес.%) при 600 °С и 0,02 ат.% (0,25 вес.%) при 800 °С.

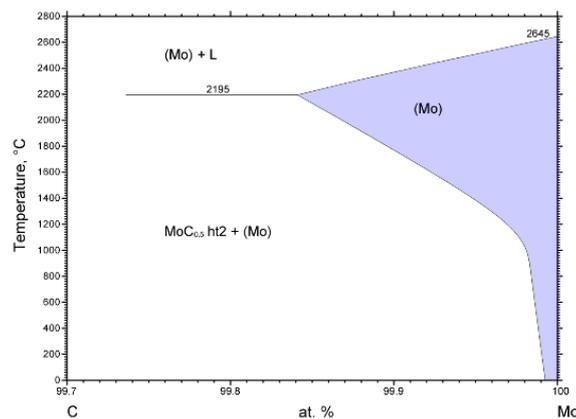


Рисунок 16. Фрагмент фазовой диаграммы бинарной системы Мо–С [204].

В ходе литературного поиска по фазовым диаграммам системы W–C, построенным по экспериментальным данным, включая температуры ниже 1000 °С, в базе Springer Materials были подробно изучены две диаграммы. Согласно фазовой диаграмме, включающей все составы и диапазон температур 700–4700 °С (рис. 17а) [205], в вольфраме растворяется 0,2 ат.% при 1260 и 3200 °С и 1 ат.% при 2705 °С. Кроме того, наблюдается образование

нестехиометрического ГЦК карбида $WC_{0.8}$ в области составов 37–39 ат.% С при $t = 2520\text{--}2745$ °С [206]. Однако, картина, наблюдаемая на экспериментальной фазовой диаграмме, включающей область составов 40–100 ат.% W и диапазон температур 600–3000 °С [207], не совпадает с вышеописанными данными. Так, в работе сообщается, что в вольфраме растворяется 0,2 ат.% С уже при 900 °С, при этом максимальная доля С в твердом растворе составляет 0,7 ат.% при 1275 °С (рис. 17б). Образование нестехиометрического карбида $WC_{0.5}$ со структурой графита наблюдается в области составов 28–31 ат.% С при $t = 2470\text{--}2740$ °С. Таким образом, представленные данные по системе W–С говорят о том, что растворимость углерода в вольфраме довольно низка.

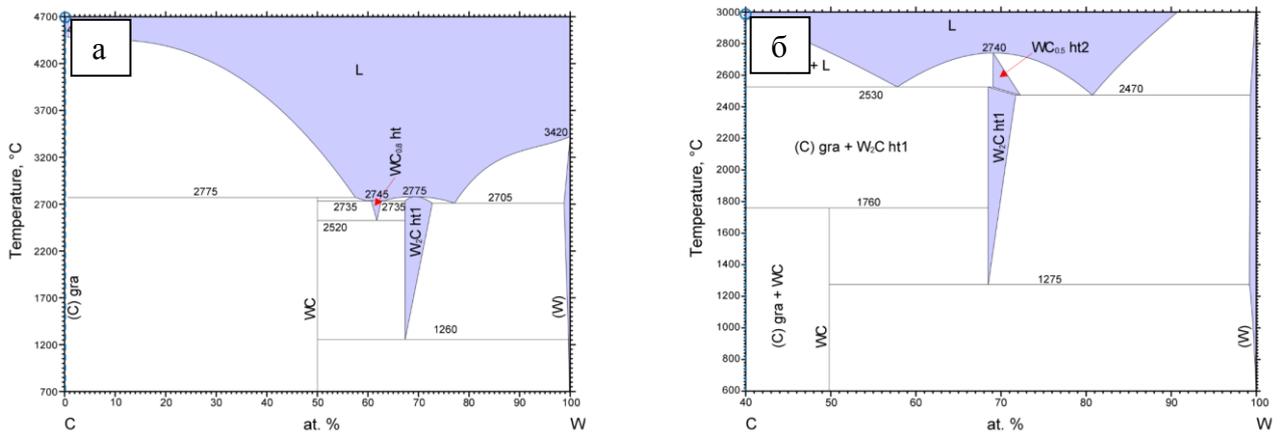


Рисунок 17. Фазовые диаграммы бинарной системы W–С, относящиеся к различным источникам: [205] (а) и [207] (б).

Все устойчивые фазы, обнаруженные экспериментально в системах M–С (M= Ni, Pd, Pt, Mo, W), перечислены в Таблице 3.

**Структурные характеристики фаз, существующих в системах М–С
(М= Ni, Pd, Pt, Mo, W)**

Система	Фаза	Содержание С, ат.%	ПГС	Прототип
Ni–C	Ni_xC_δ	0–2,5	$Fm\bar{3}m$	Cu
	C (графит)	–	$P6_3/mmc$	C (графит)
Pd–C	Pd_xC_δ	0–9,0	$Fm\bar{3}m$	Cu
	C (графит)	–	$P6_3/mmc$	C (графит)
Pt–C	Pt_xC_δ	0–2,6	$Fm\bar{3}m$	Cu
	C (графит)	–	$P6_3/mmc$	C (графит)
Mo–C	Mo_xC_δ	0–0,2	$Im\bar{3}m$	Pt_3O_4
	$MoC_{0.5}$	–	$P6_3/mmc$	C (графит)
W–C	WC	50	$P6m2$	MoS_2
	W_2C	28–32	$P-31m$	Li_2ZrF_6
	C (графит)	50–100	$P6_3/mmc$	C (графит)
	W_xC_δ [205]	0–1	$Im\bar{3}m$	Pt_3O_4
	W_xC_δ [207]	0–0,7	$Im\bar{3}m$	Pt_3O_4
	$WC_{0.8}$	37–39	$Fm\bar{3}m$	Cu
	$WC_{0.5}$	28–31	$P6_3/mmc$	C (графит)

Вывод к части 4 обзора. Разбор и анализ фазовых диаграмм объектов исследования помогает понять суть процессов, происходящих при восстановительном термолитизе сплавов и каталитической реакции разложения органических субстратов с их участием, что, в свою очередь, способствует разработке более эффективных методик синтеза сплавных катализаторов на основе никеля. Изучив имеющиеся данные о свойствах металлов, составляющих изучаемые в диссертации сплавы, с углеродом, можно предположить, что все они, будучи в составе сплава, способны в разной мере растворять углерод. Это свойство предполагает хороший потенциал их эффективного участия в механизме карбидного цикла, который является ключевым в процессе разложения хлоруглеводородов.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Приборная база и методы исследования

Исходные соединения, продукты их термоллиза и катализаторы были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (РФА), атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС), атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП АЭС), энергодисперсионного анализа (ЭДС), сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ, ПЭМ), термогравиметрическими измерениями.

Рентгенодифрактометрическое исследование поликристаллических образцов полученных соединений проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (излучение $\text{CuK}\alpha$, никелевый фильтр). Для записи дифрактограмм предшественников сплавов готовили спиртовую суспензию перетертых в ступке микрогетерогенных соосажденных солей и распределяли по поверхности плоской кюветы из плавленого кварца для образования тонкого слоя толщиной ~ 100 мкм после высыхания. Для записи дифрактограмм металлических порошков сплавов и продуктов, образующихся в результате каталитических испытаний (частицы сплава в массиве углеродного материала) образцы растирали в ступке без нажима, во избежание возникновения микронапряжений, приводящих к уширению рефлексов, и набивали в углубление специальной кварцевой кюветы. Регистрация дифрактограмм проводилась с шагом $2\theta = 0,1^\circ$ в диапазоне углов $5\text{--}60^\circ$ для предшественников сплавов и $7\text{--}107^\circ$ для образцов сплавов до и после обработки ДХЭ, скорость съемки $1^\circ/\text{мин}$. Индицирование полученных образцов проводили путем сопоставления положений и интенсивностей рефлексов с рефлексами комплексных соединений, чистых металлов, твердых растворов и интерметаллидов из картотеки ICDD PDF [208].

Уточнение параметров решетки сплавов проводили по положению рефлекса 331 в области углов 2θ $135\text{--}150^\circ$, где ошибка измерения межплоскостного расстояния минимальна. Шаг $2\theta = 0,05^\circ$, время накопления сигнала в одной точке – 5 с. Для этого использовали прикладную программу PowderCell 2.4 [209]. Тот факт, что точность определения межплоскостных расстояний в кристаллической структуре возрастает с увеличением угла дифракции θ , можно показать путем дифференцирования уравнения Вульфа-Брегга ($n\lambda = 2d\sin\theta$) [210]:

$$2\Delta d \cdot \sin\theta + 2d\cos\theta \cdot \Delta\theta = 0,$$

$$\left| \frac{\Delta d}{d} \right| = \operatorname{ctg} \theta \cdot \Delta \theta.$$

Размер кристаллитов сплавов определяли из интегрального уширения профилей дифракционных рефлексов 111, 200, 220, 311, 220, описываемых функцией Пирсона VII (PVII), с использованием формулы Шеррера в программе WINFIT 1.2.1. Формула Шеррера представляет собой следующее выражение:

$$D = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta}$$

где D – размер кристаллитов, λ – длина волны излучения, θ – угол дифракции, β – истинное уширение линии. Истинное уширение линии определяется разностью экспериментальной ширины линии и инструментального уширения, определенного из дифрактограммы стандарта – поликристаллического кремния. Полученные нами дисперсные сплавы не подвергаются механическому воздействию, поэтому мы допустили, что микронапряжения в их кристаллической решетке минимальны. При этом неоднородность по составу совокупности всех частиц исследуемых сплавов влияет на величину D , что приводит к уширению рефлексов и уменьшению определяемого размера ОКР, т.к. суммарный дифракционный профиль представляет собой суперпозицию рефлексов от нескольких твердых растворов, которые незначительно отличаются друг от друга по составу и параметрам решетки. К тому же, пики от разных систем плоскостей всегда имеют разное уширение, и в ряду величин ОКР, измеренных по каждому отдельному рефлексу, во всех исследованных нами сплавах наблюдается разброс, т.к. все кристаллы растут с разной скоростью в разных направлениях. Зерна, образующие структуру полученных дисперсных сплавов, могут состоять из нескольких кристаллитов, размер которых определяется из рентгенографических данных, при этом отдельные кристаллиты не наблюдаются отдельно от зерен на микрофотографиях СЭМ. Именно поэтому значения ОКР занижены по сравнению с размерами частиц, наблюдаемых на микрофотографиях. Таким образом, для определения реального размера сплавных частиц необходимо комплексное использование методов РФА и электронной микроскопии. Во избежание путаницы, при анализе микрофотографий пористых структур сплавов, мы будем использовать термины «зерно» и «блок» для наблюдаемых объектов (рис. 18). При обсуждении размера ОКР мы будем использовать термин «кристаллит», имея в виду минимальный объем кристалла, окруженный высокодефектными высокоугловыми границами.

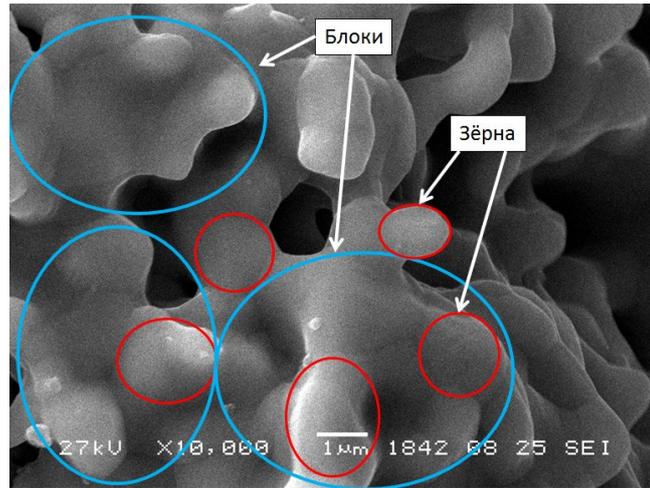


Рисунок 18. Микрофотография с дополнительными элементами, поясняющими введенную терминологию при описании результатов исследования СЭМ в настоящей диссертации.

Состав полученных сплавов определяли из рентгенометрических данных. В большинстве исследований в этих целях, а также для дополнительного подтверждения образования твердых растворов, используется линейная зависимость параметр решетки – состав, представляющая собой правило Vegarda [210]. Данное правило основано на предположении о том, что при образовании твердых растворов между двумя изоструктурными соединениями значение периодов решетки в зависимости от составов должно изменяться аддитивно:

$$a = x_A a_A + x_B a_B.$$

Поскольку в исследуемых системах присутствуют фазы с различными структурами, в проводимых исследованиях для определения состава сплавов $Ni_{1-x}Mo_x$ и $Ni_{1-x}W_x$ использовали экспериментальные градуировочные зависимости удельного атомного объема в кристаллической решетке сплава от состава, построенные на основе правила Зена-Ретгерса [210]:

$$V/Z = x_A V_A/Z_A + x_B V_B/Z_B,$$

где V – объем элементарной решетки, Z – число атомов металлов. Примеров, в которых бы данное правило строго выполнялось в биметаллических системах, очень мало, поэтому экспериментальная градуировочная кривая часто имеет положительное или отрицательное отклонение от линейной зависимости. Так, в проводимых исследованиях в данной диссертации для каждой изучаемой биметаллической системы была построена градуировочная кривая, с использованием литературных и полученных в работе экспериментальных данных. Точность определения состава сплава зависит от разности удельных атомных объемов чистых металлов и

точности определения параметра кристаллической решетки. Относительное отклонение определения удельного атомного объема от истинного значения на примере кубического сплава можно записать в виде следующего выражения, опираясь на имеющиеся расчеты относительно параметра решетки [211], при условии, что ошибка определения параметра кристаллической решетки сплавов a в нашем случае составляет $\pm 0,001 \text{ \AA}$, и значение a изучаемых в работе сплавов находится в диапазоне $3,524\text{--}3,571 \text{ \AA}$, тогда среднее значение $\frac{da}{a} = \frac{1}{3548}$:

$$\frac{d\left(\frac{V}{Z}\right)}{\frac{V}{Z}} = \frac{d(a^3)}{a^3} = \frac{3da}{a} = \frac{3da}{\delta c} \cdot \frac{\delta c}{a} = \frac{1}{1183}$$

Отсюда абсолютная ошибка определения состава сплава по дифракционным данным:

$$\delta c = \frac{dc}{d\left(\frac{V}{Z}\right)} \cdot \frac{V}{1183Z}$$

где $\frac{dc}{d\left(\frac{V}{Z}\right)}$ – величина, обратная тангенсу наклона градуировочной кривой ($d\left(\frac{V}{Z}\right) = |V_A/Z_A - V_B/Z_B|$, $dc = 100 \text{ ат.}\%$). В качестве примера, для ГЦК сплава $\text{Ni}_{1-x}\text{Mo}_x$ (5,2 ат.% Mo) $\delta c = 0,15 \text{ ат.}\%$. Для сплавов в системах Ni–Pd, Ni–Pt и Ni–W погрешность определения содержания компонентов имеет тот же порядок величины и в большинстве случаев не превышает 0,2 %.

Теоретическое положение рефлекса 331 для чистого молибдена со «структурой ГЦК» для повышения наглядности результатов, представляемых в разделе 3.3.3, рассчитывали следующим образом:

$$V(\text{Mo}) = \frac{a(\text{Mo}_{\text{ОЦК}})^3}{2} = \frac{3,147^3}{2} = 15,58 \text{ (\AA}^3\text{)};$$

$$a(\text{Mo}_{\text{ГЦК}}) = \sqrt[3]{V(\text{Mo}) \cdot 4} = \sqrt[3]{15,58 \cdot 4} = 3,965 \text{ (\AA)}.$$

Для кубической сингонии имеем:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2},$$

значит,

$$d_{331}(\text{Mo}_{\text{ГЦК}}) = \sqrt{\frac{a^2(\text{Mo}_{\text{ГЦК}})}{3^2 + 3^2 + 1^2}} = \sqrt{\frac{3,965^2}{19}} = 0,9096 \text{ (\AA)}.$$

Из уравнения Вульфа-Брегга ($n\lambda = 2d\sin\theta$) имеем:

$$\theta(\text{Mo}_{\text{ГЦК}}) = \arcsin\left(\frac{\lambda_{\text{CuK}\alpha}}{2d_{331}(\text{Mo}_{\text{ГЦК}})}\right) = \arcsin\left(\frac{1,5418}{2 \cdot 0,9096}\right) = 57,9 \text{ (}^\circ\text{)};$$

отсюда

$$2\theta(\text{Mo}_{\text{ГЦК}}) = 115,9 \text{ }^\circ.$$

Таким образом, теоретическое положение рефлекса 331 для чистого молибдена «со структурой ГЦК» составляет $115,9^\circ 2\theta$.

Брутто-состав образцов сплавов определяли методами *атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС)* на спектрометре ICE-3000 (Solaar) ($\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x$, $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$) и *атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС)* на спектрометре Thermo Scientific iCAP-6500 ($\text{Ni}_{1-x}\text{Mo}_x$, $\text{Ni}_{1-x}\text{W}_x$, $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Mo}_x\text{W}_y$). Образцы предварительно растворяли в азотной кислоте ($\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x$), в «царской водке» ($\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$, $\text{Ni}_{1-x}\text{Mo}_x$) или в смеси концентрированных фтороводородной и азотной кислот ($\text{Ni}_{1-x}\text{W}_x$, $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Mo}_x\text{W}_y$). Относительная погрешность единичного измерения не превышала 10 %.

Картирование распределения элементов в предшественниках сплавов $\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x$, $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$, $\text{Ni}_{1-x}\text{Mo}_x$ проводили методом *энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС)* на микроскопе JEOL JSM-5100LV с приставкой рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии EX-23000В при рабочем напряжении 15 кВ.

Исследование морфологии образцов всех катализаторов и углеродных волокон во всех системах проводилось методом *сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)* на микроскопе JEOL JSM-6460 с разрешением 4 нм и увеличением до $\times 300\,000$. Дополнительно исследования углеродных волокон проводили методом *просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)* на микроскопе JEOL JEM-2010 с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешающей способностью 0,14 нм.

Исследование содержания и локального распределения элементов в диспергированных частицах сплавов $\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x$, $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$ и $\text{Ni}_{1-x}\text{Mo}_x$ в массиве углеродного материала проводили при помощи комбинации методов *сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (STEM)* и ЭДС. Микрофотографии STEM с ЭДС-картированием элементов в частице были получены на микроскопе HT-7700, Hitachi, снабженном ЭДС-спектрометром Xflash 6T/60, Bruker. Для проведения исследований методами ПЭМ, ЭДС частицы образцов наносили на дырчатые углеродные подложки, закрепленные на медной сетке.

Термогравиметрические измерения проводили с использованием термовесов TG 209 F1 Iris фирмы NETZSCH. Синхронный термический анализ проводили на приборе STA 449F1 Jupiter фирмы Netzsch. Эксперименты проводили в восстановительной атмосфере (смесь гелия и водорода 10 об.% H_2). Массы навесок 10–20 мг. При измерениях использовали алюминиевые тигли, скорость потока газов составляла 30–60 мл/мин, скорость нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, интервал температур 20–600 $^\circ\text{C}$.

При синтезе дисперсных сплавов во всех системах образцы микрогетерогенных предшественников, полученных соосаждением исходных солей, подвергали

восстановительному термолузу в лабораторной трубчатой печи SNOL 0,2/1250. Погрешность измерения температуры составила ± 3 °С.

Текстурные характеристики (удельная поверхность, объем пор) углеродного материала определяли на автоматизированном приборе ASAP-2400 (Micromeritics, США).

Насыпную плотность – количество твердого сыпучего вещества, которое находится в свободно засыпанном состоянии в определенной единице объема – определяли путем вычисления отношения массы свободно засыпанного вещества к объему этого вещества.

2.2. Исходные реагенты

В качестве исходных реагентов при синтезе сплавов использовали коммерческие реактивы: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – марки чда (ОАО «РЕАКТИВ»); NaHCO_3 – марки хч (АО «ВЕКТОН»); $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – марки хч (ОАО «АУРАТ»); ацетон – марки осч (ЗАО «СОЮЗХИМПРОМ»); аммиак концентрированный 25% – марки осч (АО «ВЕКТОН»); $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ – марки осч (ООО «РЕАХИМ»); $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – марки ч (ООО «РЕАХИМ»).

2.3. Синтез исходных комплексных солей

Кроме перечисленных выше веществ, при синтезе сплавов использовали комплексные соли $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, которые были получены автором по известным методикам.

$\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ готовили по двухстадийной методике [212]. Вначале металлический палладий растворяли в «царской водке». Полученный раствор упаривали с соляной кислотой до прекращения выделения оксидов азота. Затем в раствор добавляли стехиометрическое количество KCl (хч) и раствор выпаривали до образования блестящих коричневых кристаллов $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$. Затем кристаллы фильтровали, промывали этанолом. Выход составил 98%. Метод РФА показал наличие единственной фазы целевой комплексной соли.

Комплексное соединение $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ получали по методике [213], которая была модифицирована и упрощена. Типичный синтез: 5 г $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (хч) растворяли в минимальном объеме дистиллированной воды. В полученный раствор добавляли 30 мл NH_3 _(конц.) и 10 мл отдельно приготовленного насыщенного раствора NH_4Cl . Наблюдалось немедленное выпадение сиреневого осадка комплексной соли. Раствор отстаивали в течение 20–30 мин, после чего

осадок отфильтровывали на стеклянном фильтре и промывали этанолом. Выход составлял 92–95%. Методом РФА подтверждено образование единственной фазы комплексного соединения.

2.4. Синтез дисперсных сплавов

Ni_{1-x}Pd_x. Сплавы Ni_{1-x}Pd_x получали по двухстадийной методике. На первой стадии из водного раствора Ni(NO₃)₂ и K₂[PdCl₄] гидрокарбонатом натрия проводили совместное осаждение многокомпонентного предшественника. На второй стадии проводили восстановительный термолиз полученного предшественника. Типичный синтез (на 1 г конечного продукта, 1 вес.% Pd): аликвоту 0,291 М водного раствора Ni(NO₃)₂ объемом 58,0 мл и 0,031 г кристаллического K₂[PdCl₄] добавляли в 100 мл дистиллированной воды. После растворения кристаллического K₂[PdCl₄] полученный раствор добавляли по каплям к 100 мл нагретого (70 °С) 0,1 М раствора NaHCO₃ при перемешивании на магнитной мешалке. В процессе синтеза поддерживали pH смеси в пределах 7,5 – 8,1, прикапывая одновременно с раствором солей металлов 1 М раствор NaHCO₃. Выпавший осадок серо-зеленого цвета центрифугировали, многократно промывали водой и сушили в сушильном шкафу при температуре 105 °С в течение 12 ч. Затем высушенный осадок прокаливали в течение 30 мин при T=800 °С в кварцевой лодочке, в токе водорода 130 мл/мин. Скорость нагрева: 20 °С/мин. Охлаждение образца проводили в токе водорода, затем продували остывший реактор гелием. Лодочку с образцом извлекали из реактора через 12 часов после охлаждения.

Ni_{1-x}Pt_x. Синтез сплавов Ni_{1-x}Pt_x проводили путем совместного осаждения [Ni(NH₃)₆]Cl₂ и [Pt(NH₃)₄]Cl₂ из аммиачного раствора ацетоном с последующим восстановительным термолизом полученного осадка. Типичный синтез (на 1 г конечного продукта, 1 вес.% Pt): 2,075 г [Ni(NH₃)₆]Cl₂ и 0,018 г [Pt(NH₃)₄]Cl₂·H₂O растворяли в 30 мл 10% водного раствора аммиака. Полученный раствор комплексных солей приливали к избытку ацетона (350 мл), предварительно охлажденного до T ~ 0 °С. Выпавший осадок светло-сиреневого цвета фильтровывали, промывали холодным ацетоном и сушили на воздухе в течение 12 часов. Затем высушенный осадок прокаливали в токе водорода 130 мл/мин при температуре 800 °С в течение 30 мин со скоростью нагрева 20 °С/мин. Охлаждение образца проводили в токе водорода, затем продували остывший реактор гелием. Лодочку с образцом извлекали из реактора через 12 часов после охлаждения.

Ni_{1-x}Mo_x. Сплавы Ni_{1-x}Mo_x получали по методике, аналогичной методике получения Ni_{1-x}Pt_x. Типичный синтез (на 1 г конечного продукта, 1 вес.% Mo): 3,887 г [Ni(NH₃)₆]Cl₂ и 0,019 г

$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ растворяли в 30 мл 10% водного раствора аммиака. Полученный раствор солей металлов приливали к ацетону (350 мл), предварительно охлажденному до $T \sim 0$ °С. Выпавший осадок светло-сиреневого цвета фильтровали, промывали ацетоном и сушили на воздухе в течение 12 часов. Затем высушенный осадок прокаливали в токе водорода 130 мл/мин при температуре 800 °С в течение 1 часа, скорость нагрева: 20 °С/мин. Охлаждение образца проводили в токе водорода, затем продували остывший реактор гелием. Лодочку с образцом извлекали из реактора через 12 часов после охлаждения.

$\text{Ni}_{1-x}\text{W}_x$. Синтез сплавов $\text{Ni}_{1-x}\text{W}_x$ проводили путем совместного осаждения $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ из аммиачного раствора ацетоном с последующим восстановительным термолизом полученного осадка. Типичный синтез (на 1 г конечного продукта, 1 вес.% W): 0,014 г $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ растворяли в 20 мл 12,5% водного раствора аммиака при сильном перемешивании (950 об/мин) и температуре 70 °С в стакане, накрытом часовым стеклом. После растворения вольфрамовой кислоты к раствору добавляли 3,908 г $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$. После растворения комплексного соединения полученный раствор охлаждали и приливали к ацетону (350 мл), предварительно охлажденному до $T \sim 0$ °С. Выпавший осадок светло-сиреневого цвета фильтровали, промывали ацетоном и сушили на воздухе в течение 12 часов. Затем высушенный осадок прокаливали в токе водорода 130 мл/мин при температуре 800 °С в течение 1 часа со скоростью нагрева 20 °С/мин. Охлаждение образца проводили в токе водорода, затем продували остывший реактор гелием. Лодочку с образцом извлекали из реактора через 12 часов после охлаждения.

$\text{Ni}_{1-x-y}\text{Mo}_x\text{W}_y$. Тройные сплавы $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Mo}_x\text{W}_y$ получали по схожей методике. Типичный синтез (на 1 г конечного продукта, 1 вес.% W, 7 вес.% Mo): 0,014 г $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ растворяли в 20 мл 12,5% водного раствора аммиака при сильном перемешивании (950 об/мин) и температуре 70 °С. К полученному раствору добавляли 3,631 г $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ и 0,121 г $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$. После растворения комплексных солей полученный раствор приливали к ацетону (350 мл), предварительно охлажденному до $T \sim 0$ °С. Выпавший осадок светло-сиреневого цвета фильтровали, промывали ацетоном и сушили на воздухе в течение 12 часов. Затем высушенный осадок прокаливали в токе водорода 130 мл/мин при температуре 800 °С в течение 1 часа, скорость нагрева: 20 °С/мин. Охлаждение образца проводили в токе водорода, затем продували остывший реактор гелием. Лодочку с образцом извлекали из реактора через 12 часов после охлаждения.

Для сравнения влияния способа синтеза предшественников сплавов на степень перемешивания металлов в них (методом СЭМ/ЭДС) были получены образцы предшественников с содержанием металла-добавки (Pd, Pt, Mo) 5 вес.% с использованием двух подходов: совместным осаждением исходных солей (разработанные методики) и механическим

перетиранием исходных соединений в ступке. Для получения механической смеси предшественников сплавов, были взяты навески исходных соединений:

- 4,512 г $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0,311 г $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ (Ni–Pd);
- 1,776 г $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, 0,095 г $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Ni–Pt);
- 1,815 г $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, 0,090 г $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ (Ni–Mo).

Исходные соли для каждого сплава тщательно перетирали в течение 20 мин в ступке.

2.5. Каталитические испытания двойных и тройных сплавов в реакции разложения 1,2-дихлорэтана

Каталитические эксперименты проводили в Лаборатории исследования наноструктурированных катализаторов и сорбентов ИК СО РАН. Исследования проводили в проточном кварцевом реакторе, оснащённом весами Мак-Бейна при температуре 600 °С, что позволяло регистрировать накопление углеродного продукта в режиме реального времени [23]. Навеску сплава ($2 \pm 0,02$ мг) помещали в кварцевую корзинку, которую с помощью нити подвешивали к откалиброванной кварцевой пружине. Перед подачей реакционной смеси поверхность образца восстанавливали в токе H_2 в течение 15 мин при температуре 600 °С. Затем образец приводили в контакт с газообразной реакционной смесью ДХЭ/ H_2 /Ar (7,5/37,5/55 об.%).

2.6. Исследование превращений катализаторов $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x$ (M=Pd, Pt, Mo, W) и $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Mo}_x\text{W}_y$ в процессе самодиспергирования сплавов в каталитической реакции разложения 1,2-дихлорэтана

Каталитические эксперименты по исследованию превращений сплавных катализаторов проводили в тех же условиях, что и описанные выше каталитические испытания. При этом, эксперимент останавливали через 6, 12, 18, 30, 60 мин для $\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x$; через 2, 6, 18, 30 мин для $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$; через 6, 12, 20, 30, 40, 60, 80 мин для $\text{Ni}_{1-x}\text{Mo}_x$; через 6, 18, 40, 60 мин для $\text{Ni}_{1-x}\text{W}_x$ и $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Mo}_x\text{W}_y$. Каждую временную точку получали с использованием новой порции катализатора. Полученные образцы были подробно исследованы автором диссертации методом РФА.

Глава 3. Результаты и их обсуждение

3.1. Высокодисперсные сплавы $Ni_{1-x}Pd_x$

3.1.1. Разработка методики синтеза высокодисперсных сплавов $Ni_{1-x}Pd_x$, характеристика предшественника и продуктов его термолиза

На момент выполнения настоящей диссертационной работы в нашей лаборатории была показана возможность получения высокодисперсных порошков сплавов $Ni_{1-x}M_x$ ($M = Cu, Co, Cr, Fe$) в широком интервале составов, не прибегая к сплавлению металлов [2, 131, 214]. При синтезе сплавов использовался метод восстановительного термолиза многокомпонентных предшественников, представляющих собой индивидуальные соединения, твердые растворы или микрогетерогенные смеси, в которых атомы компонентов получаемого сплава перемешаны и находятся на близких расстояниях друг от друга. При восстановлении таких предшественников в среде водорода формируются дисперсные частицы гомогенного сплава. Ранее было показано, что в реакции каталитического разложения дихлорэтана наиболее активны сплавы никеля, содержащие в качестве добавки металл, способный образовывать нестехиометрические карбиды MC_x . Роль таких карбидов, являющихся твердыми растворами внедрения углерода в кристаллическую решетку металла [4], связана с особенностями механизма карбидного цикла, описывающего процессы, протекающие при разложении хлоруглеводородов на поверхности металлических частиц. Одним из металлов, имеющих довольно широкую область существования твердых растворов с углеродом является палладий [172]. Помимо этого известно, что дисперсные частицы палладия способны катализировать процесс роста углеродных нановолокон (УНВ) и нанотрубок (УНТ) в режиме газофазного разложения углеводородов [215–217]. Необходимо также отметить, что гетерогенные катализаторы на основе металлического палладия характеризуются высокой стабильностью в реакционной среде, содержащей соединения хлора (например, HCl). Палладий менее подвержен дезактивации под действием HCl по сравнению с традиционными катализаторами синтеза углеродного материала на основе никеля, кобальта и железа. По этой причине палладиевые катализаторы широко применяют в реакциях жидко- и газофазного гидродеchlorирования полихлорзамещенных углеводородов [218–221]. Ввиду того, что катализатор $Ni_{1-x}Pd_x$ имеет большой потенциал как стабильный и активный катализатор в реакции разложения ДХЭ, было

предложено разработать эффективную методику синтеза высокодисперсных сплавов на основе предыдущих исследований.

В качестве многокомпонентного предшественника сплава $Ni_{1-x}Pd_x$ использовали смешанные гидроксокарбонаты никеля-палладия, получаемые совместным осаждением из водного раствора $Ni(NO_3)_2$ и $K_2[PdCl_4]$ раствором гидрокарбоната натрия. Некоторые примеры получения предшественников сплавов совместным осаждением из водных растворов описаны в литературе [222], однако подход к синтезу предшественников различных гомогенных сплавов не всегда очевиден и требует тщательного подбора исходных реагентов и условий соосаждения. В нашем случае исходные соли были выбраны по причине образования в щелочной среде нерастворимых осадков, что позволяет добиться их одновременного осаждения. Важным моментом было добавление малыми порциями (прикапывание) именно водного раствора солей к избытку раствора осадителя при перемешивании, а не наоборот, для достижения мгновенного пересыщения раствора солей. Первоначальные эксперименты с использованием раствора NaOH в качестве осадителя показали, что в этих условиях происходит неполное выделение палладия в твердую фазу, так как, вследствие высокого значения показателя pH среды – 11,2–11,6 происходит образование растворимых гидроксоформ палладия (предположительно $[Pd(OH)_4]^{2-}$), что приводило к занижению содержания палладия в соосажденном предшественнике.

В результате осаждение проводилось раствором $NaHCO_3$ при постоянном его избытке. Выбор гидрокарбоната натрия в качестве осадителя был обусловлен тем, что его водные растворы обладают слабощелочной средой и проявляют буферные свойства. Экспериментальным путем было выяснено, что значение pH среды должно находиться в диапазоне 7–9. При значении $pH < 7$ нитрат никеля оставался в растворе. При соблюдении показателя pH в указанном диапазоне гидроксокарбонаты обоих металлов выпадают в осадок одновременно, в результате достигается высокая степень перемешивания Ni и Pd в образующемся продукте. Полученный продукт является рентгеноаморфным, поэтому установление кристаллической структуры и фазового состава полученного предшественника не представляется возможным (рис. 19).

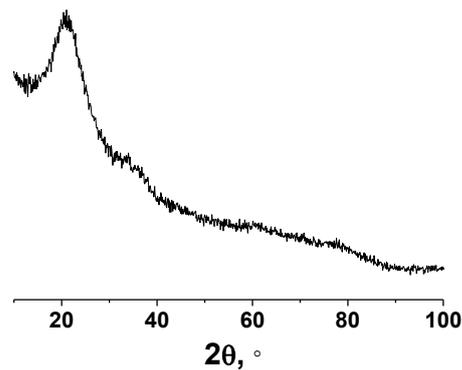


Рисунок 19. Дифрактограмма осажденного аморфного предшественника сплава $Ni_{1-x}Pd_x$ (5 вес.% Pd).

Комбинированным методом СЭМ/ЭДС показано, что описанный способ синтеза предшественников имеет существенное преимущество перед механическим перетиранием исходных веществ. Были исследованы два образца: предшественник, полученный растиранием в ступке порошков $Ni(NO_3)_2$ и $K_2[PdCl_4]$, и предшественник, полученный по предложенной методике. Методом СЭМ/ЭДС были получены карты распределения областей, обогащенных и обедненных палладием (рис. 20). Размер этих областей в случае перетертого образца составил 10–200 мкм, а в случае соосажденного – 2–10 мкм. Кроме того, при соосаждении прекурсоров указанные области распределяются в образце намного более равномерно, чем при их растирании. Таким образом, наглядно показано, что при перетирании смеси соединений не достигается степени перемешивания исходных веществ, обеспечивающей образование гомогенного сплава.

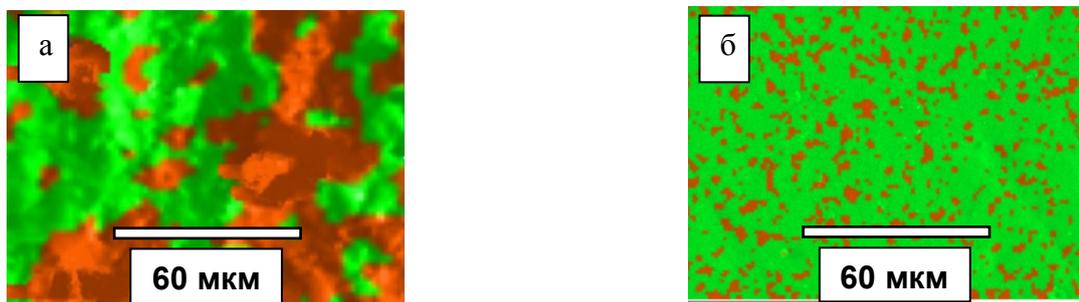


Рисунок 20. Данные картирования методом СЭМ/ЭДС предшественников сплавов $Ni_{1-x}Pd_x$ (10 вес.% Pd): а) предшественник, полученный путем перетирания исходных реагентов в ступке; б) предшественник, полученный путем соосаждения исходных реагентов.

Исследование термического поведения сосажденного предшественника сплава $Ni_{1-x}Pd_x$ (5,3 вес.% Pd) в восстановительной атмосфере (10 об.% H_2 в He) показало, что разложение проходит в несколько плохо разделенных между собой ступеней (рис. 21). Первая ступень разложения протекает в интервале температур 50–150 °С, сопровождается значительным эндозэффектом и соответствует выделению воды и углекислого газа. В интервале температур 150–225 °С наблюдается вторая ступень, сопровождающаяся небольшим эндозэффектом, которая соответствует выделению CO и CO_2 .

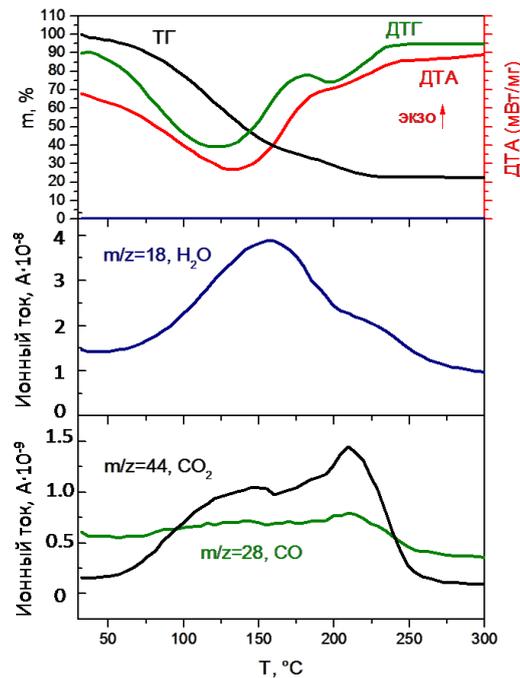


Рисунок 21. Кривые термического анализа и масс-спектрометрические кривые выделения газообразных продуктов разложения предшественника сплава $Ni_{1-x}Pd_x$ (5,3 вес.% Pd).

При восстановлении высушенного предшественника в атмосфере H_2 при 400, 500, 600 и 800 °С образуются порошки сплавов $Ni_{1-x}Pd_x$ различной дисперсности. Отметим, общее время выдерживания предшественника при конечной температуре зависит от ее величины. Это обусловлено зависимостью скорости формирования металлического сплава от температуры – чем выше температура, тем время выдерживания меньше. При времени выдержки образца при температуре 400 °С в течение 0,5–1 ч были получены неоднородные сплавы.

- T= 400 °С, время прокаливания: 2 ч, скорость нагрева: 20 °С/мин;
- T= 500 °С, время прокаливания: 1 ч, скорость нагрева: 20 °С/мин;
- T= 600 °С, время прокаливания: 1 ч, скорость нагрева: 20 °С/мин;
- T= 800 °С, время прокаливания: 0,5 ч, скорость нагрева: 20 °С/мин.

Указанные времена были подобраны экспериментально в ходе разработки методики синтеза.

Согласно данным элементного анализа (ААС) состав синтезированных сплавов удовлетворительно соответствует составу, задаваемому при синтезе (рис. 22).

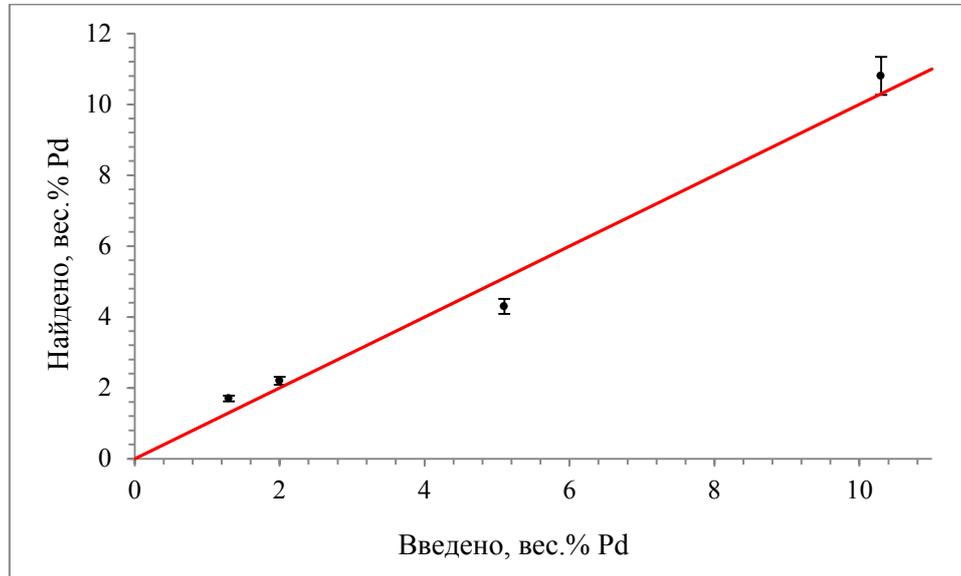


Рисунок 22. Зависимость состава полученных сплавов $Ni_{1-x}Pd_x$ от состава, задаваемого при синтезе.

Размер зерен в получаемых сплавах определяется температурой синтеза. На снимках СЭМ полученных образцов наблюдаются пористые структуры различной морфологии (рис. 23). Так, при температуре 400 °С, получена структура, построенная из связанных между собой зерен, диаметром ~200 нм (рис. 23а, б). С повышением температуры до 500, 600 и 800 °С скорость диффузии атомов значительно возрастает, в результате происходит укрупнение зерен. При $T=500$ °С зерна диаметром 200–300 нм спекаются в небольшие блоки (рис. 23в, г). При 600 °С зерна спекаются в еще большей степени, их диаметр увеличивается до 500–600 нм (рис. 23д, е). Сплавы, полученные прокаливанием образцов предшественников при температуре 800 °С, состоят из зерен размером 1–2 мкм (рис. 23ж, з). По данным РФА размер кристаллитов (ОКР) в полученных образцах изменяется в пределах от 30 нм при $T=400$ °С до 100 нм при 800 °С (таблица 4).

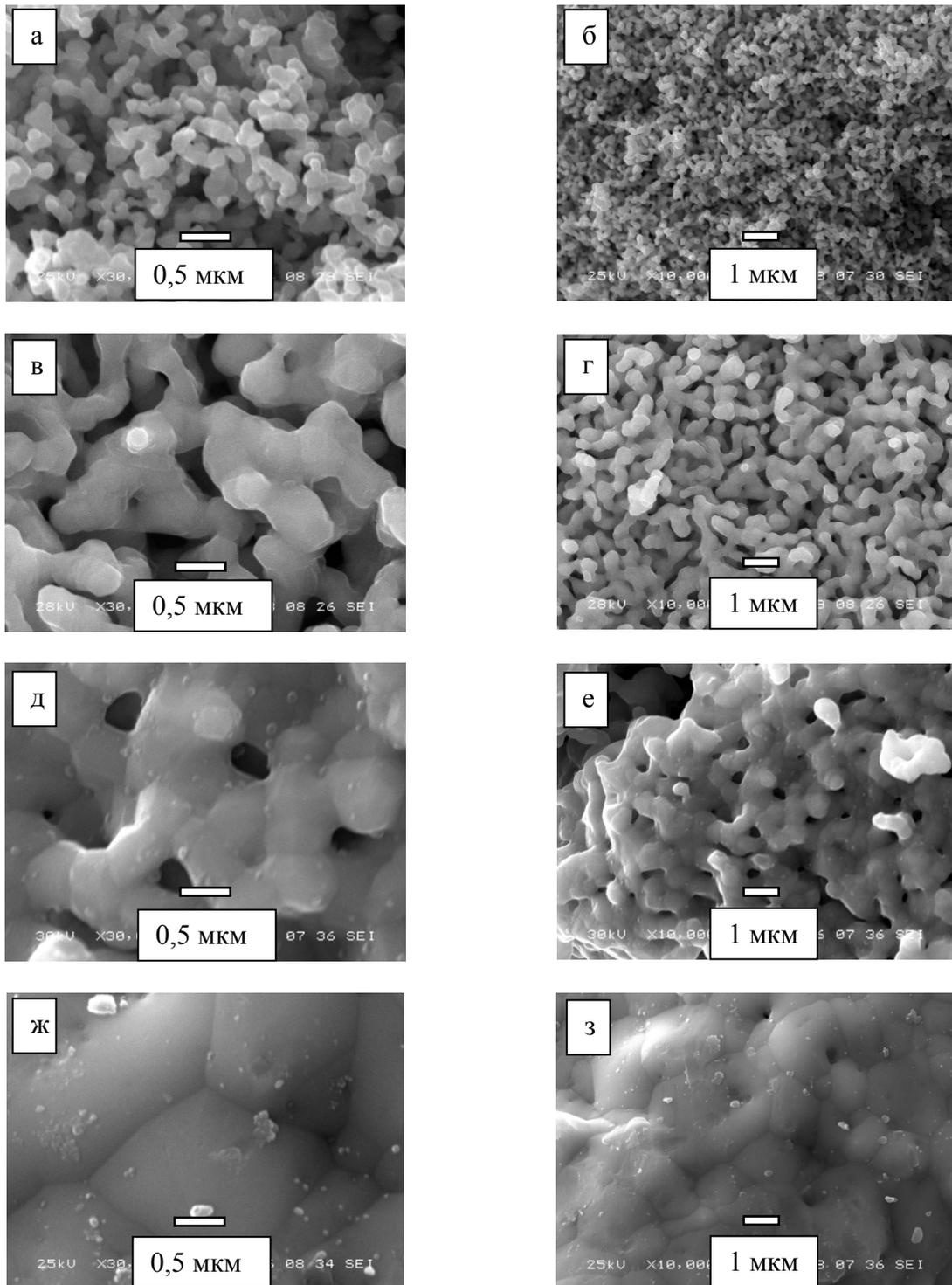


Рисунок 23. Снимки СЭМ образцов $\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x$ (5,3 вес.% Pd), синтезированных при 400 °C (а, б), 500 °C (в, г), 600 °C (д,е) и 800 °C (ж, з).

Характеристики полученных образцов $Ni_{1-x}Pd_x$

№	Т синтеза, °С	Заданное содержание Pd, вес. %	Содержание Pd по ААС, вес. %	Данные РФА			
				<i>a</i> , Å	Содержание Pd, ат. %	Содержание Pd, вес. %	ОКР, нм
1	400	5,3	5,2(3)	3,537(1)	2,8(1)	5,0(1)	27
2	500	5,3	5,3(3)	3,537(1)	2,7(1)	4,8(1)	36
3	600	5,3	5,2(3)	3,537(1)	2,8(1)	5,0(1)	62
4	800	1,0	1,1(1)	3,527(1)	0,7(1)	1,3(1)	76
5	800	2,1	2,0(1)	3,529(1)	1,2(1)	2,2(1)	100
6	800	3,1	2,8(1)	3,532(1)	1,7(1)	3,0(1)	81
7	800	4,2	4,4(2)	3,536(1)	2,7(1)	4,8(1)	60
8	800	5,3	5,0(2)	3,538(1)	3,6(1)	6,3(1)	73
9	800	6,2	6,4(3)	3,543(1)	3,9(1)	6,9(1)	50
10	800	10,0	9,6(5)	3,551(1)	5,5(2)	9,5(2)	82

На дифрактограммах всех образцов в области углов 2θ 40–100° наблюдается набор рефлексов, характерных для гранцентрированной кубической (ГЦК) решетки (рис. 24а). Примесные пики отсутствуют. Положение рефлексов сдвинуто в сторону меньших углов по сравнению с чистым никелем. Металлический радиус палладия (137 пм) больше металлического радиуса никеля (124 пм), поэтому при образовании твердого раствора замещения происходит увеличение значения параметра кристаллической решетки никеля. Увеличение значения параметра кристаллической решетки на дифрактограмме образца выражается в виде сдвига рефлексов в сторону меньших углов по сравнению с чистым никелем. Наиболее сильно смещение рефлексов проявляется в области углов 2θ 140–147° (рис. 24б).

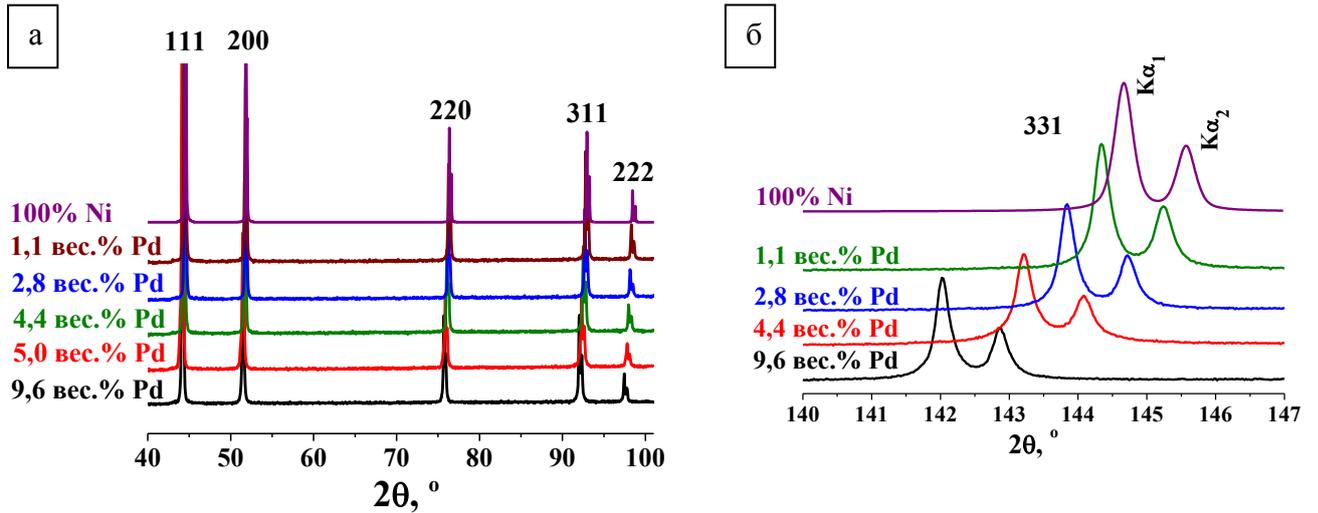


Рисунок. 24. Дифрактограммы образцов сплавов $Ni_{1-x}Pd_x$ и чистого Ni: обзорная (а); фрагмент в области углов 2θ 140–147 °, демонстрирующий смещение рефлекса 331 в зависимости от состава сплавов (б).

Рентгенометрические характеристики полученных сплавов представлены в таблице 4. Как видно, увеличение содержания Pd в сплаве приводит к закономерному росту параметра кристаллической решетки твердого раствора. Значения параметров решетки синтезированных твердых растворов хорошо ложатся на график зависимости параметра решетки от состава (рис. 25), построенный по литературным данным [223–225]. Полученная зависимость демонстрирует незначительное положительное отклонение от закона Вегарда [210] и в области малых концентраций близка к линейной. Состав твердых растворов на основе кристаллической решетки Ni, определенный из данных РФА, хорошо согласуется с номинальным содержанием металлов в образцах (данные ААС).

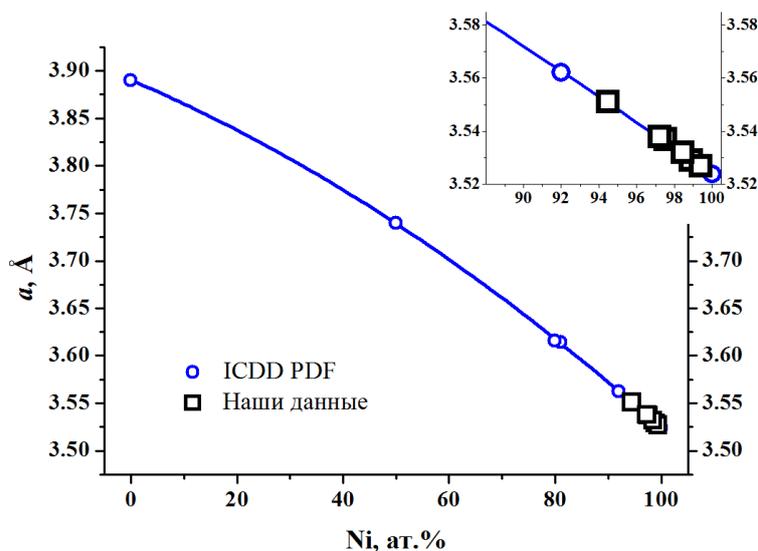


Рисунок 25. Экспериментальная зависимость параметра решетки твердых растворов $Ni_{1-x}Pd_x$ от состава, построенная по экспериментальным (\square) и литературным (\circ) данным.

Таким образом, исследования методами СЭМ/ЭДС, РФА и ААС показывают, что термическое разложение соосажденных многокомпонентных предшественников в восстановительной атмосфере при температуре 400–800 °С приводит к образованию дисперсных сплавов $Ni_{1-x}Pd_x$. Полученные сплавы являются однофазными, соотношения металлов удовлетворительно соответствуют составу, задаваемому при синтезе.

3.1.2. Каталитические свойства $Ni_{1-x}Pd_x$ сплавов в реакции разложения 1,2-дихлорэтана

Кинетику разложения ДХЭ исследовали на гравиметрической установке, оснащенной весами Мак-Бейна, что позволяло регистрировать накопление углеродного материала на катализаторе в режиме реального времени. Исследуемая реакция характеризуется двумя основными стадиями (рис. 26) [3]:

1. Индукционный период (ИП). Рост углеродного материала не происходит или незначителен, в ходе ИП протекает процесс диспергирования сплава под воздействием агрессивной среды с формированием активных частиц, катализирующих рост углеродного материала (18–68 мин);
2. Фаза активного роста углеродного материала на сформировавшихся активных центрах (>18 мин).

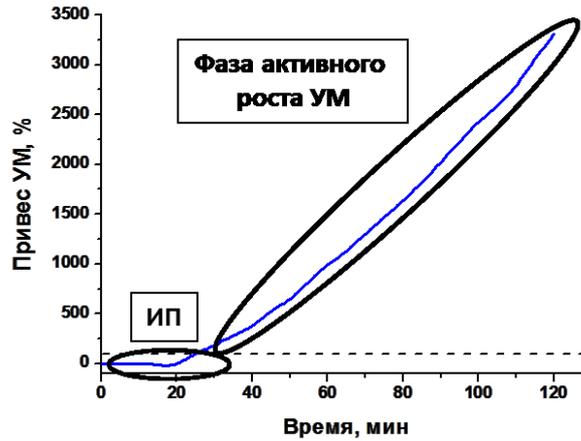


Рисунок 26. Основные стадии разложения ДХЭ на экспериментальной кинетической кривой (катализатор – 100% Ni).

На рис. 27а, б представлены микрофотографии СЭМ, на которых четко видно металлические частицы, рассеянные в массиве углеродного материала, растущего в различных направлениях. Диаметр частиц сплава составляет 200–500 нм.

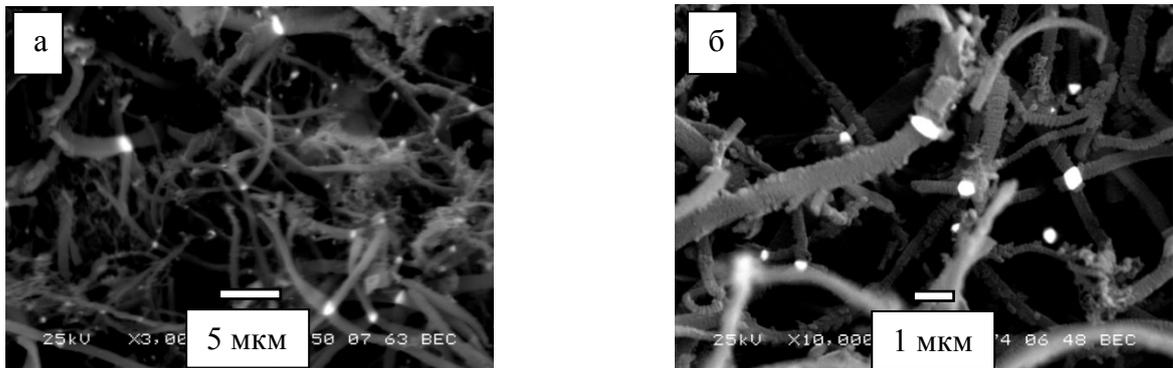


Рисунок 27а, б. Микрофотографии СЭМ частиц $Ni_{1-x}Pd_x$ в массиве углеродного материала.

Отметим, что индукционный период (ИП) сплавов $Ni_{1-x}Pd_x$ не имеет четко выраженной границы, поэтому за ИП реакции было принято время, за которое происходит увеличение массы образца на 100% (рис. 26). Продолжительность ИП минимальна для катализатора с содержанием Pd 6,4 вес.% (10 мин), и максимальна для сплава с содержанием Pd 1,1 вес.% (68 мин) (таблица 5).

**Каталитическая активность образцов $Ni_{1-x}Pd_x$, прокаленных при 800 °С,
в реакции разложения ДХЭ при 600 °С**

Содержание Pd в сплаве, вес.%	Продолжительность ИП*, мин	Выход продукта**, г/г _{кат}
1,1	68	3,1
2,0	36	7,8
2,8	29	18,6
4,4	12	28,8
5,0	16	28,4
6,4	10	23,6
9,6	19	23,4

* Время, за которое масса навески образца увеличивается на 100%.

** Выход продукта, измеренный за 2 ч реакции.

На рис. 28 приведена зависимость, демонстрирующая сравнение активности сплавных катализаторов в реакции разложения ДХЭ в ряду образцов различного состава, выраженная в значениях выхода углерода на массу навески катализатора. Наиболее активным сплавом является образец с содержанием Pd 4,4 вес.%. Наличие максимума активности при небольшом содержании металла-добавки характерно для всех изученных ранее сплавов на основе никеля [2, 131].

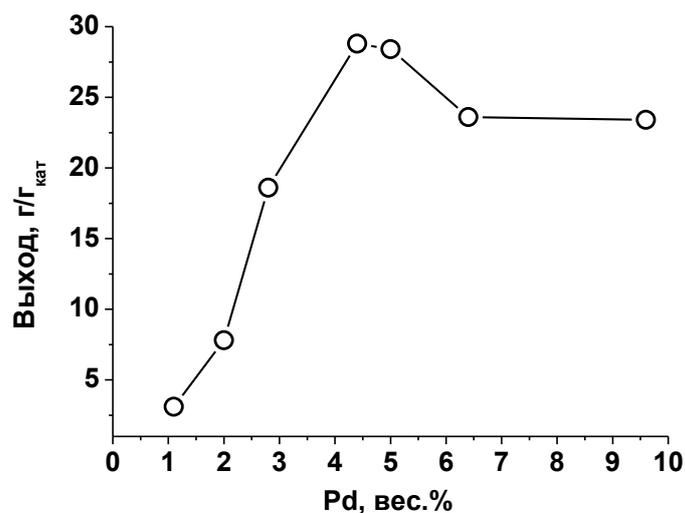


Рисунок 28. Зависимость выхода углеродного материала от состава сплавов $Ni_{1-x}Pd_x$.

Под влиянием различных факторов в ходе реакции катализаторы могут терять активность. Данное явление называют дезактивацией катализаторов. Дезактивация наблюдалась ранее для никелевых сплавов в системах Ni–Cu, Ni–Co [131], Ni–Cr [2, 226]. Наши эксперименты показали, что в случае сплавов $Ni_{1-x}Pd_x$ дезактивация не наблюдалась в течение 2 часов эксперимента, что говорит о высокой стабильности исследуемых катализаторов. Результаты каталитических испытаний сплава $Ni_{1-x}Pd_x$ с содержанием Pd 4,4 вес.% в сравнении с 100% Ni и с ранее опубликованными данными для сплавов $Ni_{1-x}Co_x$ и $Ni_{1-x}Cu_x$ [131] приведены на рис. 29. Видно, что через два часа эксперимента активность $Ni_{1-x}Pd_x$ катализатора превышает показатели для других образцов. Через 3 часа положительный эффект использования палладия в качестве промотирующей добавки к никелю наблюдается отчетливее (рис. 29). Дальнейшее увеличение продолжительности эксперимента до 5 часов показало, что Ni–Pd система сохраняет высокую каталитическую активность в реакции получения углеродного материала, в то время как образцы на основе Ni, $Ni_{1-x}Co_x$ и $Ni_{1-x}Cu_x$ полностью дезактивируются при накоплении углеродного материала в количестве 40–50 г_C/г_{кат} [214]. Выход углеродного продукта для $Ni_{1-x}Pd_x$ катализатора за 5 часов реакции составил почти 160 г_C/г_{кат}, что более чем в 3 раза превышает производительность образцов сравнения.

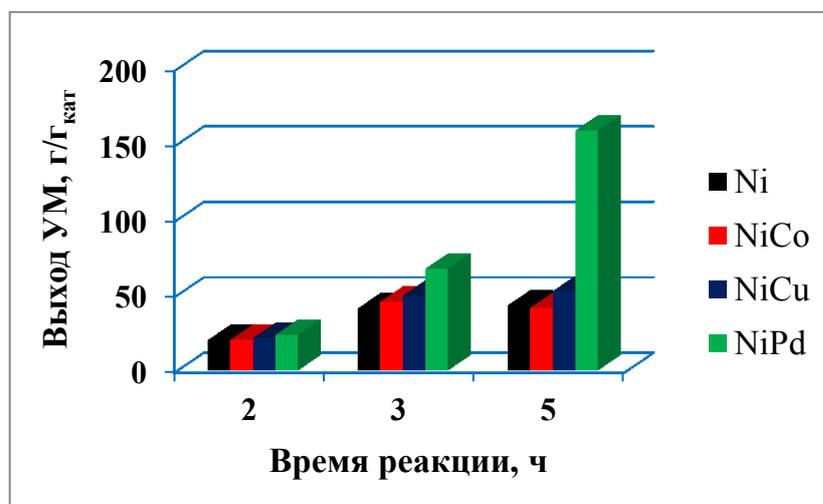


Рисунок 29. Выход углеродного материала в реакции разложения реакционной смеси ДХЭ/ H_2 /Ag на катализаторах 100% Ni, $Ni_{1-x}Cu_x$ (1 вес.% Cu), $Ni_{1-x}Co_x$ (1 вес.% Co), и $Ni_{1-x}Pd_x$ (4,4 вес.% Pd) в течение 2, 3 и 5 часов. Температура процесса 600 °С.

Интересные результаты получены при исследовании влияния температуры прокаливания предшественников на активность сплавов $Ni_{1-x}Pd_x$ в реакции разложения 1,2-дихлорэтана. В одинаковых условиях каталитического эксперимента образцы с одинаковым составом, полученные при температуре прокаливания 400 и 500 °С, проявляют более низкую активность по сравнению с остальными образцами (выход углеродного материала составляет 19,1–21,8

г/Г_{кат} для образца, полученного при 400 °С и 21,3–23,1 г/Г_{кат} для образца, полученного при 500 °С), но демонстрируют при этом хорошую воспроизводимость (рис. 30). Образец, полученный при 600 °С проявляет наибольшую активность среди исследуемых сплавов (выход углеродного материала составляет 30,4–31,2 г/Г_{кат}) и отличную воспроизводимость. При этом образец, полученный при 800 °С, характеризуется сравнимо высокой активностью (выход углеродного материала составляет 26,1–28,9 г/Г_{кат}), но, к сожалению, неидеальной воспроизводимостью. Описываемые эксперименты проводились без применения дополнительной подготовки образцов к каталитическим испытаниям, состоящей в просеивании порошков через специальные сита для достижения максимальной однородности сплавных частиц по размеру. Мы предполагаем, что различный размер частиц в малом объеме навески получаемого порошка сплава является основной причиной невоспроизводимости результатов каталитического эксперимента для образца, полученного при 800 °С. Низкую активность однородных по размеру дисперсных частиц сплавов, полученных при 400 и 500 °С, мы объясняем тем, что в начале реакции происходит накопление углеродного материала на поверхности пористого катализатора, ввиду чего малые частицы покрываются слоем углерода. Углеродный слой препятствует доступу новой порции реакционной смеси к поверхности сплава. Данный процесс называют «зауглероживанием катализатора».

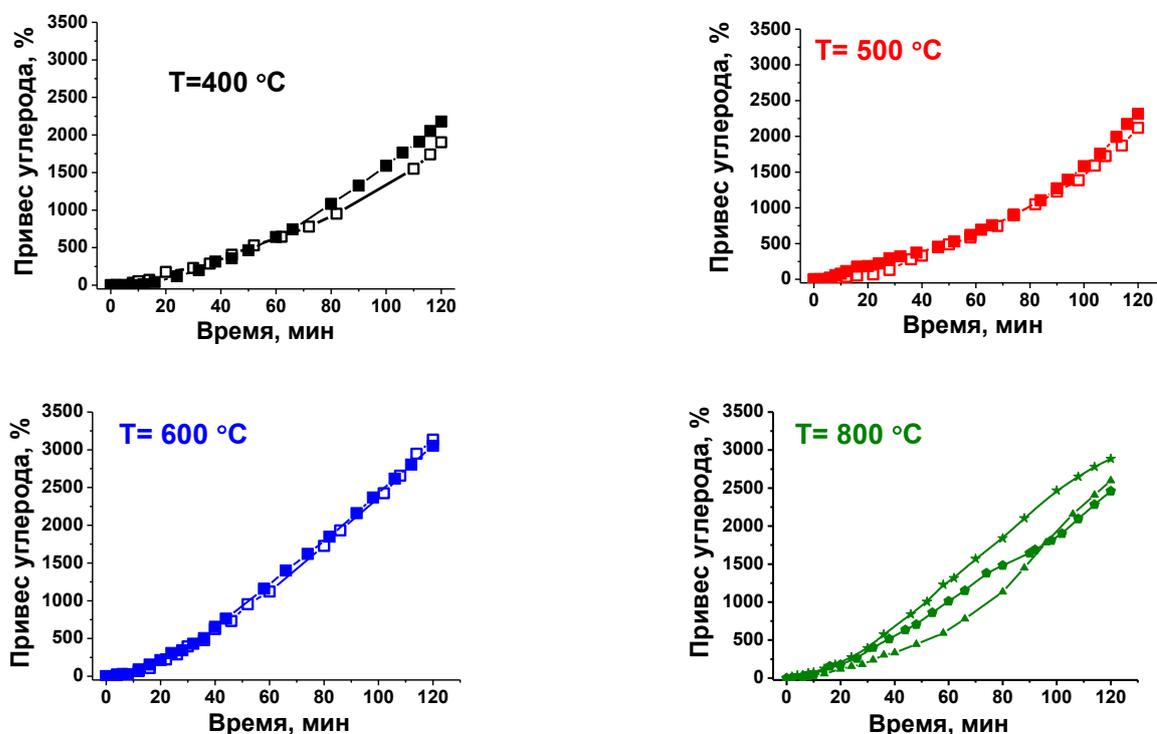


Рисунок 30. Влияние температуры прокаливания сплавов на стадии синтеза на активность и воспроизводимость катализаторов $Ni_{1-x}Pd_x$ (5,2 вес.% Pd) в реакции разложения ДХЭ (температура реакции 600 °С).

Структура и морфология углеродного продукта, полученного в результате разложения ДХЭ на катализаторах $Ni_{1-x}Pd_x$, была исследована методами электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ). Характерные снимки представлены на рис. 31. Видно, что углеродный материал на катализаторе формируется в виде длинных углеродных волокон субмикронного диаметра, растущих параллельными пучками. Средний диаметр углеродных волокон находится в пределах 0,2–0,9 мкм. Следует отметить, что особый характер роста углеродной фазы на Ni–Pd катализаторах приводит к образованию продукта с низкой насыпной плотностью – менее $0,03 \text{ г/см}^3$. Для углеродных материалов, синтезированных на других катализаторах Ni–M (M = Co, Cu, Fe), насыпная плотность варьирует в диапазоне 0,08–0,15 г/см^3 [214].

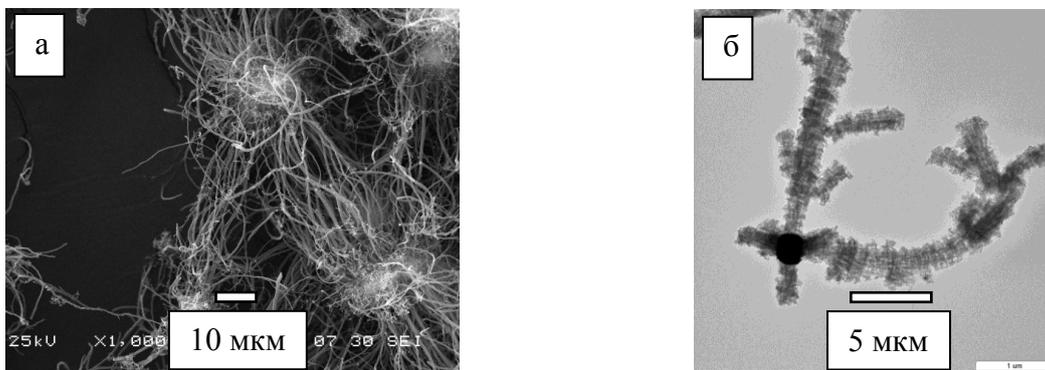


Рисунок 31. Микрофотографии углеродного материала: данные СЭМ (а), данные ПЭМ (б). Углеродный материал получен путем разложения смеси $C_2H_4Cl_2/H_2/Ar$ при $600 \text{ }^\circ\text{C}$ на $Ni_{1-x}Pd_x$ катализаторах (4,4 вес.% Pd).

На рис. 31б показана активная частица, катализирующая одновременный рост четырех углеродных волокон. Согласно данным метода STEM и ЭДС-картирования (рис. 32), компоненты сплава равномерно распределены в объеме диспергированной частицы. Углеродные волокна при этом имеют ярко выраженную сегментированную структуру, что свидетельствует о дискретном характере отложения углерода. Благодаря высокой степени дефектности структуры полученный углеродный материал имеет высокую удельную поверхность (до $580 \text{ м}^2/\text{г}$).

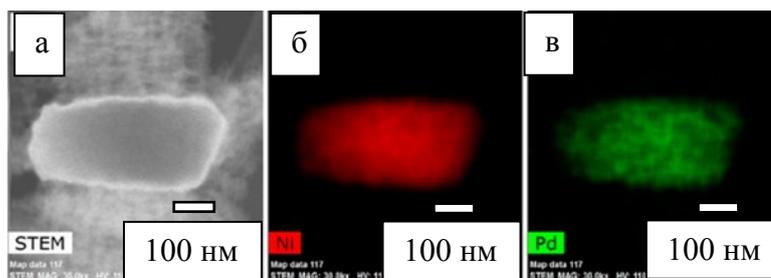


Рисунок 32. Данные STEM (а) и ЭДС-картирования для Ni (б) и Pd (в) для частицы сплава $Ni_{1-x}Pd_x$ (4,4 вес.% Pd), встроенной в структуру углеродного материала.

С целью подтверждения гипотезы о том, что разложение ДХЭ протекает по механизму карбидного цикла, нами были изучены стадии превращений катализаторов $Ni_{1-x}Pd_x$ при их самодиспергировании в процессе разложения 1,2-дихлорэтана.

3.1.3 Исследование превращений катализаторов $Ni_{1-x}Pd_x$ при их самодиспергировании в процессе разложения 1,2-дихлорэтана

С целью изучения начальных стадий образования углеродных волокон и превращений катализаторов в ходе реакции проведено *ex situ* исследование методом РФА серии образцов $Ni_{1-x}Pd_x$ (4,8 вес.% Pd), отобранных из реактора через 6, 12, 18, 30 и 60 мин после начала каталитического эксперимента. В каждом случае загружалась новая порция катализатора, затем процесс останавливался по истечении заданного времени. После этого реактор охлаждался до комнатной температуры. На дифрактограммах всех образцов в области углов $2\theta = 20\text{--}60^\circ$ наблюдаются интенсивные пики 111 и 200, относящиеся к ГЦК решетке сплава $Ni_{1-x}Pd_x$ (рис. 33а). Исходный образец и образец, отобранный после 6 мин выдерживания в реакционной среде не содержат никаких дополнительных рефлексов. Начиная с выдержки 12 мин на дифрактограммах образцов появляется сильно уширенный пик ($2\theta = 25,6^\circ$), относящийся к фазе углеродного материала, и пики, относящиеся к фазе оксида никеля (NiO) ($2\theta = 36,9$ и $42,8^\circ$). Интенсивность пика углеродной фазы растет с увеличением времени выдерживания в реакционной среде, что объясняется увеличением привеса углеродного материала. Образование фазы оксида никеля в образцах объясняется окислением на воздухе активных металлических частиц, обладающих пирофорными свойствами ввиду малого размера. С увеличением времени реакции количество диспергированных частиц, легко подвергающихся окислению на воздухе, становится больше, в связи с чем интенсивность пиков оксида никеля на дифрактограммах также возрастает. На рис. 34 представлены микрофотографии СЭМ образца $Ni_{1-x}Pd_x$ (4,8 вес.%

Pd), для которого время выдерживания в реакционной среде составило 30 мин. Видно, что поверхность сплава в значительной степени растравлена и покрыта тонкими «усиками» углеродных волокон.

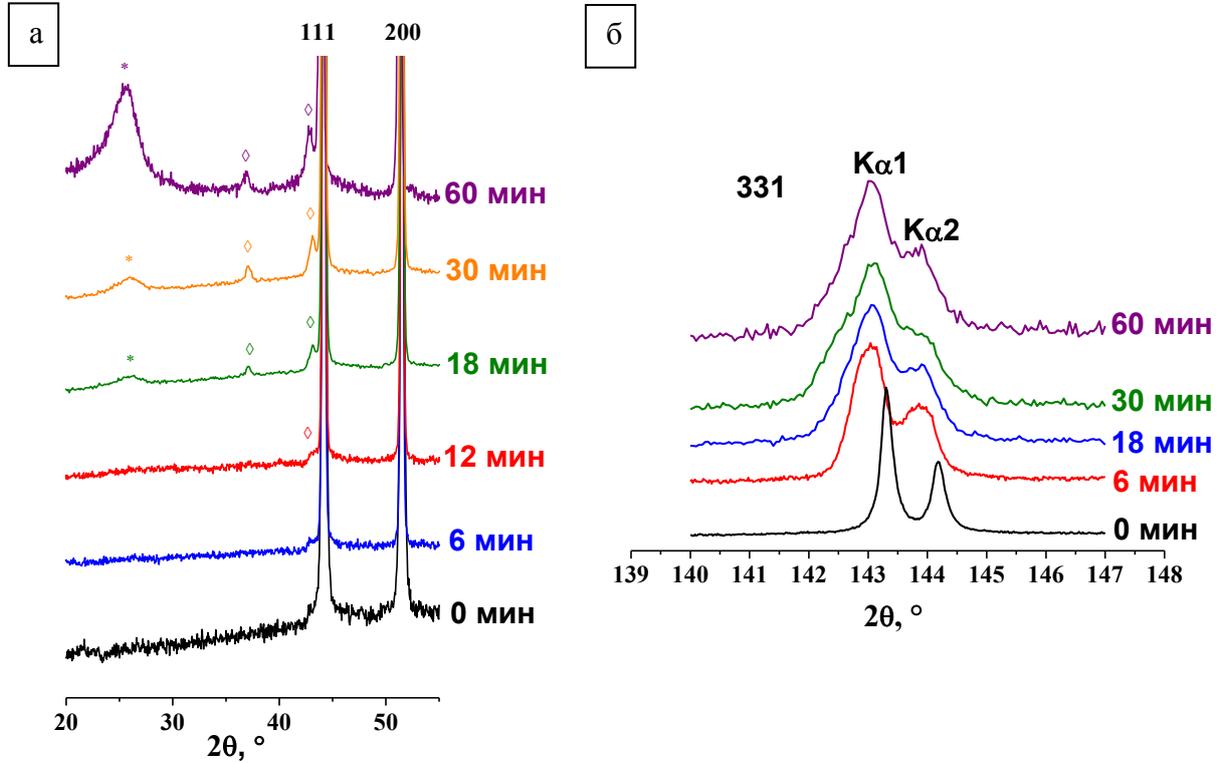


Рисунок 33. Дифрактограммы катализаторов $Ni_{1-x}Pd_x$ с временем выдерживания 0, 6, 12, 18, 30, 60 мин в реакции разложения ДХЭ: обзорная дифрактограмма (а) (* – фаза углеродного материала (ICDD PDF № 75-1621), \diamond – фаза NiO (ICDD PDF № 44-1159); рефлекс 331 (б).

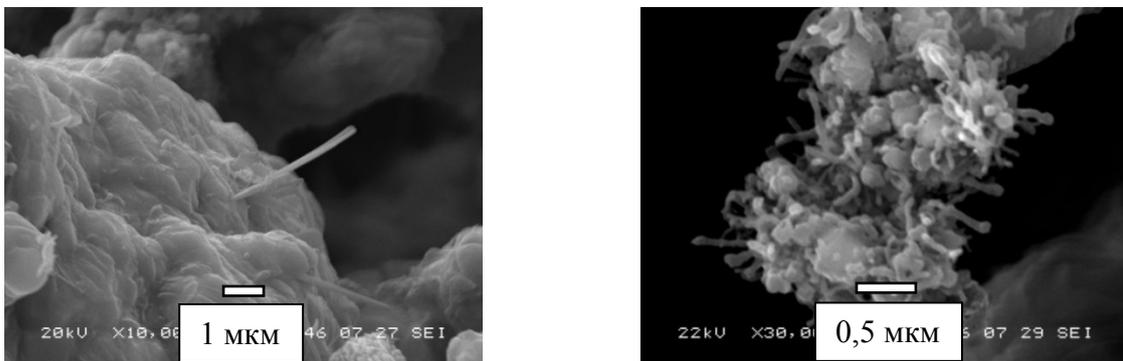


Рисунок 34. Микрофотографии СЭМ образца $Ni_{1-x}Pd_x$ (4,8 вес.% Pd) с временем выдерживания в реакции разложения ДХЭ 30 мин.

На дифрактограммах в области углов 2θ 140–147 °, уже начиная с времени выдерживания 6 мин, отчетливо наблюдается смещение рефлекса 331 в область меньших углов (рис. 33б). Параметры кристаллической решетки образцов, выдержанных в условиях каталитического эксперимента, увеличились на 0,003-0,004 Å по сравнению с параметрами решетки исходных сплавов (таблица 6).

Т а б л и ц а 6

Параметры решетки сплавов $Ni_{1-x}Pd_x$ с временами выдерживания 0, 6, 12, 18, 30, 60 мин в реакции разложения ДХЭ

Время взаимодействия с ДХЭ, мин	Параметр решетки, Å
0	3,537(1)
6	3,540(1)
12	3,539(1)
18	3,541(1)
30	3,541(1)
60	3,541(1)

При анализе профилей рефлексов 331 на рис. 33б можно отметить выраженную асимметрию пиков с плечом в области меньших углов. Наличие асимметрии указывает на неоднородность исследуемого объекта. Причиной подобному явлению может служить тот факт, что на начальных временах реакции углерод внедрился не на всю глубину крупных частиц сплава, и этот процесс сопровождается образованием промежуточного продукта, который выражается на дифрактограмме в виде дополнительной фазы. При определении параметров решетки в случае рефлексов 331, у которых есть асимметрия («плечо»), мы описывали соответствующий пик двумя профилями (рис. 35), и для каждого профиля отдельно определяли параметр решетки. Значение параметра решетки «плеча» согласуется с значением параметра решетки для нестехиометрического карбида $NiC_{0,015}$ ($Fm\bar{3}m$, $a=3,541(1)$ Å), приведенными в базе данных Springer Materials [227]. Таким образом, увеличение параметра решетки можно объяснить внедрением атомов углерода в кристаллическую решетку сплава с образованием фазы твердого раствора внедрения $Ni_{1-x}Pd_xC_\delta$.

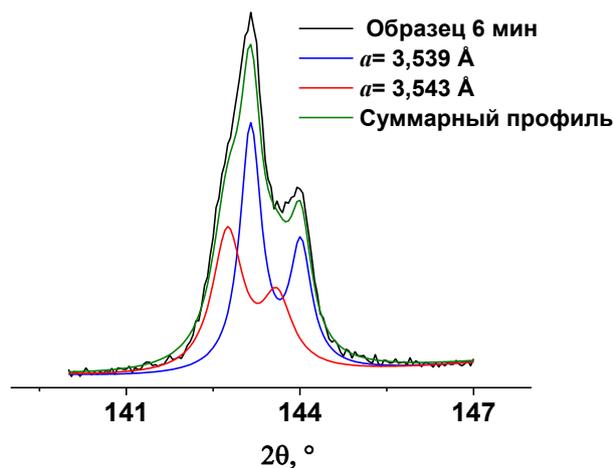


Рисунок 35. Пример описания асимметричных дифракционных пиков (рефлекс 331) двумя профилями для образца $\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x$ (4,8 вес.% Pd) с временем выдерживания в реакционной среде 6 мин.

Заключение к разделу 3.1. Методом восстановительного термолиза многокомпонентных предшественников синтезированы высокодисперсные сплавы $\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x$. Предложенный способ позволяет получать гомогенные сплавы заданного состава, представляющие собой твердые растворы, в интервале концентраций 1–10 вес.% Pd. Исследованы превращения катализаторов $\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x$ при их самодиспергировании в процессе разложения 1,2-дихлорэтана. Показано, что увеличение параметра решетки сплавов обусловлено вхождением углерода в кристаллическую решетку сплава с образованием нестехиометрического карбида $\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x\text{C}_\delta$. Установлено, что введение в состав никелевого сплава 4–5 вес.% Pd способствует увеличению стабильности катализатора в длительных испытаниях. Выход углеродного продукта для катализатора $\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x$ (5,0 вес.% Pd) за 5 часов реакции разложения ДХЭ составил 160 г_С/г_{кат.}. Таким образом, синтезированные сплавы могут быть успешно использованы в качестве катализаторов процесса разложения ДХЭ с получением углеродного продукта.

3.2. Высокодисперсные сплавы $Ni_{1-x}Pt_x$

3.2.1. Разработка методики синтеза высокодисперсных сплавов $Ni_{1-x}Pt_x$, характеристика предшественника и продуктов его термолитиза

Использование платины в качестве катализатора синтеза углеродных материалов описано в немногочисленных источниках [228–230]. В работе [228] исследовано влияние хрома, палладия и платины на активность катализатора Co–Ni/SiO₂ в реакции разложения ацетилена с получением углеродных нанотрубок. Введение Pt привело к росту активности катализатора. К тому же, как было показано в литературном обзоре настоящей диссертации, Pt способна образовывать нестехиометрические карбиды PtC_x, что позволяет рассматривать платину как перспективный металл-добавку к никелевому сплаву.

В представляемой диссертации предшественники для сплавов $Ni_{1-x}Pt_x$ были получены путем соосаждения из совместного раствора комплексных солей $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ и $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ в 10% растворе аммиака. Высокая концентрация свободного лиганда в растворе необходима для подавления побочных процессов, связанных с замещением молекулами воды координированных молекул аммиака вследствие высокой лабильности аммиачного комплекса никеля. Полученный раствор вносили в многократный избыток охлажденного ацетона (~ 0 °C) (метод замены растворителя). Вследствие резкого понижения растворимости комплексных солей мгновенно образуется осадок в котором достигается высокая степень перемешивания Ni и Pt. Согласно РФА, соосажденный предшественник содержит фазы исходных комплексов: $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ и $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ (рис. 36).

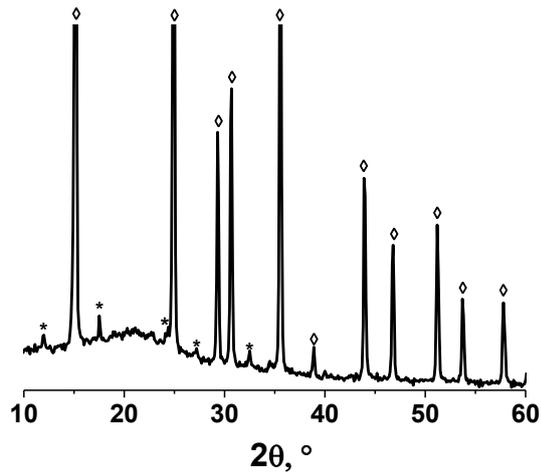


Рисунок 36. Дифрактограмма соосажденного предшественника сплава $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$: (◊) – фаза $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ (ICDD PDF № 85-2097); (*) – фаза $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ICDD PDF № 54-171).

Комбинированным методом СЭМ/ЭДС показано, что описанный способ синтеза сплавов $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$ имеет существенное преимущество перед механическим перетиранием исходных веществ, как и в случае сплавов $\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x$. Исследованы два типа образцов: предшественники, полученные продолжительным растиранием в ступке $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и предшественники, полученные по нашей методике. Получены карты распределения областей, обогащенных и обедненных платиной (рис. 37). В соосажденном образце указанные области распределены гораздо более равномерно. Их размер составил 0,5–2 мкм. В случае перетертого образца размер областей составил 10–80 мкм.

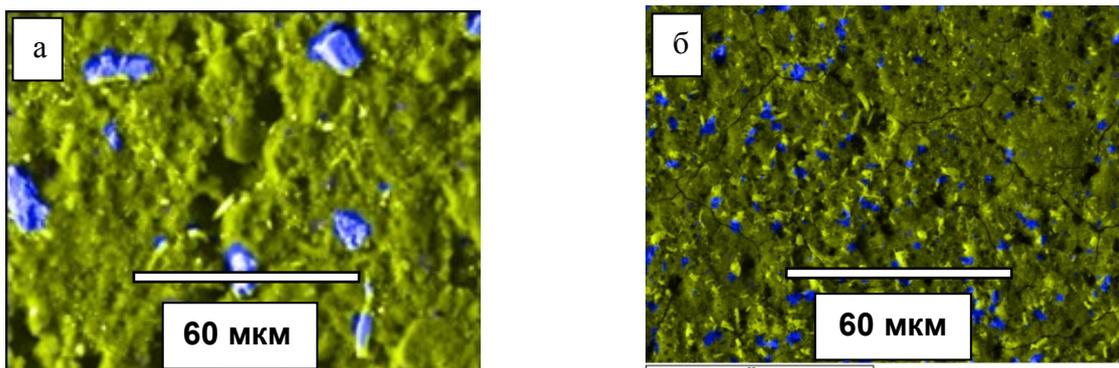


Рисунок 37. Данные картирования методом СЭМ/ЭДС предшественников сплавов $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$ (10 вес.% Pt): а) предшественник, полученный путем перетирания исходных реагентов в ступке; б) предшественник, полученный путем соосаждения исходных реагентов.

Исследование термического поведения предшественника сплава $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$ (1,4 вес.% Pt) в восстановительной атмосфере (10 об.% H_2 в He) показало, что разложение проходит в

несколько стадий (рис. 38). Первая ступень разложения протекает в интервале температур 100–180 °С, сопровождается значительным эндоэффектом и соответствует выделению газообразного аммиака. В интервале температур 240–300 °С наблюдается вторая ступень, также сопровождающаяся эндоэффектом, которая соответствует выделению хлороводорода. Далее, в интервале температур 300–380 и 380–420 °С, протекают две плохо разделенные ступени. Они также сопровождаются эндоэффектами и соответствуют выделению NH_4Cl и HCl соответственно. Конечная масса полученного остатка составляет 25,8 %, что в точности совпадает с расчетным содержанием металлов в предшественнике. Термическое поведение предшественников $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$ с другим содержанием платины аналогично описанному примеру.

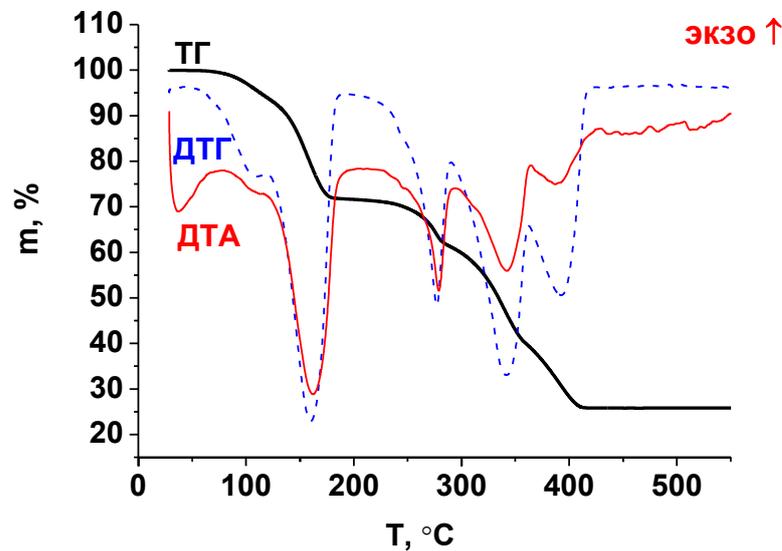


Рисунок 38. Кривые термического анализа соосажденного предшественника сплава $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$ (1,4 вес.% Pt).

В результате восстановительного термолиза прекурсоров, приготовленных осаждением из растворов комплексных солей, проводившегося при 800 °С, получался серый порошок с частицами, обладающими металлическим блеском. Согласно данным атомно-абсорбционной спектрометрии состав полученных сплавов удовлетворительно соответствует составу, задаваемому при синтезе (рис. 39). Параметры восстановительного термолиза предшественников были подобраны экспериментальным путем. Как и в случае с $\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x$, при меньшем времени выдержки образца при температуре 400 °С были получены неоднородные сплавы. Таким образом, были установлены следующие условия восстановительного термолиза для получения однофазных высокодисперсных сплавов $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$:

- $T = 400$ °С, время прокаливания: 2 ч, скорость нагрева: 20 °С/мин;

- $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, время прокаливания: 2 ч, скорость нагрева: $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$;
- $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, время прокаливания: 1 ч, скорость нагрева: $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$;
- $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, время прокаливания: 0,5 ч, скорость нагрева: $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

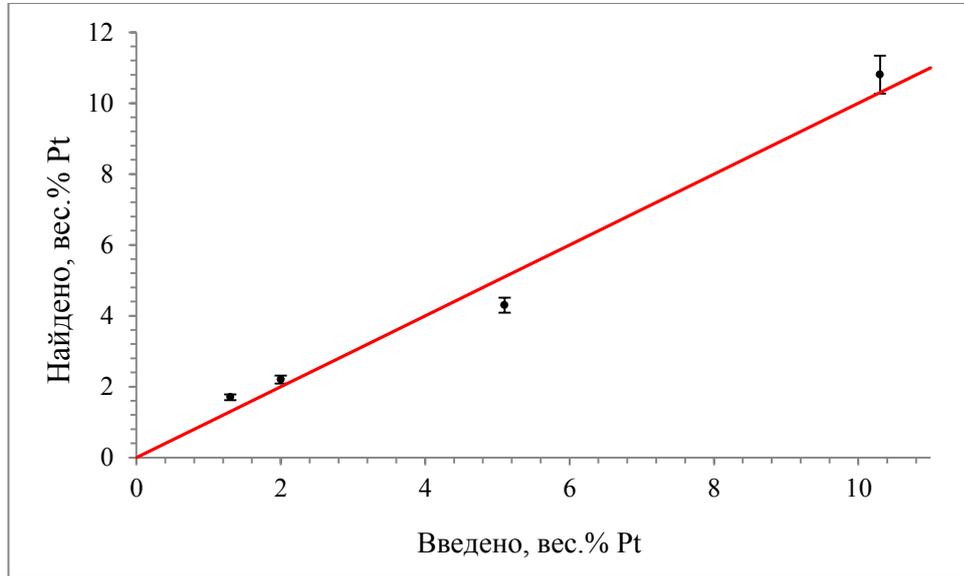


Рисунок 39. Зависимость состава сплавов $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$ от соотношения металлов, задаваемого при синтезе.

На снимках СЭМ образцов сплавов, полученных при $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, наблюдаются пористые структуры различной морфологии (рис. 40). Видно, что размер кристаллитов в получаемых сплавах уменьшается с увеличением доли платины в сплаве до 10 вес.% и далее остается постоянным. Так, чистый никель характеризуется крупными блоками из спеченных зерен диаметром 1–3 мкм. Сплав с содержанием Pt 4,3 вес.% представляет собой зерна диаметром 500 нм – 1 мкм, соединенных друг с другом. Сплав с содержанием Pt 10,8 вес.% характеризуется еще более высокодисперсной структурой: размер зерен составляет 300–500 нм. Сплав состава 22,4 вес.% Pt характеризуется структурой, практически полностью аналогичной таковой у сплава с содержанием Pt 10,8 вес.%. Мы предполагаем, что в основе подобного явления лежит тот факт, что платина имеет температуру плавления на $\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ больше, чем температура плавления никеля ($T_{\text{плав}}(\text{Pt}) = 1768\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{плав}}(\text{Ni}) = 1455\text{ }^{\circ}\text{C}$), и увеличение ее содержания оказывает влияние на скорость укрупнения зерен в структуре сплава. Размер кристаллитов (ОКР) в полученных образцах, определенный из рентгенографических данных, изменяется в пределах 13 нм у сплава состава 10,8 вес.% Pt до 53 нм у сплава состава 1,7 вес.% Pt (таблица 7).

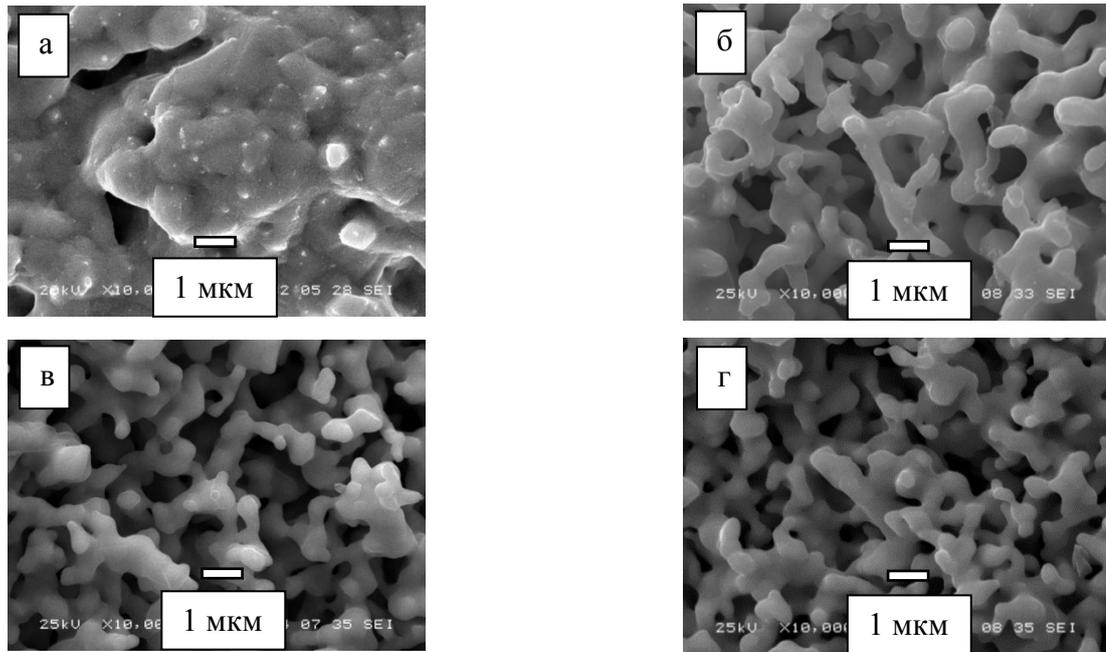


Рисунок 40. Снимки СЭМ образцов чистого Ni (а) и Ni_{1-x}Pt_x, синтезированных при 800 °С (вес.% Pt): 4,3 - (б), 10,8 - (в), 22,4 - (г).

Т а б л и ц а 7

Характеристики полученных образцов Ni_{1-x}Pt_x

№	Т синтеза, °С	Заданное содержание Pt, вес. %	Содержание Pt по ААС, вес.%	Данные РФА			
				<i>a</i> , Å	Содержание Pt, ат.%	Содержание Pt, вес.%	ОКР, нм
1	400	1,2	1,4(1)	3,525(1)	0,2(1)	0,7(1)	41
2	500	1,2	1,4(1)	3,525(1)	0,2(1)	0,7(1)	50
3	600	1,2	1,4(1)	3,525(1)	0,2(1)	0,7(1)	49
4	800	1,2	1,4(1)	3,525(1)	0,2(1)	0,7(1)	73
5	800	1,3	1,7(1)	3,527(1)	0,8(1)	2,3(1)	53
6	800	2,0	2,2(1)	3,528(1)	2,7(1)	4,8(1)	21
7	800	5,1	4,3(2)	3,531(1)	1,4(1)	4,5(1)	13
8	800	10,3	10,8(5)	3,543(1)	3,7(2)	11,3(2)	13
9	800	24,9	22,4(9)	3,571(1)	9,2(3)	25,2(3)	19

На дифрактограммах свежеприготовленных образцов Ni_{1-x}Pt_x в области углов 2θ 40°–100° наблюдаются пять рефлексов, характерных для гранцентрированной кубической решетки

(рис. 41). Положение рефлексов смещено в область меньших углов, по отношению к рефлексам чистого никеля по причине увеличения параметра решетки никеля при образовании твердого раствора замещения с платиной (значение металлического радиуса никеля составляет 124 пм, для платины – 139 пм). Эти данные, а также отсутствие дополнительных пиков на дифрактограмме, подтверждают получение однофазного сплава, являющегося твердым раствором замещения на основе кристаллической решетки никеля. В случае Ni–Pt состав твердых растворов, определенный методом РФА, по параметрам решетки сплавов, хуже коррелирует с номинальным составом образцов, определенным методом элементного анализа, в отличие от системы Ni–Pd. Вероятно, такое несоответствие связано с уширением дифракционных пиков. Чем выше доля платины в сплаве, тем меньше размер кристаллитов. Чем меньше кристаллиты – тем шире пики на дифрактограмме и тем больше погрешность определения параметров решетки сплава.

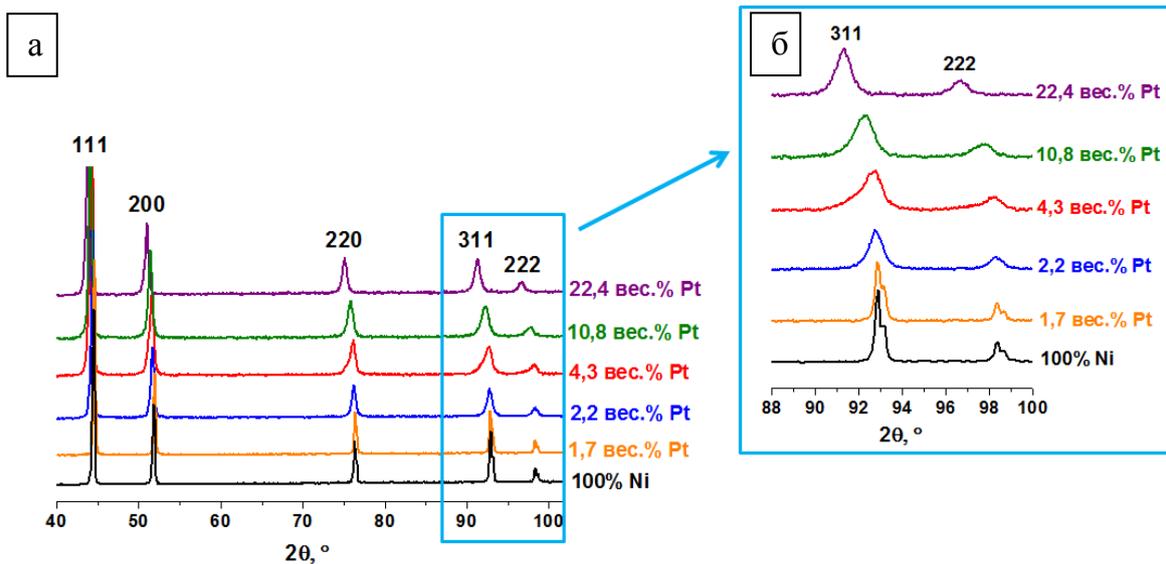


Рисунок 41. Дифрактограммы серии образцов Ni_{1-x}Pt_x: обзорные дифрактограммы (а) и участки в диапазоне 2θ 88–100 ° (б).

На дифрактограммах на рис. 42а для образцов сплава Ni_{1-x}Pt_x (1,4 вес.% Pt), полученных при температуре 400, 500 и 600 °С, наблюдается набор рефлексов, характерных для гранцентрированной кубической решетки. Рефлекс 311 для всех полученных сплавов демонстрирует смещение в сторону малых углов относительно аналогичного рефлекса для чистого никеля ввиду увеличения параметра элементарной решетки, обусловленного вхождением платины в кристаллическую решетку никеля с образованием твердого раствора замещения (рис. 42б). Параметр кристаллической решетки для сплавов исследуемой серии

одинаков, т.к. они имеют одинаковый состав. Величина ОКР закономерно увеличивается от 41 нм для образца, полученного при 400 °С, до 73 нм для образца, полученного при 800 °С.

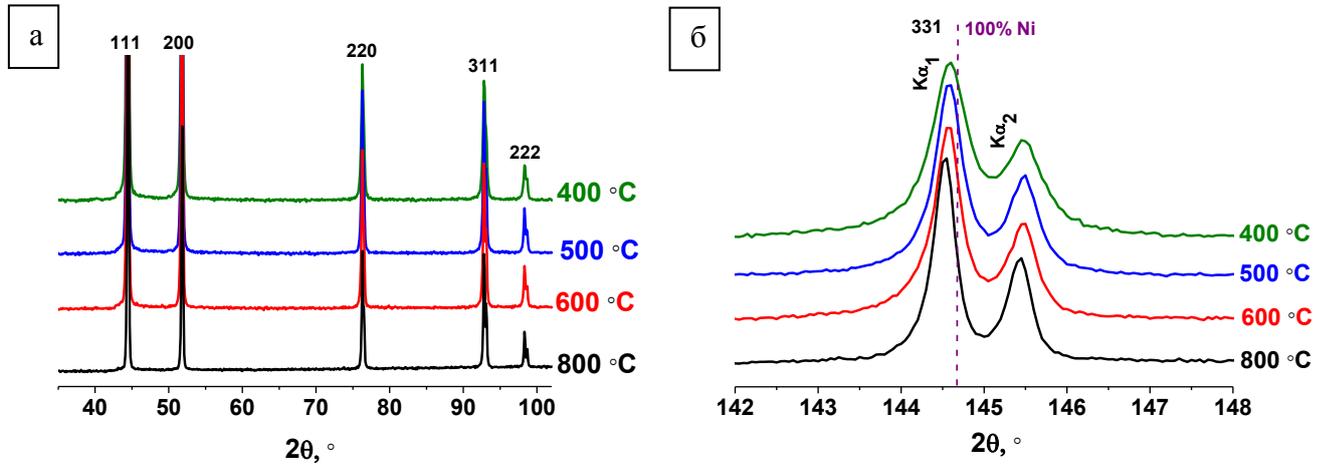


Рисунок 42. Дифрактограммы серии образцов сплавов $Ni_{1-x}Pt_x$ (1,4 вес.% Pt), полученных при различной температуре: обзорная (а); профиль рефлекса 331 (б).

По данным картотеки ICDD PDF [133, 223, 224, 230, 231] и полученным нами данным для системы Ni–Pt построена зависимость параметра кубической решетки от состава сплавов (рис. 43). Видно, что полученные в настоящей работе экспериментальные данные хорошо согласуются с литературными. Полученная зависимость демонстрирует незначительное положительное отклонение от закона Vegarda (рис. 43, вставка).

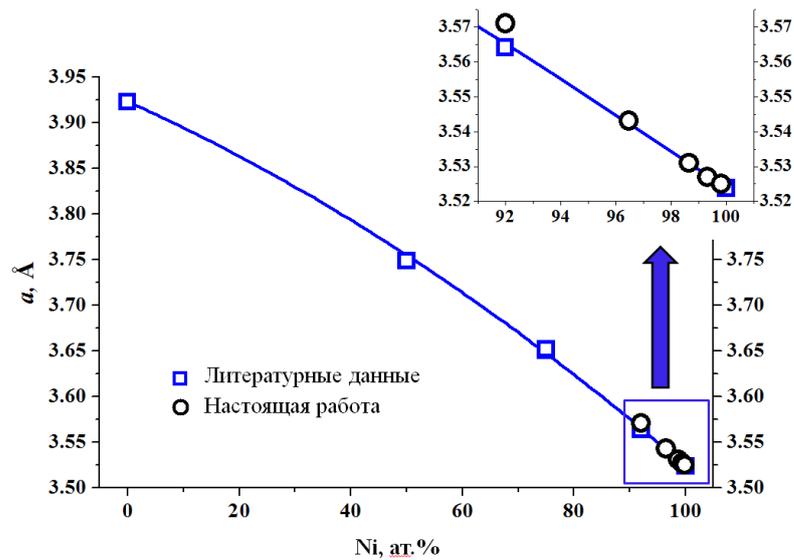


Рисунок 43. Экспериментальная зависимость параметра решетки твердых растворов $Ni_{1-x}Pt_x$ от состава.

3.2.2 Каталитические свойства $Ni_{1-x}Pt_x$ сплавов в реакции разложения 1,2-дихлорэтана

На рис. 44а представлена зависимость, демонстрирующая сравнение выхода углеродного материала для сплавов $Ni_{1-x}Pt_x$ с различным содержанием платины. В качестве образца сравнения использовали чистый дисперсный (ОКР – 85 нм) никель (100% Ni), приготовленный тем же способом, что и образцы $Ni_{1-x}Pt_x$. Как видно, минимальное введение платины (1,7 вес.% Pt) увеличивает выход углеродного материала по сравнению с чистым никелем. Катализаторы с содержанием платины 10,8 и 22,4 вес.% обладают меньшей активностью по сравнению с чистым никелем. Внутри серии 1,7–22,4 вес.% Pt наблюдается максимум каталитической активности – 25,7 г/г_{кат} (4,3 вес.% Pt). На рис. 44б приведена диаграмма, демонстрирующая сравнение выхода углеродного материала для сплава с содержанием платины 4,3 вес.% и сплавов $Ni_{1-x}M_x$ (M= Cr, Co, Cu) [2, 131, 214]. Для приведенного сравнения использованы исследованные ранее сплавы, проявившие наибольшую активность в реакции разложения ДХЭ. В сравнении с сплавами систем Ni–Pd, Ni–Co и Ni–Cu сплав с содержанием 4,3 вес.% Pt проявляет удовлетворительно высокую активность.

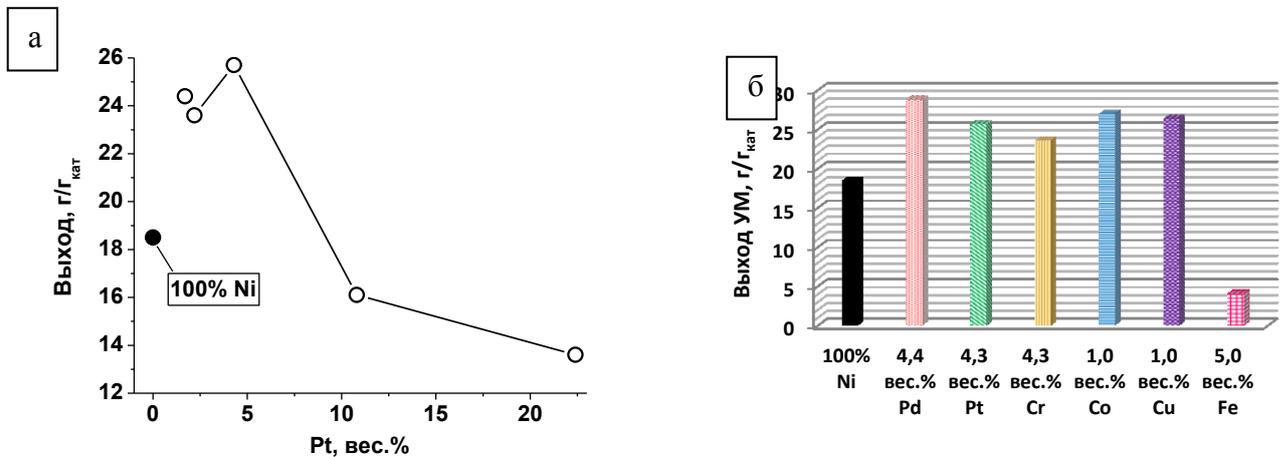


Рисунок 44. Сравнение значений выхода углеродного материала, полученного каталитическим разложением 1,2-дихлорэтана в течение 2 часов: внутри серии катализаторов $Ni_{1-x}Pt_x$ (а); с наиболее активными катализаторами, изученными ранее: $Ni_{1-x}Cr_x$ (4,3 вес.% Cr) [2], $Ni_{1-x}Co_x$ (1,0 вес.% Co), $Ni_{1-x}Cu_x$ (1,0 вес.% Cu) [131], $Ni_{1-x}Fe_x$ (5,0 вес.% Fe) [214], 100% Ni (б). Температура процесса 600 °С.

Данные о продолжительности ИП представлены в таблице 8. На чистом никеле продолжительность ИП составляет 26 мин. Добавление в состав сплава 1,7 вес. % платины снижает длительность индукционного периода на 4 мин и способствует ускорению первой фазы

процесса углеродной эрозии. В качестве причины увеличения продолжительности ИП при концентрациях 10,8 и 22,4 вес.% Pt, мы предполагаем неоднородность по размеру частиц сплавов. Наличие неоднородности обусловлено локальным спеканием частиц при температуре термолиза предшественников сплавов при 800 °С.

Т а б л и ц а 8

Каталитическая активность полученных образцов $Ni_{1-x}Pt_x$, прокаленных при 800 °С, в реакции разложения ДХЭ при 600 °С

Содержание Pt в сплаве, вес.%	Длительность индукционного периода, мин	Выход углеродного материала за 2 часа эксперимента, г/г _{кат}
0 (100% Ni)	26	18,5
1,7	22	24,4
2,2	21	23,6
4,3	18	25,7
10,8	33	16,1
22,4	31	13,6

Кроме того, в описываемом каталитическом процессе исследована серия образцов $Ni_{1-x}Pt_x$, полученных при различной температуре восстановительного термолиза. На рис. 45 приведена диаграмма, демонстрирующая зависимость выхода углеродного материала от температуры термолиза предшественника. Видно, что наибольшую активность проявляет сплав, полученный при температуре 800 °С. Как и в случае эксперимента с $Ni_{1-x}Pd_x$, низкая активность сплавов, полученных при 400 и 500 °С, обусловлена очень быстрым накоплением углеродного материала в массиве пористого катализатора, что приводит к ограничению доступа новой порции реакционной смеси к поверхности сплава («зауглероживание» сплава).

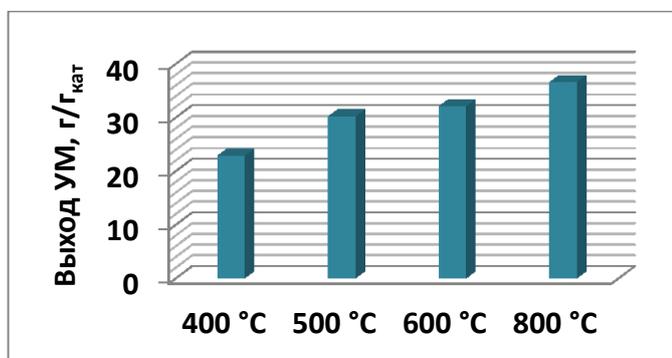


Рисунок 45. Зависимость каталитической активности сплавов $Ni_{1-x}Pt_x$ (1,4 вес.% Pt) от температуры восстановительного термолиза на этапе синтеза.

Численные значения выхода углеродного материала и длительности индукционного периода для исследуемой серии катализаторов представлены в таблице 9. Отметим, что длительность индукционного периода, как и в серии сплавов $Ni_{1-x}Pt_x$ с различным соотношением компонентов, описанной выше, не имеет закономерности ни относительно каталитической активности сплавов, ни относительно размера их кристаллитов. Возможно, в этом случае условная привязка момента времени окончания ИП к моменту времени, когда привес углеродного материала составляет 100%, недостаточно характеризует особенности протекания данной стадии.

Т а б л и ц а 9

Результаты каталитического испытания в реакции разложения ДХЭ катализаторов $Ni_{1-x}Pt_x$, полученных при различной температуре восстановительного термолиза

Температура восстановительного термолиза предшественника сплава, °С	Длительность индукционного периода, мин	Выход углеродного материала за 2 часа эксперимента, г/г_{кат}
400	27	22,9
500	14	30,2
600	11	32,1
800	22	36,6

Продукт, полученный на $Ni_{1-x}Pt_x$ катализаторах состоит из хаотично переплетенных углеродных волокон субмикронного диаметра (0,3–0,7 мкм) с выраженным сегментированным строением (рис. 46а, б). При дезинтеграции сплавов $Ni_{1-x}Pt_x$ распределение частиц по размеру приобретает бимодальный характер, т.е., формируются как очень крупные, так и мелкие частицы, катализирующие рост углеродных волокон. Следует также отметить, что одна частица катализирует формирование двух и более углеродных волокон одновременно. Изображения образующегося углеродного продукта, полученные методом ПЭМ, представлены на рис. 46в, г. Металлические частицы катализатора, включенные в структуру волокон, остаются доступными для контакта с реакционной смесью. Вследствие рыхлой упаковки графеновых пакетов в структуре сегментированных волокон достигается высокая удельная поверхность углеродного материала (280–380 м²/г).

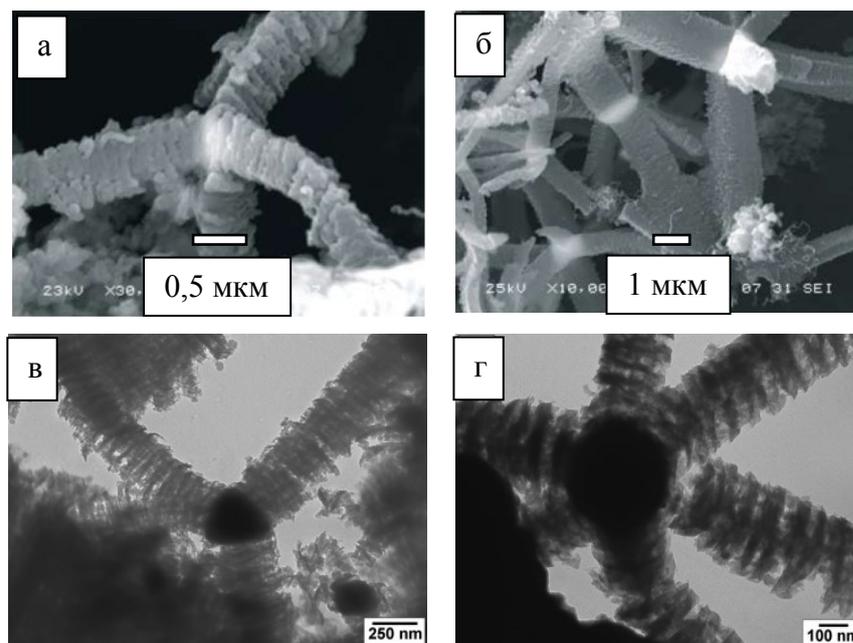


Рисунок 46. Микрофотографии СЭМ (а, б) и ПЭМ (в, г) углеродного материала, образующегося в результате разложения 1,2-дихлорэтана на катализаторах $Ni_{1-x}Pt_x$ (4,3 вес.% Pt).

На основании данных, полученных методами STEM и ЭДС-картирования (рис. 47) установлено, что в ходе каталитического процесса распределение компонентов сплава сохраняется – никель и платина распределены в сплавных частицах равномерно.

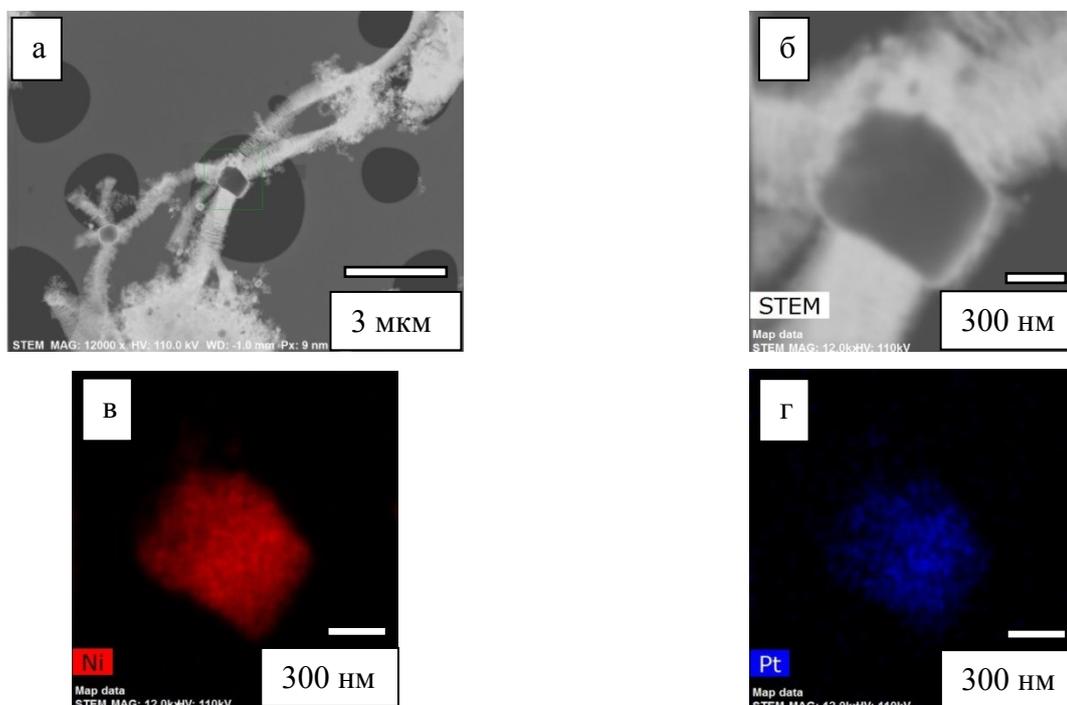


Рисунок 47. Результаты STEM (а, б) и ЭДС-картирования для Ni (в) и Pt (г) для частицы сплава $Ni_{1-x}Pt_x$ (4,3 вес.% Pt), диспергированной в ходе реакции разложения ДХЭ.

3.2.3 Исследование превращений катализаторов $Ni_{1-x}Pt_x$ при их самодиспергировании в процессе разложения 1,2-дихлорэтана

С целью изучения процесса превращения катализаторов $Ni_{1-x}Pt_x$ на начальных стадиях каталитического процесса проведено *ex situ* РФА исследование серии образцов, отобранных из реактора через 2, 6, 18 и 30 мин после начала каталитического эксперимента. В каждом эксперименте загружалась новая порция катализатора, процесс останавливался по истечении заданного времени, после чего реактор охлаждался до комнатной температуры. На дифрактограммах всех образцов (4,3 вес.% Pt) в области углов $20-60^\circ 2\theta$ наблюдаются интенсивные 111 и 200 пики ГЦК решетки сплава $Ni_{1-x}Pt_x$ (рис. 48а). Исходный образец, а также образец, отобранный после 2 минут выдержки в реакционной среде, не содержат никаких дополнительных рефлексов. Начиная с выдержки 6 мин, на дифрактограммах образцов появляется сильно уширенный пик $25,6^\circ 2\theta$, относящийся к фазе углеродного материала. Интенсивность пика фазы растет с увеличением времени выдерживания в реакционной среде.

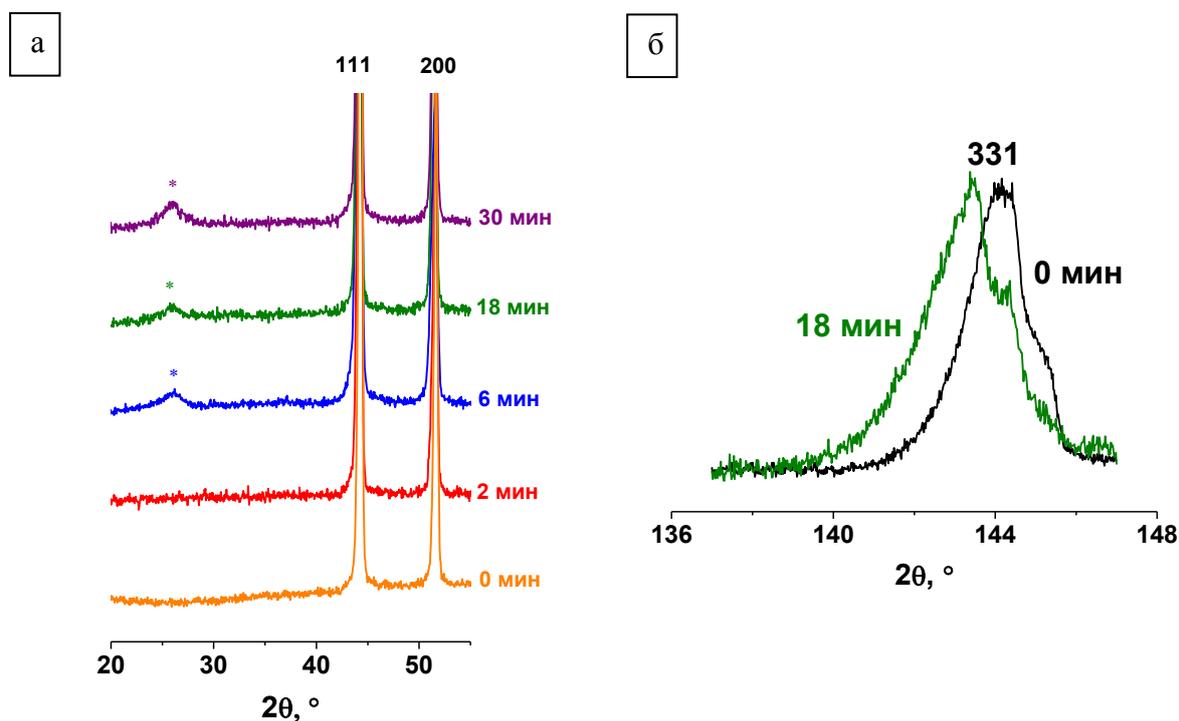


Рисунок 48. Обзорные дифрактограммы исходного сплава $Ni_{1-x}Pt_x$ (4,3 вес.% Pt) (0 мин) и извлеченного из реактора через 2, 6, 18 и 30 мин после начала каталитического эксперимента с разложением 1,2-дихлорэтана (* – пик графитоподобной фазы (ICDD PDF № 75-1621)) (а); профили рефлексов 331 для исходного сплава $Ni_{1-x}Pt_x$ (4,3 вес.% Pt) и образца с временем выдерживания в реакционной среде 18 мин (б).

Начиная с времени выдерживания 18 мин на дифрактограммах четко заметно смещение пиков в область малых углов (рис. 48б). Определение параметров кристаллической решетки образцов, выдержанных в условиях каталитического эксперимента, показывает увеличенные на 0,003-0,004 Å, по сравнению с исходным образцом, значения (таблица 10). Наблюдающееся увеличение параметра решетки мы объясняем вхождением углерода в кристаллическую решетку сплава и образованием фазы твердого раствора внедрения $Ni_{1-x}Pt_xC_\delta$. Образование указанной фазы согласуется с известными данными по растворимости углерода в никеле и платине, подробно описанными в литературном обзоре настоящей диссертации. Согласно данным РФА, образцы со временем выдерживания 18 и 30 минут характеризуются одним и тем же значением параметра решетки (таблица 10). Это связано с тем, что содержание углерода в Ni–Pt-катализаторе достигает предельного значения уже за 18 мин, и при более длительном выдерживании в условиях эксперимента не увеличивается.

Т а б л и ц а 10

Параметры решетки образцов, полученных в ходе эксперимента по исследованию превращения катализаторов $Ni_{1-x}Pt_x$ в результате их самодиспергирования в условиях каталитического разложения 1,2-дихлорэтана

Время выдерживания катализатора в реакционной среде, мин	Параметр кристаллической решетки, Å
0	3,528(1)
2	3,528(2)
6	3,528(2)
18	3,536(2)
30	3,536(2)

На рис. 49 представлены микрофотографии СЭМ исследованных образцов: исходного и извлеченных из реактора через 2, 6 и 18 мин после начала реакции разложения ДХЭ. Видно, что уже на второй минуте реакции происходит заметное изменение морфологии сплава – поверхность сплава под воздействием агрессивной среды становится более шероховатой. На шестой минуте реакции отчетливо видно начало процесса самодиспергирования сплава – на поверхности заметны отверстия размером 100–200 нм. На восемнадцатой минуте реакции на поверхности сплава наблюдаются массивы углеродного материала.

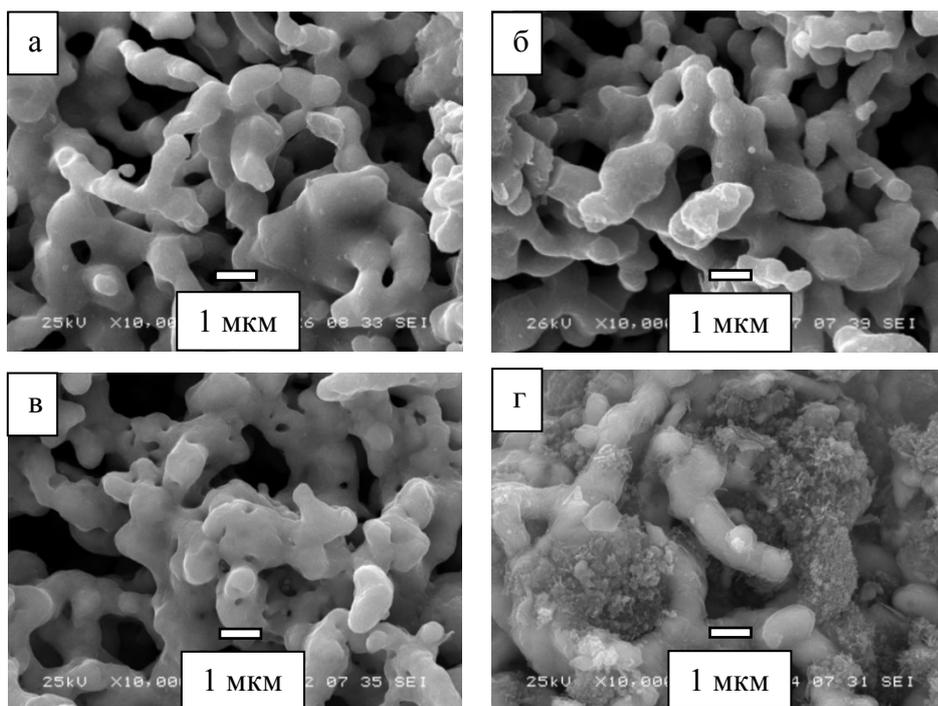


Рисунок 49. Микрофотографии СЭМ образцов исходного сплава $Ni_{1-x}Pt_x$ (4,3 вес.% Pt) (а) и образцов с временем выдерживания в реакционной среде 2 мин (б), 6 мин (в), 18 мин (г).

Заключение к разделу 3.2. Методом восстановительного термолиза многокомпонентных предшественников получена серия высокодисперсных сплавов $Ni_{1-x}Pt_x$. Разработанный подход позволяет получать твердые растворы заданного состава в интервале концентраций 1–23 вес.% Pt. Установлено, что замещение никеля небольшим количеством платины (1,7 вес.%) способствует увеличению активности катализатора в реакции разложения 1,2-дихлорэтана. Выход углеродного продукта для наиболее активного сплава $Ni_{1-x}Pt_x$ (4,3 вес.% Pt) составил 25,7 г/Г_{кат} за 2 часа реакции разложения ДХЭ. В серии катализаторов с содержанием 1,4 вес.% Pt, полученных при различных температурах восстановительного термолиза, наибольшую активность проявляет сплав, полученный при 800 °С. Также исследованы превращения катализаторов $Ni_{1-x}Pt_x$ при их самодиспергировании в процессе разложения 1,2-дихлорэтана. Предполагается, что увеличение параметра решетки сплавов обусловлено вхождением углерода в кристаллическую решетку сплава с образованием нестехиометрического карбида $Ni_{1-x}Pt_xC_\delta$. Кроме этого, сплавы $Ni_{1-x}Pt_x$ в рамках проведенного эксперимента характеризуются отсутствием в своем составе фазы оксида никеля, что объясняется выраженной защитной способностью платиновой добавки в сплаве. По совокупности полученных результатов можно оценить потенциал сплавов $Ni_{1-x}Pt_x$ в качестве катализаторов разложения хлоруглеводородов, как удовлетворительный.

3.3. Высокодисперсные сплавы $Ni_{1-x}Mo_x$

3.3.1. Разработка методики синтеза высокодисперсных сплавов $Ni_{1-x}Mo_x$, характеристика предшественника и продуктов его термолитиза

Молибден описан в литературе в качестве промотирующей добавки к нанесенным никелевым и медным катализаторам при синтезе углеродных нанотрубок [234–237] методом CCVD при высокой температуре (>800 °C). В качестве источников углерода использовали метан, этилен, полипропилен. Получение углеродных волокон при разложении этилена на Ni–Mo катализаторах при 600–800 °C описано в работе [238]. В указанной работе установлено, что добавление молибдена позволяет значительно повысить производительность нанесенных никелевых катализаторов. Кроме того, добавление Mo оказывает благоприятное влияние на структурные свойства и качество получаемого продукта [235, 238]. На основе имеющихся знаний, было предложено разработать удобную методику синтеза дисперсных $Ni_{1-x}Mo_x$ сплавов и подробно исследовать их каталитические свойства.

В настоящей диссертации предшественники для сплавов $Ni_{1-x}Mo_x$ были получены путем соосаждения из совместного раствора комплексных солей $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ и $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ в 10% растворе аммиака. Полученный раствор быстро добавляли в многократный избыток охлажденного ацетона (~ 0 °C). Вследствие резкого понижения растворимости комплексных солей мгновенно образовывался высокодисперсный осадок, в котором достигается высокая степень перемешивания Ni и Mo.

Согласно данным РФА, полученный осадок предшественника содержит фазы соосажденных исходных солей: $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ и $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (рис. 50).

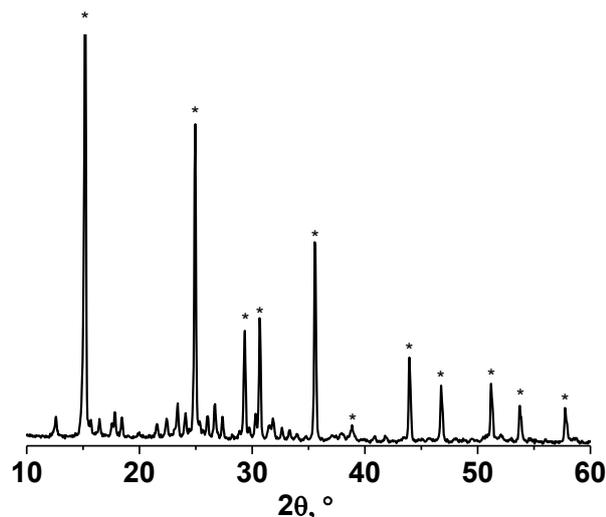


Рисунок 50. Дифрактограмма сосажденного многокомпонентного предшественника сплава $Ni_{1-x}Mo_x$: (*) – фаза $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ (ICDD PDF № 85-2097). Остальные рефлексы, наблюдаемые на дифрактограмме, относятся к фазе $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (ICDD PDF № 70-1706).

Комбинированным методом СЭМ/ЭДС показано, что способ синтеза сплавов $Ni_{1-x}Mo_x$ путем сосаждения предшественника имеет существенное преимущество перед механическим перетиранием исходных веществ. Исследованы два типа образцов: предшественники, полученные продолжительным растиранием в ступке $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ и $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ и предшественники, полученные по нашей методике. Получены карты распределения областей, обогащенных и обедненных молибденом (рис. 51). В сосажденном образце указанные области распределены гораздо более равномерно, и их размер в случае перетертого образца составил 10–200 мкм, а в случае сосажденного – 2–10 мкм. Таким образом установлено, что при перетирании смеси соединений необходимая степень перемешивания веществ не достигается.

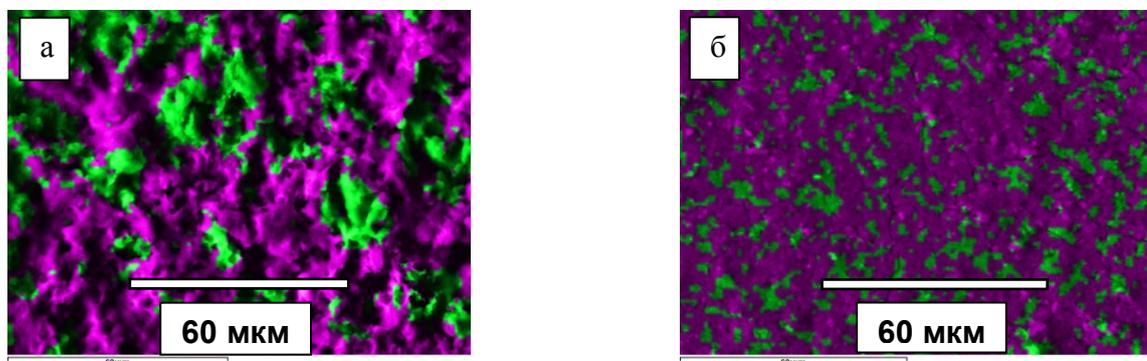


Рисунок 51. Данные картирования методом СЭМ/ЭДС предшественников сплавов $Ni_{1-x}Mo_x$ (10 вес.% Mo): предшественник, полученный путем перетирания исходных реагентов в ступке (а); предшественник, полученный путем сосаждения исходных реагентов (б).

Исследование термического поведения предшественника сплава $Ni_{1-x}Mo_x$ (7 вес.% Mo) в восстановительной атмосфере (10 об.% H_2 в He) показало, что разложение в целом протекает подобно описанному выше разложению предшественника сплава $Ni_{1-x}Pt_x$, так как оба предшественника содержат в качестве основной фазы $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ (рис. 52). Исследуемая микрогетерогенная смесь разлагается в три четко разделенные между собой стадии в интервале температур 100–450 °С.

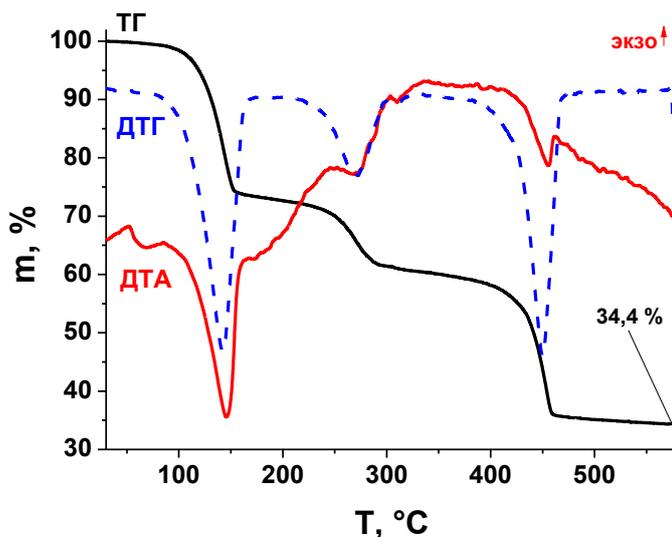


Рисунок 52. Кривые термического анализа соосажденного предшественника сплава $Ni_{1-x}Mo_x$ (10 вес.% Mo).

В результате восстановительного термолиза при 800 °С предшественников, приготовленных осаждением из растворов комплексов, получался серый порошок с частицами, обладающими металлическим блеском. Согласно данным атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) состав полученных сплавов удовлетворительно соответствует составу, задаваемому при синтезе (рис. 53).

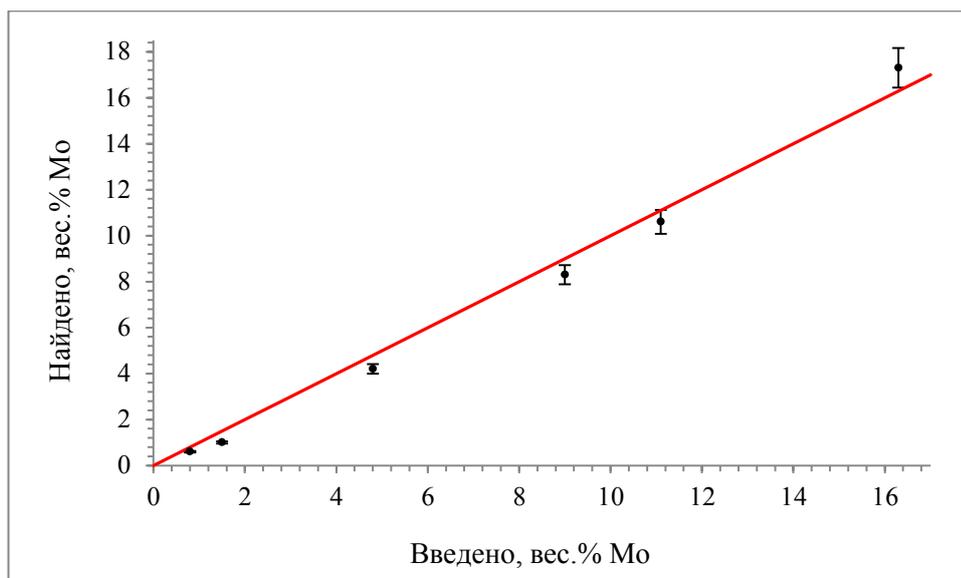


Рисунок 53. Зависимость состава сплавов $Ni_{1-x}Mo_x$ согласно данным ИСП АЭС («найденно») от состава, задаваемого при синтезе («введено»).

Одним из направлений в исследованиях в настоящей диссертации является разработка методики получения сплавов $Ni_{1-x}Mo_x$ в области несмешиваемости (>15 ат.% Мо при $T < 1000$ °С). Разработку синтеза сплава с содержанием Мо 18 ат.% (26 вес.%) вели путем последовательных экспериментов. Вначале было предложено использовать бескислородный предшественник молибдена – $(NH_4)_3[MoCl_6]$ – для совместного осаждения с $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$. Экспериментальным путем выяснилось, что данные соединения не осаждаются одновременно из совместного раствора методом замены растворителя. $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ требует щелочной среды в совместном растворе, а $(NH_4)_3[MoCl_6]$ – кислой. Поэтому растворы комплексных солей прикапывали порознь, из двух разных капельных воронок, в стакан с ацетоном при сильном перемешивании. Соосажденный предшественник прокаливали в восстановительной атмосфере при различных температурных режимах. Пример такого режима: нагрев предшественника в токе водорода от 60 до 200 °С со скоростью 2 °С/мин с непродолжительным прокаливанием при 200 °С в течение 10 мин, и затем нагрев от 200 до 400 °С со скоростью 1 °С/мин с последующим прокаливанием при 400 °С в течение 2 часов. В итоге мы получали неоднородные образцы. Повышение температуры восстановительного термолиза также не привело к удовлетворительным результатам. Мы предположили, что при соосаждении предшественника не из совместного раствора не достигается необходимая степень перемешивания элементов предшественника. Поэтому нами было решено вернуться к исходной методике получения предшественника путем соосаждения $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ и $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ из совместного раствора. На рис. 54 представлен фрагмент фазовой диаграммы Ni–Mo. Красным цветом отмечена интересующая нас область несмешиваемости Ni и Mo при $T < 1000$ °С.

Основная идея методики получения сплава в области несмешиваемости никеля и молибдена заключалась в проведении восстановительного термолиза при температуре, при которой, согласно фазовой диаграмме состояния, никель и молибден образуют твердый раствор. После восстановительного термолиза следовало резкое охлаждение сплава. Предполагалось, что в указанных условиях произойдет образование метастабильного гомогенного сплава. Так, мы подвергли соосажденный предшественник восстановительному термолизу со скоростью потока водорода 130 мл/мин при температуре 950 °С в течение 3 часов, скорость нагрева – 10 °С/мин. Охлаждение образца проводили в токе водорода, затем продували остывший реактор гелием. Результаты проведенного эксперимента оказались удовлетворительными – получен однофазный образец.

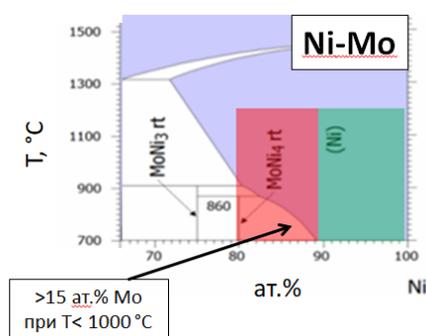


Рисунок 54. Фрагмент фазовой диаграммы Ni–Mo.

На снимках СЭМ полученных образцов с содержанием Мо 8,3 и 26 вес.% наблюдаются пористые структуры (рис. 55). Сплав с содержанием 8,3 вес.% Мо характеризуется соединенными между собой зернами диаметром 0,5–1 мкм. Размер зерен в сплаве с содержанием 26 вес.% Мо примерно в два раза больше – 1–2 мкм. Мы объясняем такое различие разностью температур синтеза и времени отжига образцов – сплав с содержанием 8,3 вес.% Мо получен прокаливанием предшественника при 800 °С в течение 30 мин, а сплав с содержанием 26 вес.% Мо получен путем прокаливании предшественника при 950 °С в течение 3 ч. Повышение температуры и продолжительности прокаливания способствует укрупнению кристаллитов сплава.

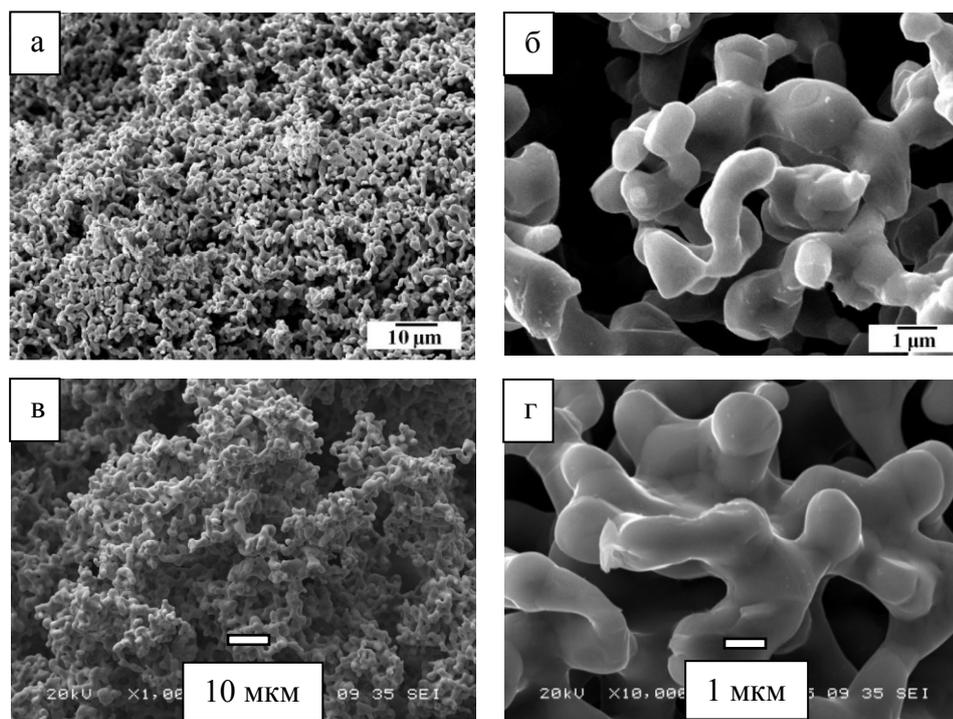


Рисунок 55. Микрофотографии СЭМ сплавов $Ni_{1-x}Mo_x$: 8,3 вес.% Мо (а, б); 26 вес.% Мо (в, г).

Согласно данным ЭДС-картирования (рис. 56) никель и молибден равномерно распределены в объеме металлических частиц.

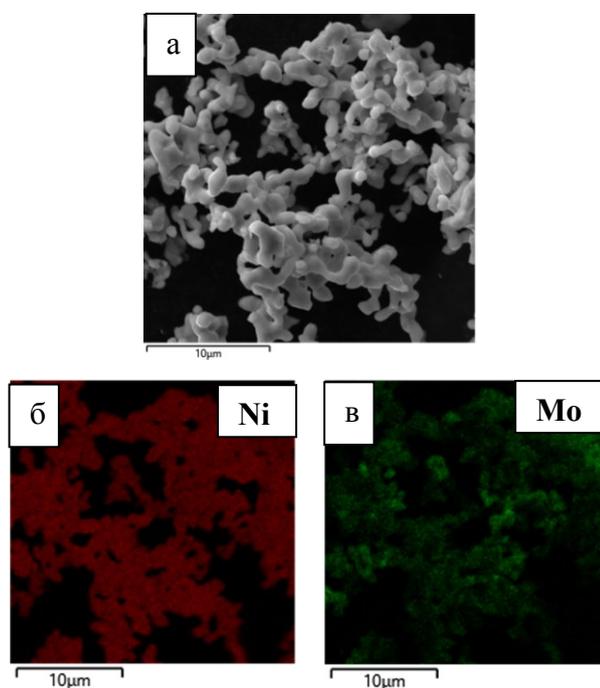


Рисунок 56. Результаты STEM (а) и ЭДС-картирования для Ni (б) и Mo (в) для сплава $Ni_{1-x}Mo_x$ (8,3 вес.% Мо).

На дифрактограммах приготовленных образцов $Ni_{1-x}Mo_x$ с содержанием Mo до 10 вес.% в области углов 2θ 40° – 100° наблюдаются рефлексы, характерные для гранецентрированной кубической решетки (рис. 57а). Положение рефлексов смещено в область меньших углов, по отношению к рефлексам чистого никеля, так как с увеличением содержания молибдена в сплаве происходит увеличение параметра решетки твердого раствора замещения (значение металлического радиуса никеля составляет 124 пм, молибдена – 139 пм). Эти данные, а также отсутствие дополнительных пиков на дифрактограмме, подтверждают получение однофазных сплавов, являющихся твердыми растворами замещения на основе кристаллической решетки никеля. Размер кристаллитов в исследуемой серии сплавов лежит в диапазоне 10–40 нм. Дифрактометрические данные полученных образцов $Ni_{1-x}Mo_x$ представлены в таблице 11. Дифракционные профили образцов сплавов более богатых по содержанию молибдена уширены в большей степени, что связано как с меньшим размером кристаллитов, так и с незначительными отклонениями от номинального состава в различных кристаллитах (рис. 57б). Такое поведение объясняется низкой диффузионной активностью атомов молибдена, являющегося тугоплавким металлом ($T_{\text{плав.}} = 2623^\circ\text{C}$). В связи с этим, с увеличением доли молибдена процессы формирования твердого раствора и роста кристаллитов замедляются.

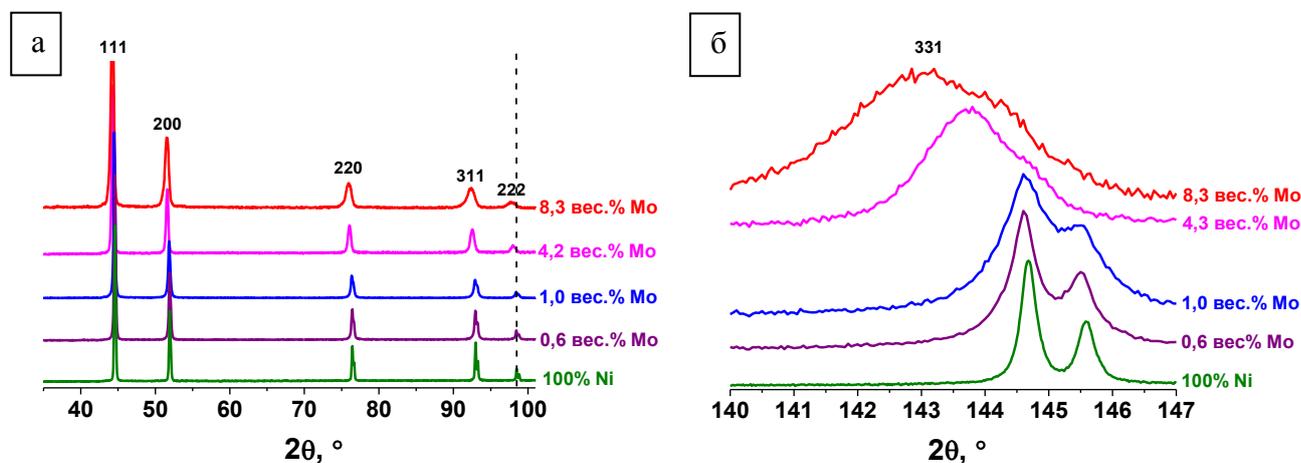


Рисунок 57. Дифрактограммы образцов сплавов $Ni_{1-x}Mo_x$ с содержанием Mo 0,6–8,3 вес.% и чистого никеля (100% Ni): в области малых углов (а); фрагмент в области дальних углов, демонстрирующий смещение рефлекса 331 в зависимости от состава сплавов (б).

Характеристики полученных образцов $Ni_{1-x}Mo_x$

№	Т синтеза, °С	Заданное содержание Mo, вес. %	Содержание Mo по АЭС, вес. %	Данные РФА			
				a , Å	Содержание Mo, ат. %	Содержание Mo, вес. %	ОКР, нм
1	400	4,8	3,1(1)	3,525(1)	0,4(1)	0,7(1)	38
2	500	4,8	–	3,526(1)	0,6(1)	1,0(1)	27
3	600	4,8	–	3,526(1)	0,6(1)	1,0(1)	30
4	800	4,8	3,3(2)	3,528(1)	1,0(1)	1,6(1)	38
5	800	0,8	0,61(2)	3,524(1)	0,1(1)	0,2(1)	44
6	800	1,5	1,02(5)	3,524(1)	0,1(1)	0,2(1)	32
7	800	4,8	4,2(2)	3,534(2)	2,0(2)	3,2(2)	27
8	800	9,0	8,3(4)	3,542(2)	3,8(2)	6,1(2)	12
9	800	11,1	10,6(5)	3,547(2)	4,6(3)	7,3(3)	22
10	800	16,3	17,3(9)	3,563(2)	8,0(3)	12,5(3)	12
11	800	20,1	19,1(9)	3,573(2)	10,1(3)	15,5(3)	20
12	950	25,3	25,9(9)	3,599(2)	13,3(3)	20,1(3)	25

Согласно данным РФА, в серии образцов с содержанием молибдена >10 вес.% также происходит образование твердых растворов (рис. 58). На обзорных дифрактограммах, как и в случае сплавов с содержанием Mo до 10 вес.%, в области углов 2θ 40° – 100° наблюдаются рефлексы, характерные для гранцентрированной кубической решетки. Отсутствие дополнительных рефлексов на дифрактограммах подтверждают получение гомогенных сплавов. При содержании молибдена 25,9 вес.% при температуре восстановительного термолиза 800°C наряду с твердым раствором образуются другие фазы, которые не получилось идентифицировать по картотеке ICDD PDF. Поэтому нами было принято решение поднять температуру прокаливания до 950°C , чтобы попасть в область, где, согласно фазовой диаграмме, металлы должны образовывать твердый раствор, и увеличить время прокаливания до 3 часов. В итоге нам удалось получить практически однофазный сплав. Размер кристаллитов в исследуемой серии сплавов лежит в диапазоне 12–25 нм (таблица 11).

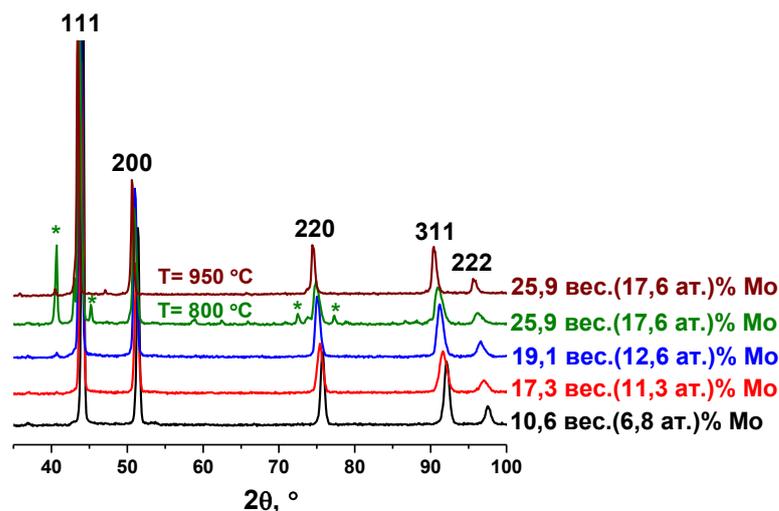


Рисунок 58. Обзорные дифрактограммы образцов сплавов $Ni_{1-x}Mo_x$ с содержанием Mo 10,6–25,9 вес.% (* – неидентифицированная фаза или фазы).

Как и в случае сплавов $Ni_{1-x}Pd_x$ и $Ni_{1-x}Pt_x$, была получена серия образцов $Ni_{1-x}Mo_x$ при пониженных температурах восстановительного термолиза из единого предшественника (3,3 вес.% Mo). Параметры термолиза:

- $T=400\text{ °C}$, время прокаливания: 2 ч, скорость нагрева: 20 °C/мин ;
- $T=500\text{ °C}$, время прокаливания: 2 ч, скорость нагрева: 20 °C/мин ;
- $T=600\text{ °C}$, время прокаливания: 1 ч, скорость нагрева: 20 °C/мин ;
- $T=800\text{ °C}$, время прокаливания: 1 ч, скорость нагрева: 20 °C/мин .

Согласно данным РФА, все образцы представляют собой однофазные сплавы со структурой ГЦК (рис. 59а). При изучении обзорной дифрактограммы обнаружено, что наблюдаемые пики имеют выраженный затянутый передний фронт. Данная картина может свидетельствовать о наличии в исследуемых образцах нескольких фаз твердых растворов, незначительно отличающихся друг от друга по составу. Особенно это заметно в случае образца, полученного при 500 °C . При исследовании образцов в дальних углах 2θ (рис. 59б) отмечено, что рефлексы 311 сдвинуты в область меньших углов относительно аналогичного рефлекса для чистого никеля, при этом положение указанных рефлексов для образцов исследуемой серии неодинаково. Кроме того, параметр кристаллической решетки для образца, полученного при 800 °C , демонстрирует значение на $0,003\text{ \AA}$ большее, чем для образца, полученного при 400 °C (таблица 11). То есть, можно предположить, что в данном случае образцы сплавов, полученные из одного предшественника, имеют несколько отличный состав основной фазы. Это может быть связано с тем, что при $T=400\text{--}600\text{ °C}$ в течение 1–2 часов предшественник разлагается

неполностью, и часть Mo находится в виде рентгеноаморфной фазы. При синтезе повторной серии эксперимента, РФА показал аналогичные результаты (рис. П1 в Приложении).

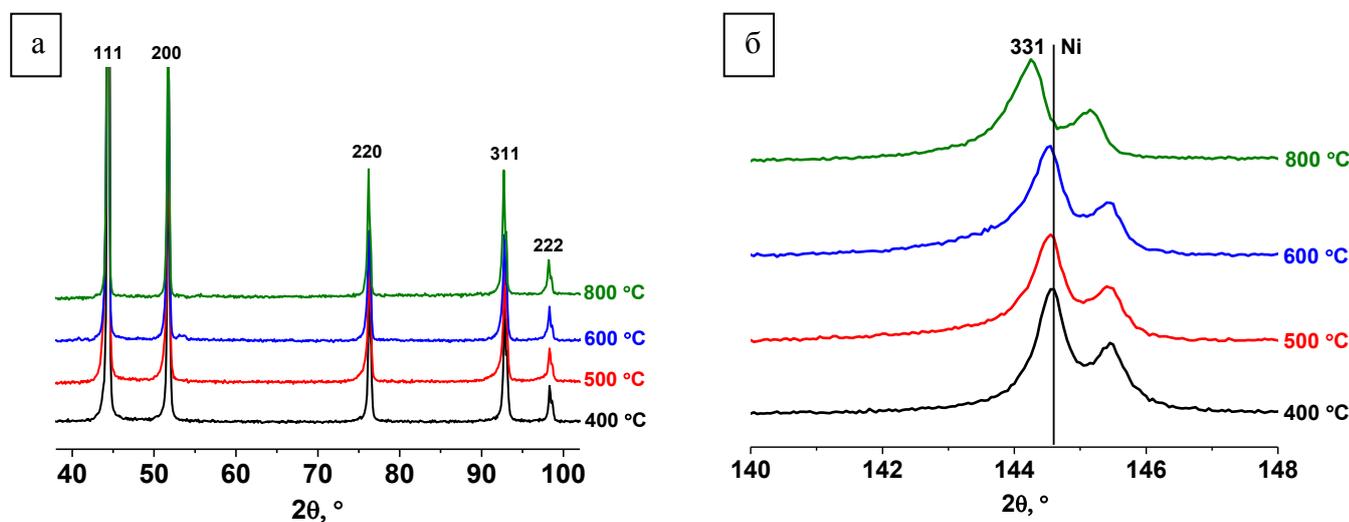


Рисунок 59. Дифрактограммы образцов сплавов $Ni_{1-x}Mo_x$ (3,3 вес.% Mo), полученных при различных температурах восстановительного термолитза: обзорные дифрактограммы (а); рефлекс 331 (б).

По данным картотеки ICDD-PDF [233, 239] и полученным в настоящей работе данным для системы Ni–Mo построена градуировочная кривая зависимости удельного атомного объема кристаллической решетки сплавов от состава (рис. 60). Полученные нами экспериментальные данные согласуются с литературными данными.

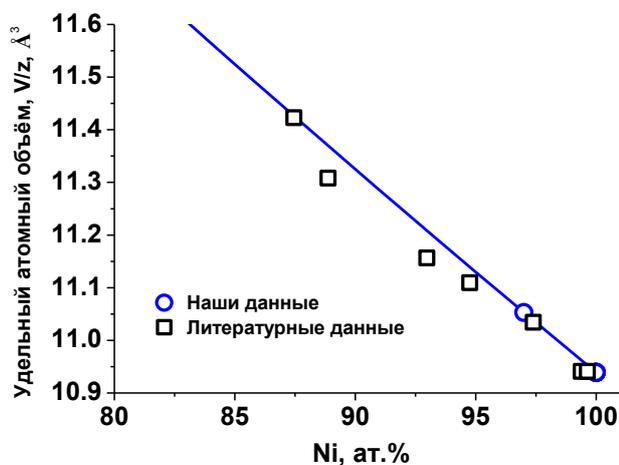


Рисунок 60. Градуировочная кривая зависимости удельного атомного объема твердых растворов $Ni_{1-x}Mo_x$ от состава.

Изучив физико-химические характеристики и свойства образцов $Ni_{1-x}Mo_x$, мы можем утверждать, что термическое разложение соосажденных многокомпонентных предшественников в восстановительной атмосфере при температуре 400–800 °С происходит с образованием дисперсных сплавов $Ni_{1-x}Mo_x$.

3.3.2 Каталитические свойства $Ni_{1-x}Mo_x$ сплавов в реакции разложения 1,2-дихлорэтана

Испытание каталитической активности сплавов $Ni_{1-x}Mo_x$ проводили при $T = 600$ °С; состав реакционной смеси: ДХЭ (7,5 об.%) / H_2 (37,5 об.%) / Ar (55 об.%); длительность: 2 часа. Полученные результаты представлены в виде зависимости выхода углеродного материала от состава сплава на рис. 61. Можно видеть, что небольшое количество металла-добавки повышает активность сплава относительно активности чистого никеля, полученного по аналогичной методике. Получение наибольшего количества углеродного материала за 2 часа реакции продемонстрировал сплав с содержанием Mo 8,3 вес.%; выход составил 45,1 г/г_{кат.} Эта величина является рекордной среди всех серий сплавов на основе никеля в реакции разложения ДХЭ, изученных как в рамках настоящей диссертационной работы, так и в предыдущих исследованиях [2, 3, 131, 240]. При дальнейшем увеличении концентрации молибдена в сплаве наблюдается характерное для никелевых катализаторов уменьшение каталитической активности. Наименьший выход в экспериментальной серии соответствует сплаву с содержанием молибдена 25,9 вес.%. Значения выхода для всей серии сплавов $Ni_{1-x}Mo_x$ представлены в таблице 12.

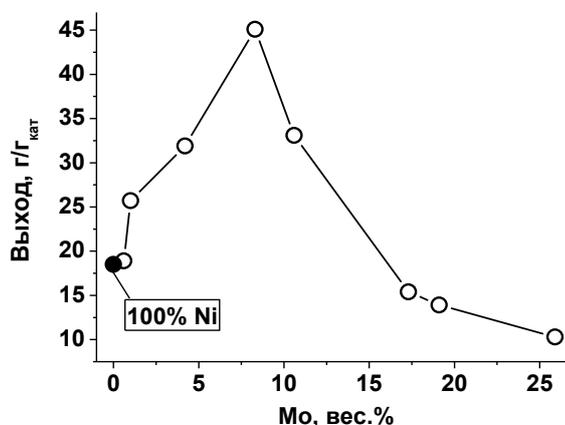


Рисунок 61. Сравнение значений выхода углеродного материала, полученного каталитическим разложением 1,2-дихлорэтана в течение 2 часов на серии катализаторов $Ni_{1-x}Mo_x$. Температура процесса 600 °С.

Данные о продолжительности индукционного периода представлены в таблице 12. На чистом никеле продолжительность ИП составляет 26 мин. Как и в случае с $Ni_{1-x}Pt_x$, добавление в состав сплава незначительного количества молибдена (0,6 вес.%) понижает длительность индукционного периода с 26 до 15 мин, т.е., молибден в качестве металла-добавки способствует ускорению первой фазы процесса углеродной эрозии. Наименьшая длительность ИП – 6 мин – соответствует наиболее активному сплаву, содержащему 8,3 вес.% Мо. Численные значения ИП для сплавов с содержанием молибдена $>8,3$ вес.% не проявляют закономерности в зависимости от состава сплава. Мы предполагаем, что причиной такой странного поведения ИП, как и в случае с $Ni_{1-x}Pt_x$, является неоднородность по размеру частиц в полученных сплавах, напрямую влияющая на скорость дезинтеграции сплавов.

Т а б л и ц а 12

Каталитическая активность полученных образцов $Ni_{1-x}Mo_x$, прокаленных при 800 °С, в реакции разложения ДХЭ при 600 °С

Содержание Мо в сплаве, вес. %	Длительность индукционного периода, мин	Выход углеродного материала за 2 часа эксперимента, г/г _{кат}
0 (100% Ni)	26	18,5
0,6	15	18,9
1,0	15	25,7
4,2	11	31,9
8,3	6	45,1
10,6	16	33,1
17,3	31	15,4
19,1	28	13,9
25,9	27	10,3

Металлические частицы диспергированного в результате углеродной эрозии сплава $Ni_{1-x}Mo_x$ равномерно располагаются в массе формирующегося углеродного продукта (рис. 62а). Полученный углеродный материал, в случае использования катализаторов с содержанием Мо 0,6 и 4,2 вес.%, состоит из хаотично переплетенных углеродных волокон субмикронного диаметра с выраженным сегментированным строением (рис. 62б, в). Углеродный материал, полученный разложением ДХЭ на сплаве с содержанием Мо 8,3 вес.% характеризуется

меньшими длиной и диаметром по сравнению с волокнами, полученными на катализаторах с меньшим содержанием молибдена, а также имеют «мозаичную» структуру (рис. 62г). Микрофотографии ПЭМ образующегося углеродного продукта представлены на рис. 62д, е. Металлические частицы катализатора, включенные в структуру углеродного материала, остаются доступными для контакта с реакционной смесью. Углеродный материал, полученный на катализаторах $Ni_{1-x}Mo_x$, характеризуется высокой удельной площадью поверхности (290–370 m^2/g) и развитой пористостью – объем пор варьируется от 0,50 cm^3/g для материала, полученного на катализаторе с содержанием 0,6 вес.% Мо, до 0,70 cm^3/g для материала, полученного на катализаторе с содержанием 1,0 вес.% Мо.

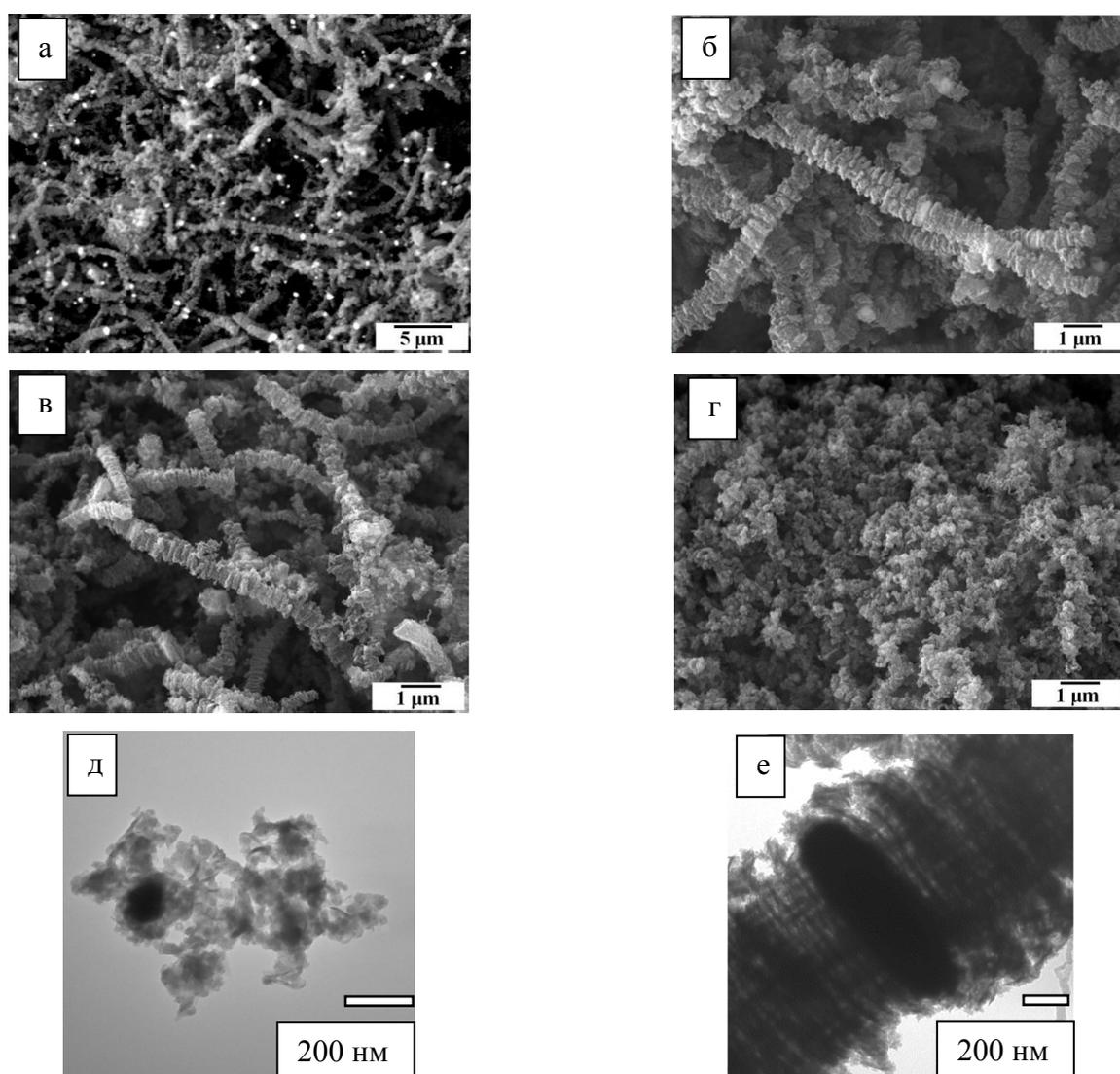


Рисунок 62. Микрофотографии СЭМ (а–г) и ПЭМ (д, е) углеродного материала, полученного при разложении ДХЭ на катализаторах $Ni_{1-x}Mo_x$ с содержанием Мо 0,6 вес.% (а, б); 4,2 вес.% (в); 8,3 вес.% (г, д); 1,0 вес.% (е).

3.3.3. Исследование превращений катализаторов $Ni_{1-x}Mo_x$ при их самодиспергировании в процессе разложения 1,2-дихлорэтана

С целью исследования процесса превращений катализаторов $Ni_{1-x}Mo_x$ проведено *ex situ* РФА исследование серии образцов, отобранных из реактора через 2, 6, 12, 20, 30, 40, 60 и 80 мин после начала каталитического эксперимента. В каждом эксперименте загружалась новая порция катализатора, процесс останавливался по истечении заданного времени, после чего реактор охлаждался до комнатной температуры. Катализатор содержал 8,7 вес.% Мо и был получен для проведения указанного эксперимента с соотношением металлов, максимально близким к таковому для самого активного сплава в серии (8,3 вес.% Мо). На дифрактограммах всех образцов в области углов 2θ 20–60 ° наблюдаются интенсивные пики 111 и 200 ГЦК решетки сплава $Ni_{1-x}Mo_x$ (рис. 63а). Исходный образец и образец, отобранный после 6 мин выдержки в реакционной среде не содержат никаких дополнительных рефлексов. Начиная с выдержки 12 мин на дифрактограммах образцов появляется сильно уширенный пик графитоподобной фазы ($2\theta = 25,6^\circ$) и пики, относящиеся к фазе оксида никеля (NiO) ($2\theta = 36,9$ и $42,8^\circ$). Интенсивность пика графитоподобной фазы растет с увеличением времени выдержки в реакционной среде. Образование фазы оксида никеля в образцах, как и в случае сплавов $Ni_{1-x}Pd_x$, объясняется окислением на воздухе активных частиц, обладающих пирофорными свойствами ввиду малого размера. Однако, при детальном рассмотрении профилей пиков, в отличие от ситуации с $Ni_{1-x}Pd_x$ и $Ni_{1-x}Pt_x$, наблюдается смещение пиков твердого раствора в область бóльших углов из-за уменьшения параметров кристаллической решетки образцов (рис. 63б). Таким образом, фактически происходит обеднение сплавов по молибдену. Согласно данным фазовой диаграммы для тройной системы Ni–Mo–C, это явление связано с тем, что введение углерода в сплав существенно понижает растворимость Мо в Ni (рис. 64). Теоретическое положение рефлекса 331 для молибдена «со структурой ГЦК» было рассчитано нами для удобства восприятия полученных результатов (рис. 63б) (подробное описание расчета теоретического положения указанного рефлекса представлено в разделе 2.1 Экспериментальной части).

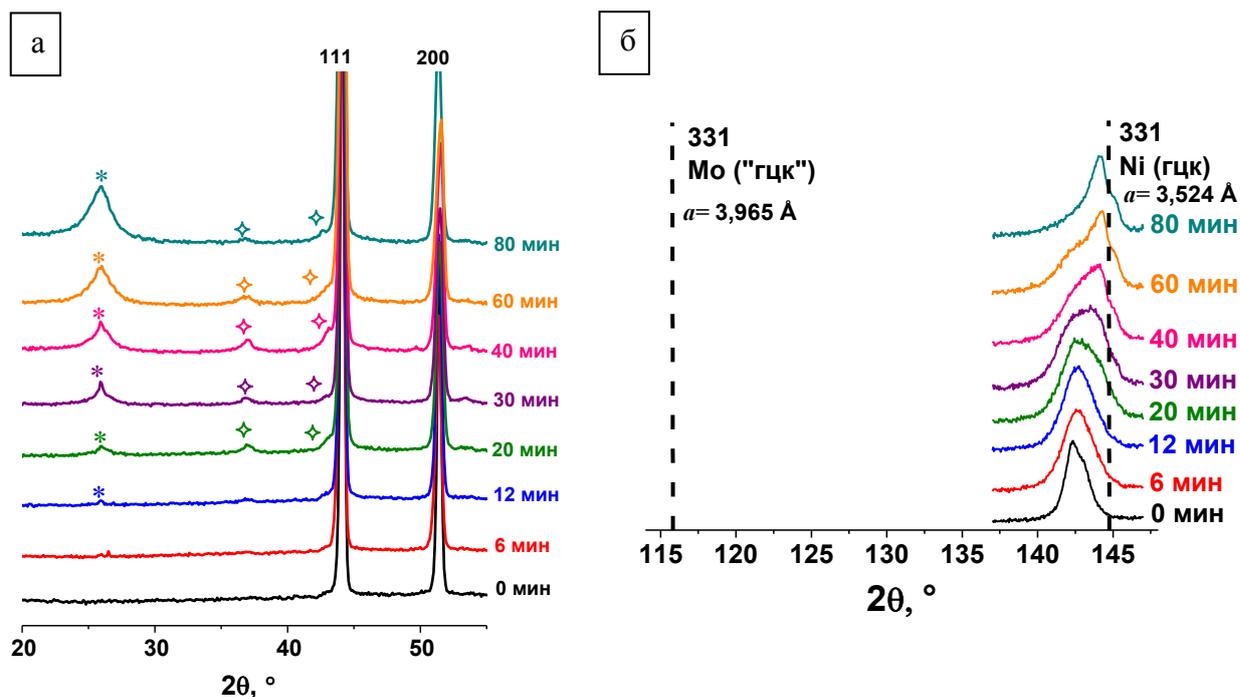


Рисунок 63. Обзорные дифрактограммы исходного и обработанного ДХЭ в течение 6, 12, 20, 30, 40, 60, 80 мин образцов $\text{Ni}_{1-x}\text{Mo}_x$ (8,7 вес.% Мо): * – графитоподобная фаза (ICDD PDF № 75-1621), \diamond – фаза оксида никеля (NiO , ICDD PDF № 44-1159) (а) и дифрактограммы рефлекса 331 образцов в области дальних углов (б).

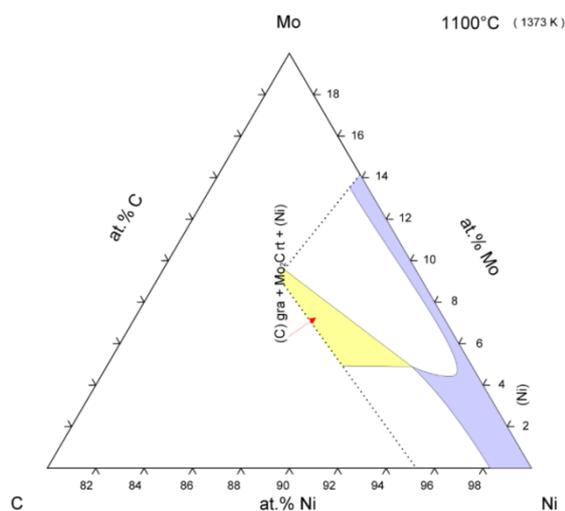


Рисунок 64. Фазовая диаграмма тройной системы Ni–Mo–C в изотермическом сечении при 1100 °C [241].

Данные исследования образцов методами STEM и ЭДС-картирования (рис. 65) согласуются с нашим предположением: в то время, как никель строго локализован в объеме частицы, молибден рассеян за ее пределами. Ранее на рис. 56 в разделе 3.3.1 было показано, что

металлы были равномерно распределены в образце, что позволяет нам утвердить тот факт, что сегрегация металлов произошла после каталитического эксперимента.

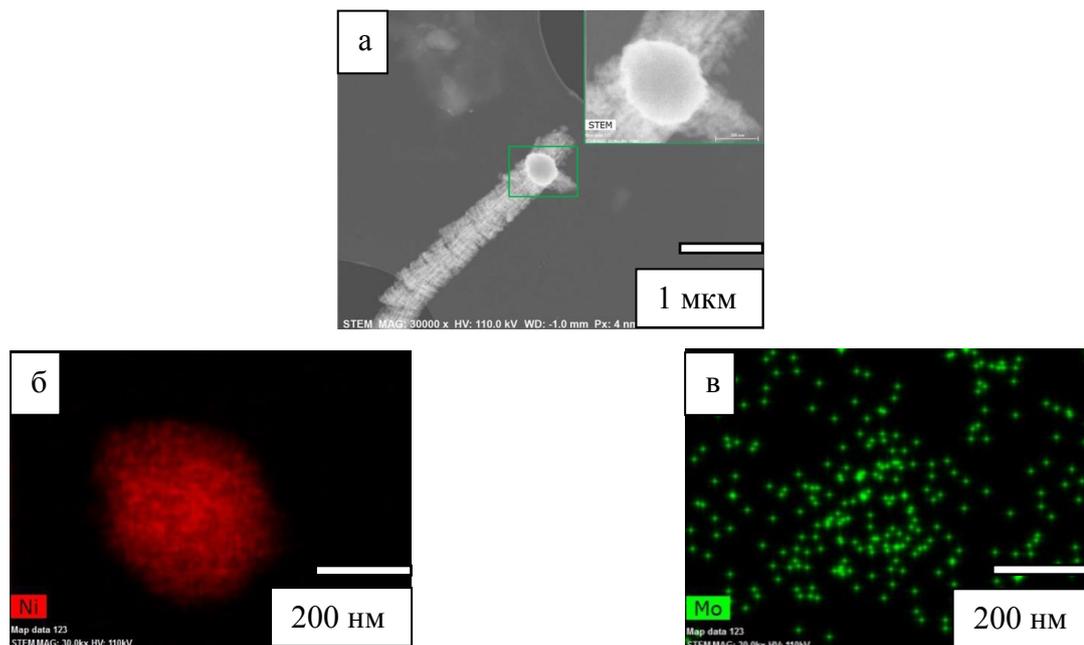


Рисунок 65. Результаты STEM (а) и ЭДС-картирования для Ni (б) и Mo (в) для частицы сплава $Ni_{1-x}Mo_x$ (4,2 вес.% Mo), диспергированной в ходе реакции разложения ДХЭ.

Параметры кристаллической решетки для всех исследованных в рамках описываемого эксперимента образцов представлены в таблице 13. При определении параметров решетки в случае рефлексов 331, у которых есть «плечо», мы, аналогично интерпретации эксперимента для $Ni_{1-x}Pd_x$, описывали пик двумя профилями (рис. 6б), и для каждого профиля определяли параметр решетки. Рефлексы 331 для образцов, полученных после выдерживания в реакционной среде в течение 6 и 12 мин мы описывали по одному профилю, т.к. пики симметричны. Мы предполагаем, что наличие «плеча» у пика является следствием неоднородности образца. В качестве таких фаз могут выступать один или несколько твердых растворов с другим составом.

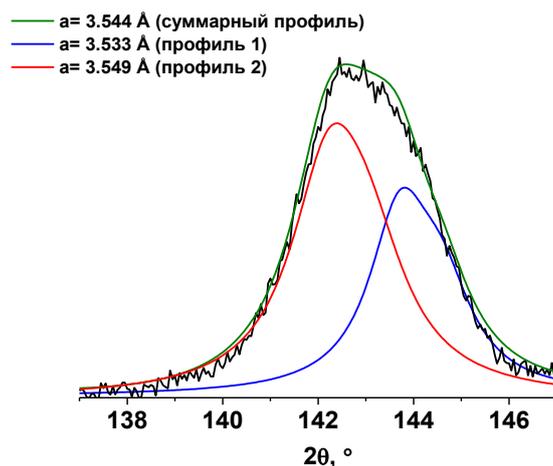


Рисунок 66. Пример описания асимметричного дифракционного пика (рефлекс 331) двумя профилями (образец $\text{Ni}_{1-x}\text{Mo}_x$ (8,7 вес.% Мо), время выдерживания в реакционной среде 20 мин).

Т а б л и ц а 13

Параметры решетки образцов, полученных в ходе превращения катализатора $\text{Ni}_{1-x}\text{Mo}_x$ (8,7 вес.% Мо) при его самодиспергировании в процессе разложения 1,2-дихлорэтана

Время выдержки, мин	Параметр решетки, Å		
	По суммарному профилю	Профиль 1	Профиль 2
0	3,548(2)	-	-
6	3,547(2)	-	-
12	3,546(2)	-	-
20	3,544(2)	3,549(1)	3,533(1)
30	3,541(2)	3,550(1)	3,534(1)
40	3,539(2)	3,545(1)	3,531(1)
60	3,534(2)	3,545(1)	3,529(1)
80	3,532(2)	3,539(1)	3,529(1)

Заключение к разделу 3.3. Методом восстановительного термолиза многокомпонентных предшественников получена серия высокодисперсных твердых растворов $\text{Ni}_{1-x}\text{Mo}_x$ с содержанием молибдена в интервале концентраций 0,6–25,9 вес.%. Установлено, что сплав с содержанием молибдена 8,3 вес.% проявляет рекордную активность в реакции разложения ДХЭ среди всех исследованных ранее сплавов на основе никеля: выход углеродного продукта за 2 часа реакции составил 45 г/г_{кат.} Кроме того, исследованы превращения катализаторов $\text{Ni}_{1-x}\text{Mo}_x$

при их самодиспергировании в процессе разложения 1,2-дихлорэтана с получением неожиданных результатов. Так, показано, что уменьшение параметра решетки сплавов, вероятно, обусловлено вымыванием молибдена из кристаллической решетки сплава, т.к. введение углерода в сплав существенно понижает растворимость Mo в Ni. Таким образом, полученные сплавы имеют наибольший потенциал успешного применения в качестве промышленных катализаторов для процесса каталитического разложения хлоруглеводородов с получением углеродного продукта.

3.4. Высокодисперсные сплавы $Ni_{1-x}W_x$

3.4.1. Разработка методики синтеза высокодисперсных сплавов $Ni_{1-x}W_x$, характеристика предшественника и продуктов его разложения

Как было продемонстрировано выше в литературном обзоре настоящей диссертации, научные работы по получению катализаторов на основе систем Ni–W довольно узконаправленны – почти все описанные сплавные катализаторы получены по максимально схожим методикам (магнетронное распыление металлической мишени или электроосаждение на подложку) и почти все применяются исключительно в реакции HER. В то же время все эти катализаторы демонстрируют высокую активность и стабильность в указанной реакции, что делает их привлекательными объектами для испытания в других каталитических процессах. Вольфрам располагается в 6 группе Периодической системы элементов, в одной группе с молибденом и хромом. Рекордная активность сплава $Ni_{1-x}Mo_x$ в реакции разложения 1,2-дихлорэтана, а также сравнительно высокая активность в этой же реакции сплавов $Ni_{1-x}Cr_x$ [2] усилил интерес к металлам 6 группы. Так, было принято решение разработать методику синтеза, получить и испытать дисперсные сплавы $Ni_{1-x}W_x$.

Для получения предшественника сплава $Ni_{1-x}W_x$ проведено соосаждение из совместного раствора соединений $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ и $WO_3 \cdot H_2O$ в 10% растворе аммиака. Полученный раствор быстро добавляли в многократный избыток охлажденного ацетона ($\sim 0^\circ C$). Вследствие резкого понижения растворимости комплексных солей мгновенно образовывался высокодисперсный осадок, в котором достигается высокая степень перемешивания Ni и W. Согласно данным РФА, соосажденный предшественник содержит только фазу исходного комплекса $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$, соединения, включающие вольфрам, на дифрактограмме не наблюдаются (рис. 67). Причиной этого, возможно, является их аморфное состояние.

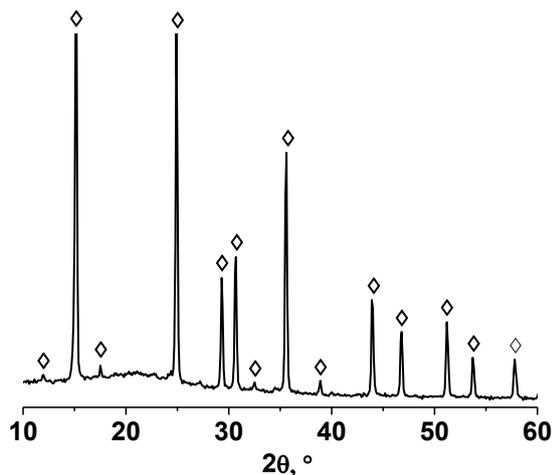


Рисунок 67. Дифрактограмма соосажденного предшественника сплава $Ni_{1-x}W_x$: (◊) – фаза $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ (ICDD PDF № 85-2097).

В результате восстановительного термолиза предшественников при $800\text{ }^\circ\text{C}$, приготовленных осаждением из растворов исходных солей, получался серый порошок с частицами, обладающими металлическим блеском. Согласно данным (ИСП-АЭС) состав полученных сплавов удовлетворительно соответствует составу, задаваемому при синтезе (рис. 68).

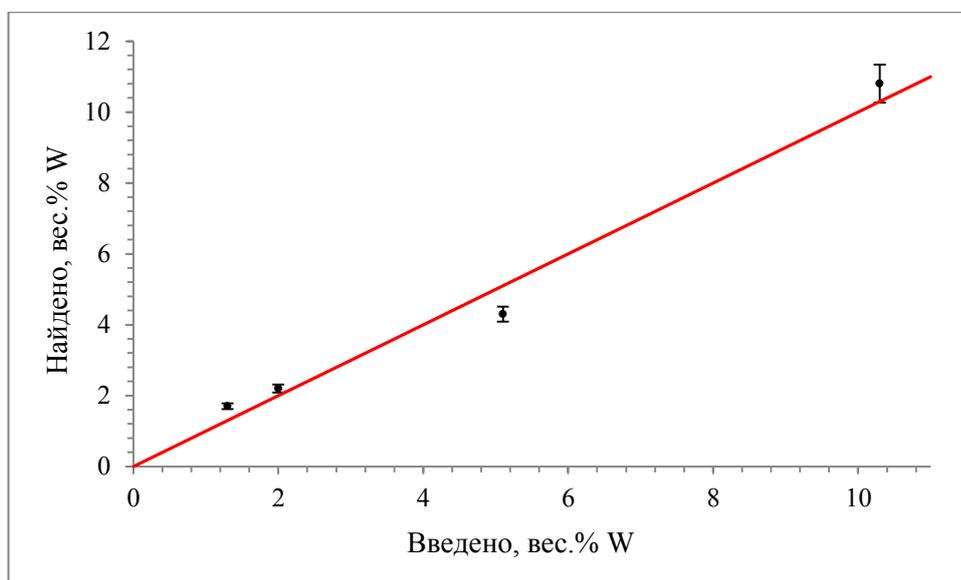


Рисунок 68. Зависимость состава сплавов $Ni_{1-x}W_x$ согласно данным ИСП-АЭС («найденно») от состава, задаваемого при синтезе («введено»).

На снимках СЭМ полученных образцов наблюдаются пористые структуры (рис. 69). Для наглядной демонстрации влияния на морфологию добавления вольфрама к никелю на рис. 69а,

б приведены микрофотографии для чистого никеля, полученного по нашей методике. И если чистый никель характеризуется спеченными блоками, состоящими из зерен размером 1–2 мкм, то добавление 0,6 вес.% W обеспечивает постепенный переход морфологии от спеченных блоков к зернам диаметром 0,5–3 мкм, соединенным друг с другом (рис. 69в, г). При увеличении концентрации вольфрама до 1,2 (рис. 69д, е) и 10,7 вес.% (рис. 69ж, з) спеченные блоки полностью превращаются в соединенные между собой зерна диаметром 1–3 мкм. Таким образом, увеличение доли вольфрама в сплаве незначительно влияет на его морфологию. Мы предполагали, что значительное различие между температурами плавления никеля (1455 °С) и вольфрама (3422 °С) окажет сильное влияние на морфологию сплавов $Ni_{1-x}W_x$. Однако микроскопическое исследование опровергло наши ожидания, и на настоящий момент мы не имеем уверенного объяснения наблюдаемому явлению. Важно отметить, что микроскопическое исследование носит в большой степени локальный характер, т.е., позволяет изучать морфологию небольших отдельных фрагментов порошков дисперсных сплавов. Возможно, полученные нами сплавы в действительности неоднородны по морфологии и размеру частиц, и изучение небольших фрагментов, изображенных на фотографиях СЭМ, с последующей экстраполяцией его структурных свойств на весь образец дисперсного сплава является некорректным. В идеальном эксперименте необходимо проводить исследования множества фрагментов порошка дисперсных сплавов, но, к сожалению, современные реалии делают проведение таких серийных экспериментов недоступным.

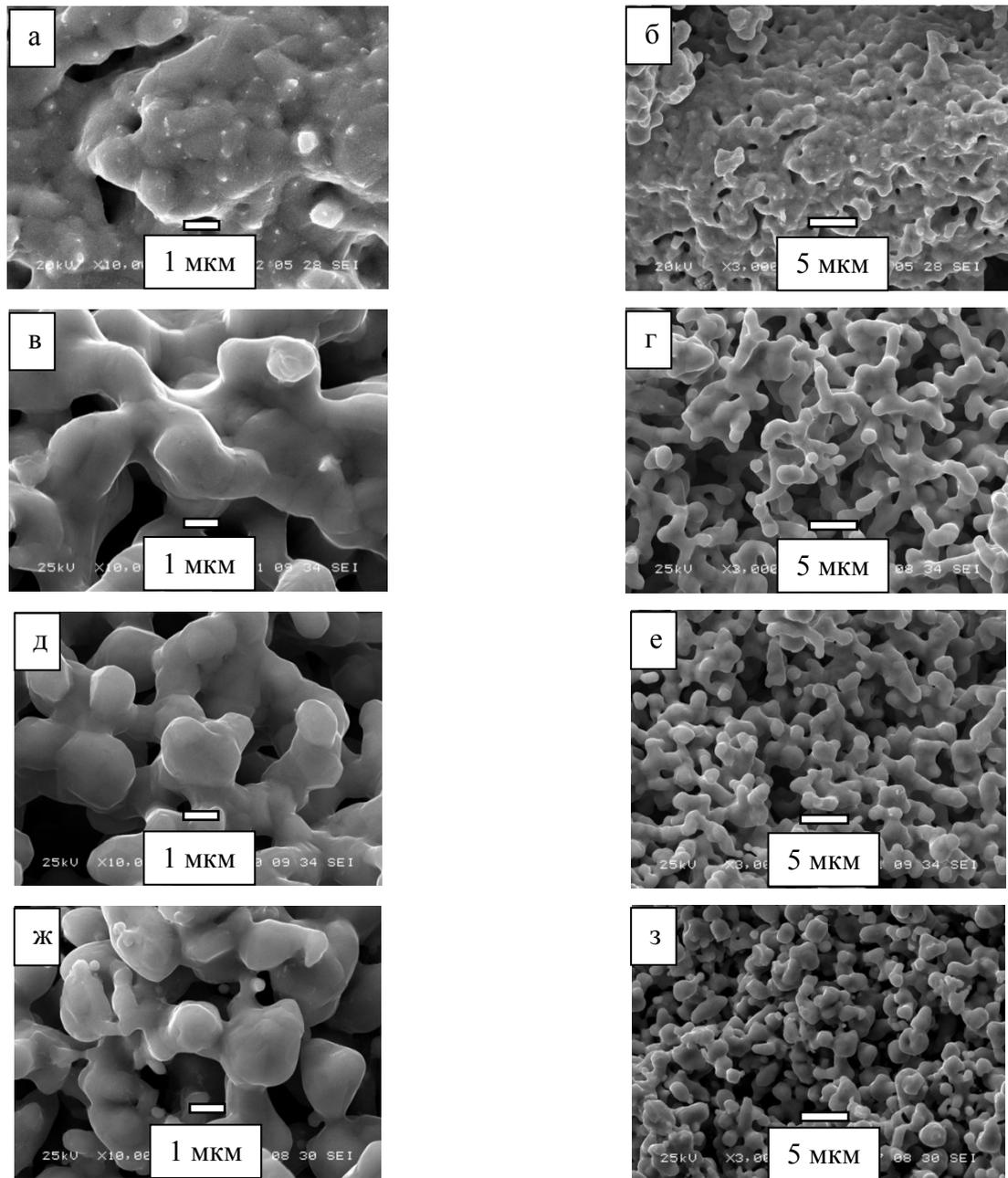


Рисунок 69. Микрофотографии СЭМ чистого никеля (а, б) и сплавов $Ni_{1-x}W_x$: 0,6 вес.% W (в, г); 1,2 вес. % W (д, е); 10,8 вес.% W (ж, з).

Размер кристаллитов (ОКР) в полученных образцах, определенный из рентгенографических данных, уменьшается с увеличением концентрации вольфрама в образцах: от 85 нм у чистого никеля до 31 нм у сплава с содержанием вольфрама 10,8 вес.% (таблица 14).

Характеристики полученных образцов $Ni_{1-x}W_x$

№	Т синтеза, °С	Заданное содержание W, вес. %	Содержание W по АЭС, вес. %	Данные РФА				
				$a, \text{Å}$	$V/z, \text{Å}^3$	Содержание W, ат. %	Содержание W, вес. %	ОКР, нм
1	800	0,5	0,62(3)	3,525(1)	10,95	0,2	0,6	85
2	800	1,1	1,22(6)	3,526(1)	10,95	0,4	1,2	62
3	800	3,0	2,8(1)	3,528(1)	10,97	0,9	2,8	60
4	800	10,4	10,8(5)	3,540(1)	11,09	4,1	11,8	31

На дифрактограммах образцов $Ni_{1-x}W_x$ с содержанием W до 10 вес.% в области углов 2θ 40° – 100° наблюдаются рефлексы, характерные для гранцентрированной кубической решетки (рис. 70а). Положение рефлексов смещено в область меньших углов, по отношению к рефлексам чистого никеля, т.к. металлический радиус вольфрама (137 пм) больше металлического радиуса никеля (124 пм). Эти данные, а также отсутствие дополнительных пиков на дифрактограмме, подтверждают получение однофазных сплавов, являющихся твердыми растворами замещения на основе кристаллической решетки никеля. Дифрактометрические данные полученных образцов $Ni_{1-x}W_x$ представлены в таблице 14. С увеличением концентрации вольфрама в сплаве наблюдается увеличение параметра решетки. Дифракционные профили пиков образцов сплавов с содержанием вольфрама больше 1 вес.% уширены в большей степени, что может быть связано как с меньшим размером кристаллитов, так и с незначительными отклонениями от номинального состава в различных кристаллитах (рис. 70б).

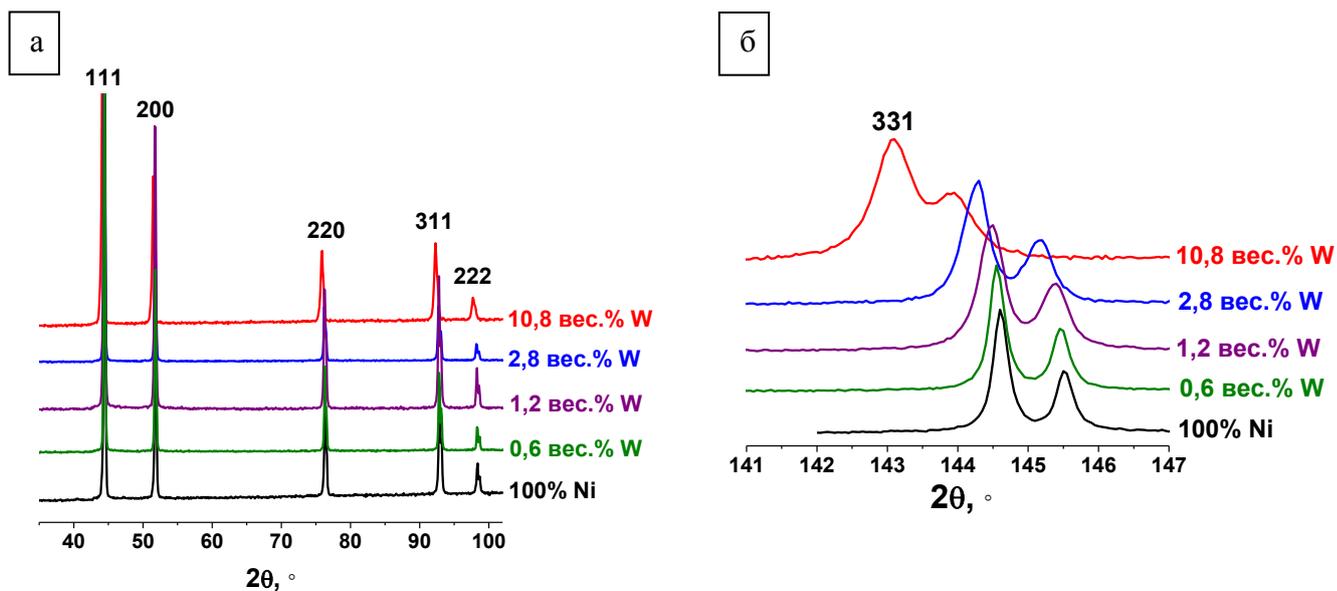


Рисунок 70. Дифрактограммы образцов сплавов $Ni_{1-x}W_x$ с содержанием W 0,6–10,8 вес.% и чистого никеля (100% Ni): в области малых углов (а) ; фрагмент дифрактограммы в области углов 141–147 ° 2θ, демонстрирующий уширение смещение рефлекса 331 в зависимости от состава сплавов (б).

По данными картотеки ICDD-PDF [223, 224, 233, 242, 243] и полученным в настоящей работе данным для сплавов $Ni_{1-x}W_x$ построена градуировочная кривая зависимости удельного атомного объема кристаллической решетки сплавов от состава (рис. 71). Полученные нами экспериментальные данные удовлетворительно согласуются с литературными данными.

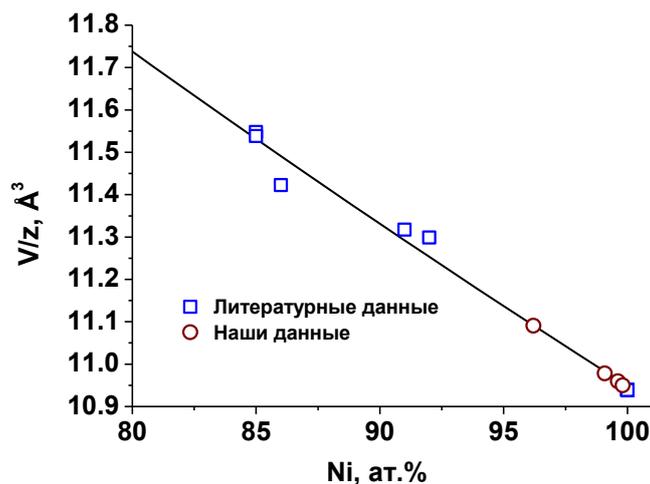


Рисунок 71. Экспериментальная градуировочная кривая зависимости удельного атомного объема твердых растворов $Ni_{1-x}W_x$ от состава.

3.4.2 Каталитические свойства $Ni_{1-x}W_x$ сплавов в реакции разложения 1,2-дихлорэтана

Испытание сплавов $Ni_{1-x}W_x$ проводили в условиях: $T = 600\text{ }^\circ\text{C}$, состав реакционной смеси: ДХЭ (7,5 об.%) / H_2 (37,5 об.%) / Ar (55 об.%), длительность: 2 часа. Результаты по исследованию каталитических свойств сплавов $Ni_{1-x}W_x$ представлены на рис. 72. Полученные результаты демонстрируют увеличение каталитической активности по сравнению с чистым никелем при небольших добавках вольфрама, однако при увеличении количества вольфрама в сплаве активность сплавов заметно понижается. Экспериментальная серия характеризуется «традиционным» для никелевых систем наличием максимума активности (0,6 вес.% W) в ходе реакции разложения ДХЭ. Значения выхода углеродного материала для всей серии сплавов $Ni_{1-x}W_x$ за 2 часа каталитической реакции представлены в таблице 15.

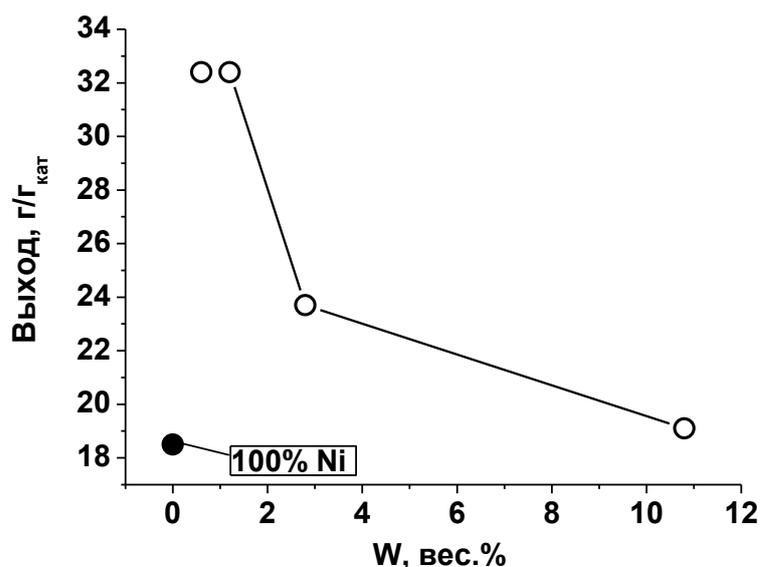


Рисунок 72 Выход углеродного материала, полученного путем разложения реакционной смеси ДХЭ/ H_2 / Ar на катализаторах 100% Ni и $Ni_{1-x}W_x$ в течение 30, 60 и 120 мин. Температура процесса $600\text{ }^\circ\text{C}$.

Данные о продолжительности индукционного периода представлены в таблице 15. Следует напомнить, что ИП соответствует период времени, на протяжении которого изменение массы навески не превышает 100%. На чистом никеле продолжительность ИП составляет 26 мин. Добавление в состав сплава 0,6 вес.% вольфрама незначительно понижает длительность индукционного периода – с 26 до 21 мин. Увеличение содержания вольфрама в сплаве до 1,2 вес.% способствует более выраженному снижению длительности ИП – до 17 мин. Затем с

увеличением концентрации вольфрама в сплаве длительность ИП возрастает, и достигает максимального значения для самого неактивного сплава с содержанием вольфрама 10,8 вес.%.

Т а б л и ц а 15

Каталитическая активность полученных образцов $Ni_{1-x}W_x$, прокаленных при 800 °С, в реакции разложения ДХЭ при 600 °С

Содержание W в сплаве, вес. %	Длительность индукционного периода, мин	Выход углеродного материала за 2 часа эксперимента, г/г _{кат}
0 (100% Ni)	26	18,5
0,6	21	32,4
1,2	17	32,4
2,8	20	23,7
10,8	35	19,1

На снимках СЭМ можно наблюдать диспергированные частицы сплава, встроенные в структуру углеродного материала (рис. 73). Как и во всех сплавных системах на основе никеля, наблюдаемые частицы выполняют функцию активных центров, на которых происходит рост углеродных волокон. Из снимков видно, что морфология углеродного материала представлена преимущественно углеродными волокнами сегментной структуры разной длины. Диаметр волокон находится в диапазоне 200–500 нм.

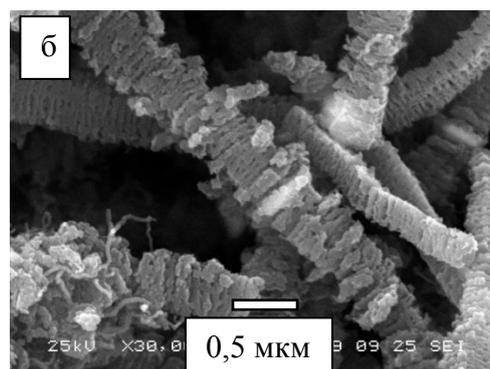
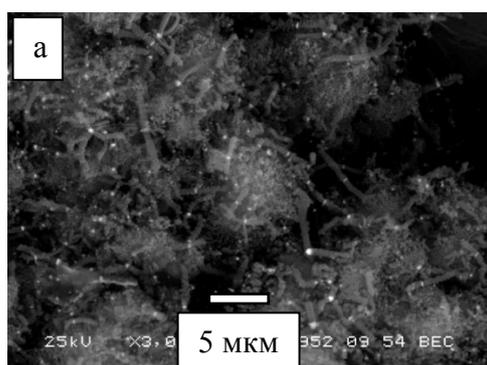


Рисунок 73. Микрофотографии СЭМ углеродного волокнистого материала, образующегося при разложении 1,2-дихлорэтана на катализаторе $Ni_{1-x}W_x$ (1,2 вес.% W).

3.4.3 Исследование превращений катализаторов $Ni_{1-x}W_x$ при их самодиспергировании в процессе разложения 1,2-дихлорэтана

С целью изучения процесса превращения катализатора $Ni_{1-x}W_x$ (1,2 вес.% W) проведено *ex situ* РФА исследование серии образцов, отобранных из реактора через 6, 18 и 40 мин после начала каталитического эксперимента. В каждом эксперименте загружалась новая порция катализатора, процесс останавливался по истечении заданного времени, после чего реактор охлаждался до комнатной температуры. На дифрактограммах всех образцов в области углов $20-60^\circ 2\theta$ наблюдаются интенсивные пики 111 и 200 ГЦК решетки сплава $Ni_{1-x}W_x$ (рис. 74а). Начиная с 6 мин, на дифрактограммах образцов появляется сильно уширенный пик $25,6^\circ 2\theta$ относящийся к графитоподобной фазе. Интенсивность пика графитоподобной фазы растет с увеличением времени выдержки в реакционной среде. Начиная с 40 мин реакции на дифрактограммах наблюдаются рефлексы, которые соответствуют фазе со структурой карбида никеля Ni_3C . При более детальном рассмотрении профилей рефлекса 331, видно, что в ходе протекания реакции до 40 мин включительно, для $Ni_{1-x}W_x$ не происходит видимых изменений (рис. 74б). Численные значения параметра кристаллической решетки для изученных образцов представлены в таблице 16.

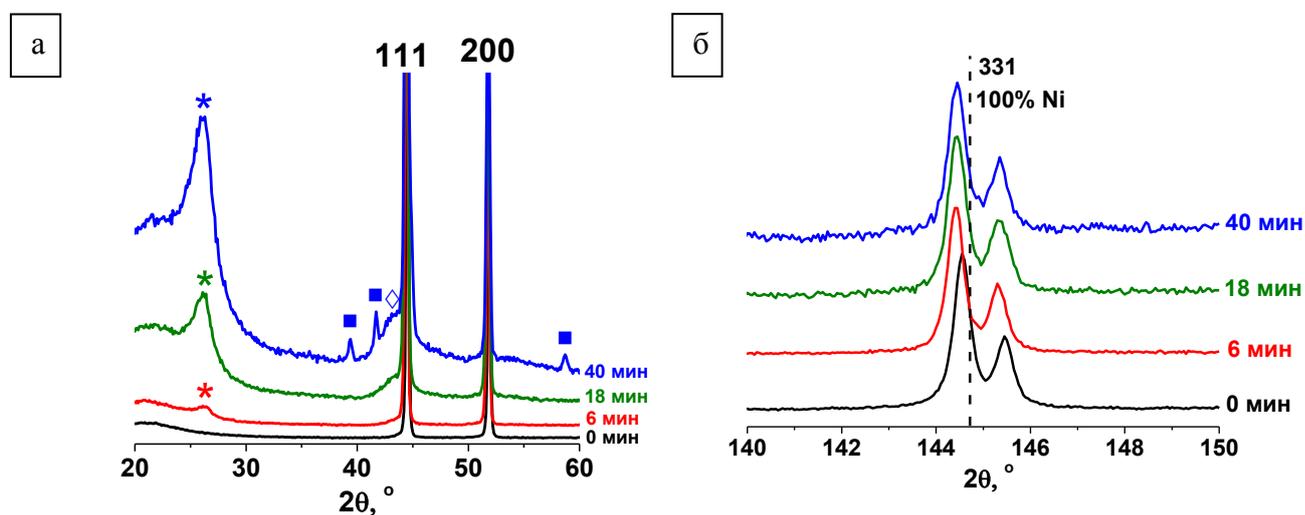


Рисунок 74. Обзорные дифрактограммы исходного и обработанного ДХЭ в течение 6, 18, 40 мин образцов $Ni_{1-x}W_x$ (1,2 вес.% W): * – графитоподобная фаза (ICDD PDF № 75-1621); \diamond – оксид никеля (NiO , ICDD PDF № 44-1159); \blacksquare – фаза со структурой Ni_3C (ICDD-PDF № 6-697) (а) и дифрактограммы рефлекса 331 образцов в области дальних углов (б).

Параметры решетки образцов, полученных в ходе эксперимента по исследованию превращения катализаторов $Ni_{1-x}W_x$ в результате их самодиспергирования в условиях каталитического разложения 1,2-дихлорэтана

Время выдерживания катализатора в реакционной среде, мин	Параметр кристаллической решетки, Å
0	3,525(1)
6	3,526(1)
18	3,526(1)
40	3,526(1)

На СЭМ-изображениях образца, извлеченного из реактора после 40 минут реакции с ДХЭ, наблюдаются массивы углеродного материала и диспергированные частицы сплава (рис. 74а, б). ЭДС-картирование демонстрирует равномерное распределение элементов на исследуемом участке образца (рис. 74в–д).

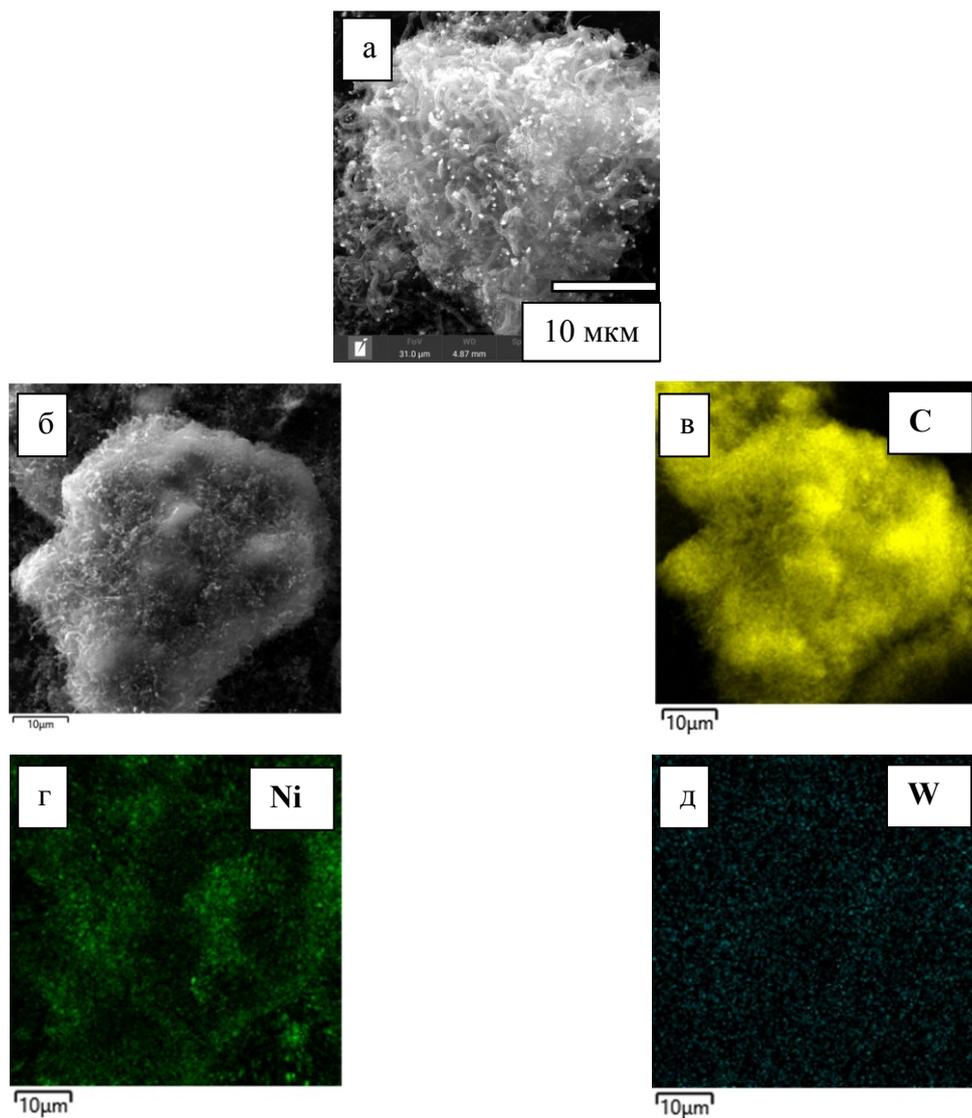


Рисунок 75. СЭМ-изображения (а, б) и ЭДС-картирование (в–д) образца $\text{Ni}_{1-x}\text{W}_x$ с временем выдержки в реакционной среде 40 мин.

По совокупности полученных результатов можно удовлетворительно оценить потенциал сплавов $\text{Ni}_{1-x}\text{W}_x$ в качестве катализаторов разложения 1,2-дихлорэтана.

3.5. Высокодисперсные сплавы $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$

3.5.1. Разработка методики синтеза высокодисперсных сплавов $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$ и их характеристика

После получения в высокой степени успешных результатов по синтезу и каталитическим испытаниям сплавов $Ni_{1-x}Mo_x$ и в достаточной мере удовлетворительных результатов по аналогичному исследованию сплавов $Ni_{1-x}W_x$, было сделано предположение о возможном усилении синергетического эффекта металлов-добавок Mo и W в реакции разложения ДХЭ при их совместном добавлении в никелевый сплав. Такое предположение было подкреплено наличием в литературе научных работ по успешному испытанию тройных сплавов состава Ni–Mo–W в электрокаталитических процессах HER, подробно описанных в литературном обзоре настоящей диссертации. Было принято решение разработать методику синтеза, получить и испытать дисперсные сплавы $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$. Суммарная концентрация металлов-добавок для всех сплавов в серии составляет ~8 вес.%. Выбор концентрации обусловлен полученным нами ранее рекордным показателем активности сплава $Ni_{1-x}Mo_x$ в реакции разложения ДХЭ с содержанием металла-добавки 8,3 вес.%.

Предшественники для тройных сплавов $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$ были получены по модифицированной комбинированной методике получения сплавов $Ni_{1-x}Mo_x$ и $Ni_{1-x}W_x$. Исходные соединения – $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ и $WO_3 \cdot H_2O$ соосаждали из совместного аммиачного раствора. Полученный раствор быстро добавляли в многократный избыток охлажденного ацетона (~ 0 °C). Вследствие резкого понижения растворимости солей мгновенно образовывался высокодисперсный осадок, в котором достигается высокая степень перемешивания Ni, Mo и W. Полученный осадок промывали ацетоном, сушили на воздухе и подвергали восстановительному термолизу. В результате восстановительного термолиза при 800 °C предшественников, приготовленных осаждением из растворов исходных соединений, получался серый порошок с частицами, обладающими металлическим блеском. Согласно данным элементного анализа (ИСП АЭС) состав полученных сплавов соответствует составу, задаваемому при синтезе (таблица 17). Отметим, что для удобства восприятия, в отличие от всех описанных выше систем, в названии конкретного тройного сплава далее будет фигурировать не найденный состав, а заданный весовой состав.

Характеристики полученных образцов $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$

№	Т синтеза, °С	Заданное содержание М, вес. %		Содержание М по АЭС, вес. %		Содержание М по АЭС, ат. %		Суммарное содержание, ат. %	Данные РФА	
		Mo	W	Mo	W	Mo	W	Mo+W	a, Å	ОКР, нм
1	800	4,1	4,2	3,5(2)	4,6(2)	2,5	1,8	4,3	3,539(2)	30
2	800	1,2	7,2	0,8(1)	9,0(4)	0,5	3,1	3,6	3,536(2)	38
3	800	7,1	1,1	6,3(3)	1,3(1)	3,7	0,4	4,1	3,541(2)	28

На снимках СЭМ полученных образцов $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$ наблюдаются пористые структуры (рис. 76). Как и в случае со сплавами $Ni_{1-x}W_x$, металлы-добавки оказывают существенное влияние на морфологию никеля. Спеченные блоки, состоящие из зерен размером 1–2 мкм, характерные для чистого никеля (рис. 76 а–в), сменяются на соединенные между собой зерна размером 0,5–1 мкм (рис. 76 г–м). Однако внутри самой серии сплавов варьирование соотношения металлов-добавок не оказывает заметного влияния на морфологию сплавов ввиду того, что суммарное содержание молибдена и вольфрама во всех трех сплавах примерно одинаково.

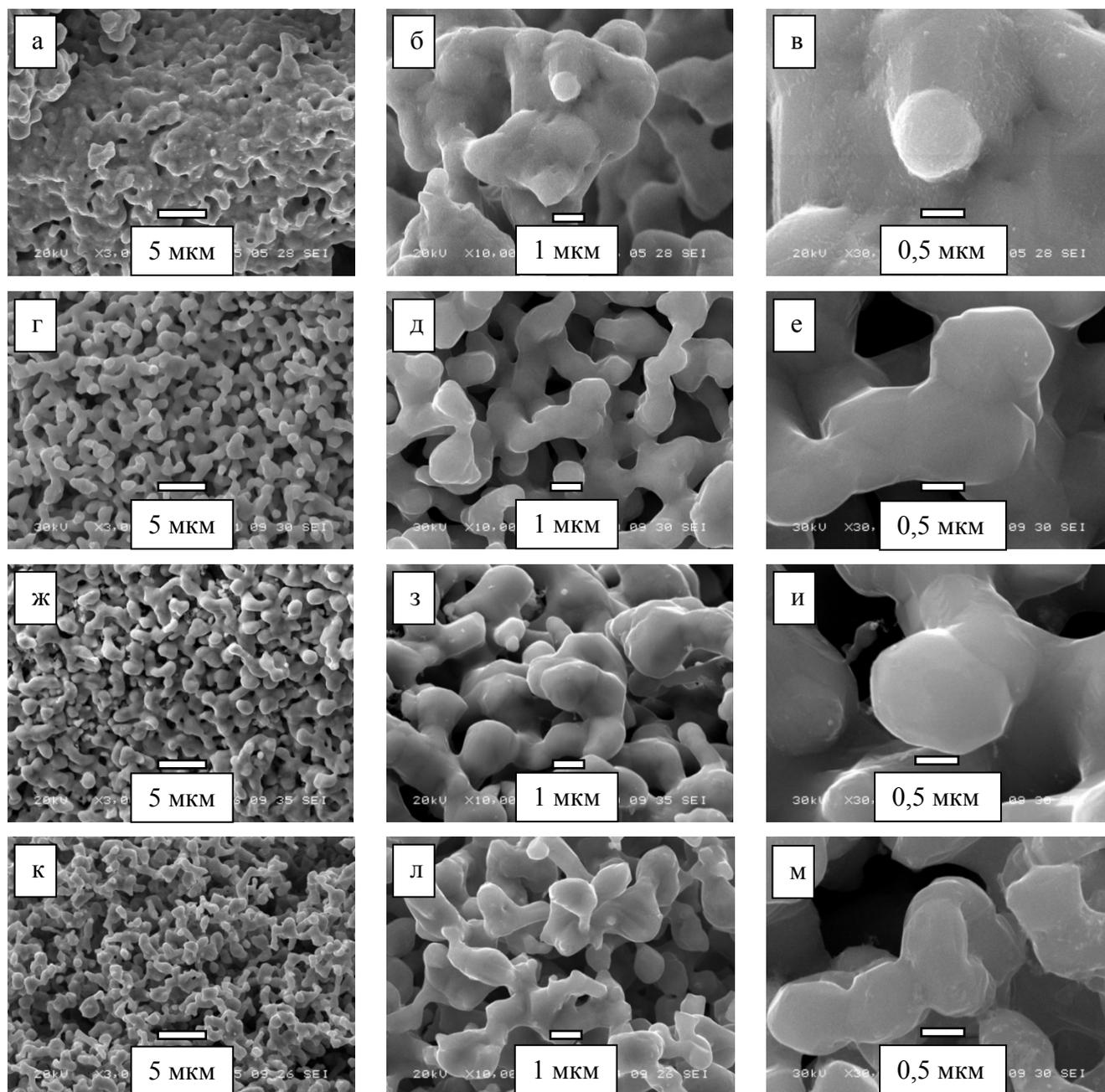


Рисунок 75. Микрофотографии СЭМ чистого никеля (а–в) и сплавов $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$: 1 вес.% Мо + 7 вес.% W (г–е); 4 вес.% Мо + 4 вес.% W (ж–и); 7 вес.% Мо + 1 вес.% W (к–м).

На дифрактограммах образцов $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$ с суммарным содержанием Мо+W ~ 8 вес.% в области углов 2θ 40° – 100° наблюдаются рефлексы, характерные для гранцентрированной кубической решетки (рис. 77а). Положение рефлексов смещено в область меньших углов, по отношению к рефлексам чистого никеля. Эти данные, а также отсутствие дополнительных пиков на дифрактограмме, подтверждают получение однофазных сплавов, являющихся твердыми растворами замещения на основе кристаллической решетки никеля. Размер кристаллитов в исследуемой серии сплавов лежит в диапазоне 30–40 нм. Дифрактометрические данные полученных образцов $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$ представлены в таблице 17. Дифракционные

профили образцов тройных сплавов в дальних углах сильно уширены по сравнению с таковым для чистого никеля. Как и в случае со сплавами $Ni_{1-x}Mo_x$, мы предполагаем, что подобное явление связано как с меньшим размером кристаллитов, так и с незначительными отклонениями от номинального состава в различных кристаллитах (рис. 77б). Такое поведение может объясняться низкой диффузионной активностью атомов молибдена и вольфрама, которые являются тугоплавкими металлами ($T_{\text{плав.}}(Mo) = 2623 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{плав.}}(W) = 3422 \text{ }^\circ\text{C}$). Рефлексы 331 для тройных сплавов сдвинуты в область меньших углов относительно рефлекса для чистого никеля закономерно, с увеличением суммы атомных долей металлов-добавок в сплаве, которая, согласно данным элементного анализа, является несколько различной (таблица 17).

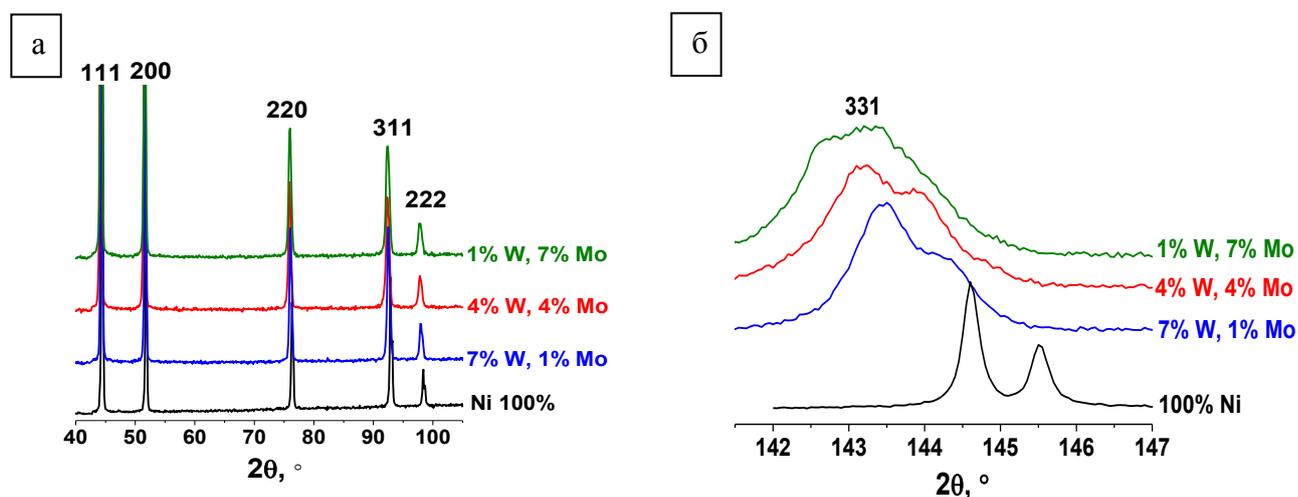


Рисунок 77. Дифрактограммы серии образцов сплавов $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$, полученных при $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$: в области малых углов (а); рефлекс 331 в области дальних углов, демонстрирующий смещение рефлекса 331 в зависимости от состава сплавов (б).

По данным картирования СЭМ/ЭДС все элементы сплава – никель, молибден и вольфрам – распределены равномерно (рис. 78).

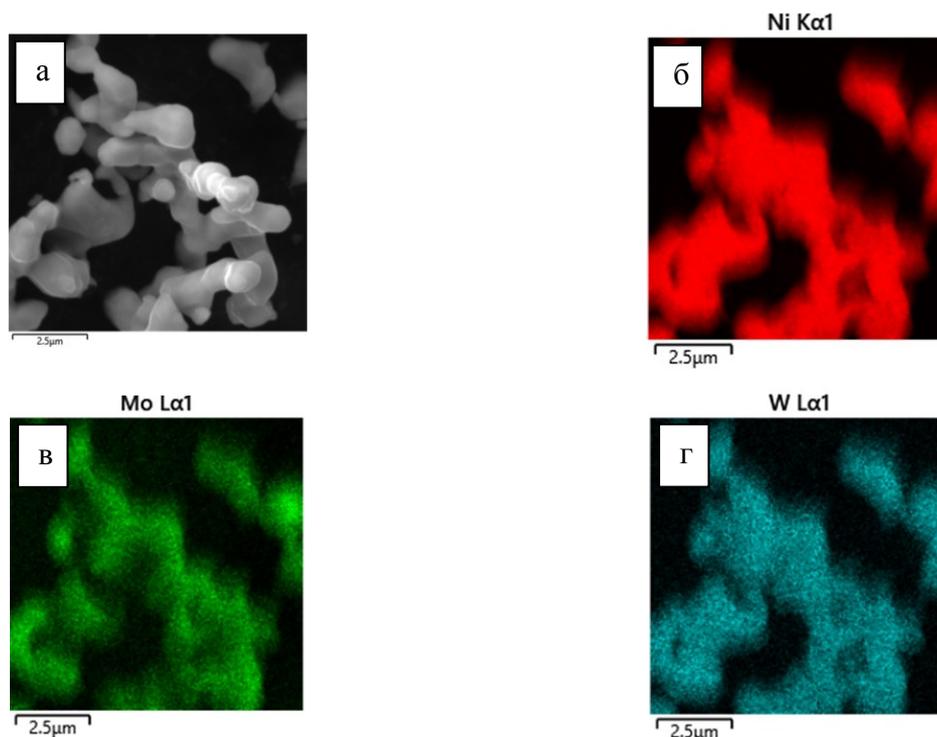


Рисунок 78. СЭМ-изображение (а) и ЭДС-картирование (б–г) тройного сплава 7 вес.% Мо + 1 вес.% W.

В настоящем разделе диссертационной работы показано, что термическое разложение соосажденных многокомпонентных предшественников в восстановительной атмосфере при температуре 800 °С приводит к образованию однофазных дисперсных тройных сплавов $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$ контролируемого состава. Для полноценной картины были изучены их каталитические свойства в реакции разложения 1,2-дихлорэтана с образованием волокнистого углеродного материала.

3.5.2. Каталитические свойства $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$ сплавов в реакции разложения 1,2-дихлорэтана

Испытание сплавов $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$ проводили в условиях, аналогичных условиям для каталитического эксперимента описанных выше серий сплавов: $T = 600$ °С, состав реакционной смеси: ДХЭ (7,5 об.%) / H_2 (37,5 об.%) / Ar (55 об.%), длительность: 2 часа. Полученные результаты по исследованию каталитических свойств сплавов $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$ представлены в виде диаграммы на рис. 79.

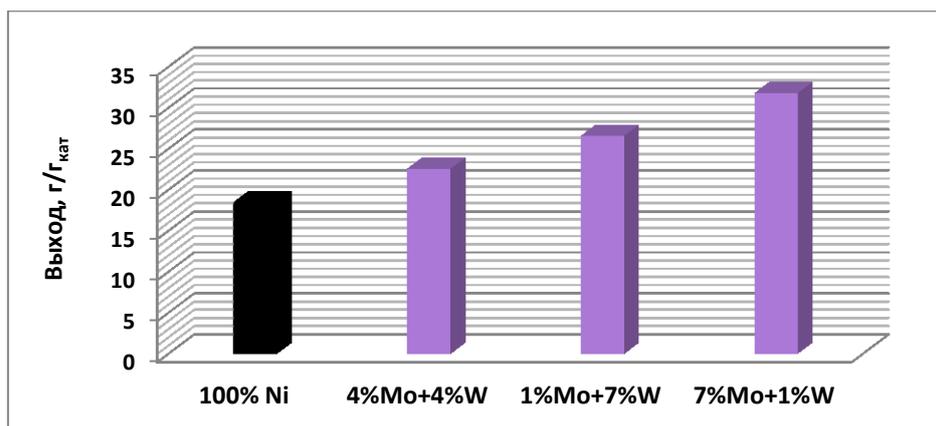


Рисунок 79. Выход углеродного материала, полученного путем разложения реакционной смеси ДХЭ/ H_2 /Ag на катализаторах 100% Ni и $Ni_{1-x}Mo_xW_y$ в течение 120 мин. Температура процесса 600 °С.

Из диаграммы видно, что наибольшую активность по сравнению с чистым никелем в реакции разложения ДХЭ проявляет тройной сплав, обогащенный по молибдену (1 вес.% W+7 вес.% Mo). Мы предполагаем, что подобный эффект напрямую связан с увеличенной долей молибдена в тройном сплаве, так как в качестве металла-добавки молибден проявил синергетический эффект, обеспечивший сплаву $Ni_{1-x}Mo_x$ с содержанием 8,3 вес.% Mo рекордно высокую активность (см. раздел 3.3.2 настоящей диссертации). При этом испчерпывающего ответа на вопрос о том, по какой причине сплав с содержанием 4 вес.% Mo менее активен, чем сплав, содержащий 1 вес.% Mo, на данный момент нами не найдено. Длительность индукционного периода для всех тройных сплавов в полученной серии ниже, чем для чистого никеля (таблица 18). Численные значения продолжительности ИП не коррелируют с активностью сплавов – самый активный тройной сплав (1 вес.% W+7 вес.% Mo) характеризуется длительностью ИП 20 мин, в то время как ИП для сплава 7 вес.% W+1 вес.% Mo составляет всего 3 мин.

Каталитическая активность полученных образцов $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$, прокаленных при 800 °С, в реакции разложения ДХЭ при 600 °С

Содержание металлов в сплаве, вес. %	Длительность индукционного периода, мин	Выход углеродного материала за 2 часа эксперимента, г/г _{кат}
100% Ni	26	18,5
4% Mo+4% W	22	22,6
1% Mo+7% W	3	26,6
7% Mo+1% W	20	31,8

Морфология и структура полученного углеродного материала были изучены при помощи СЭМ (рис. 80а, б). Морфология материала типично представлена преимущественно углеродными волокнами сегментной структуры разной длины. Диаметр волокон находится в диапазоне 300–1000 нм. На снимках отчетливо видны диспергированные частицы сплава, встроенные в структуру углеродных волокон (рис. 80а). На снимках ПЭМ (рис. 80в, г) также хорошо видна сегментная структура волокон, представленная массивом из параллельных “чешуек”, между которыми располагается графитоподобная масса с более рыхлой упаковкой.

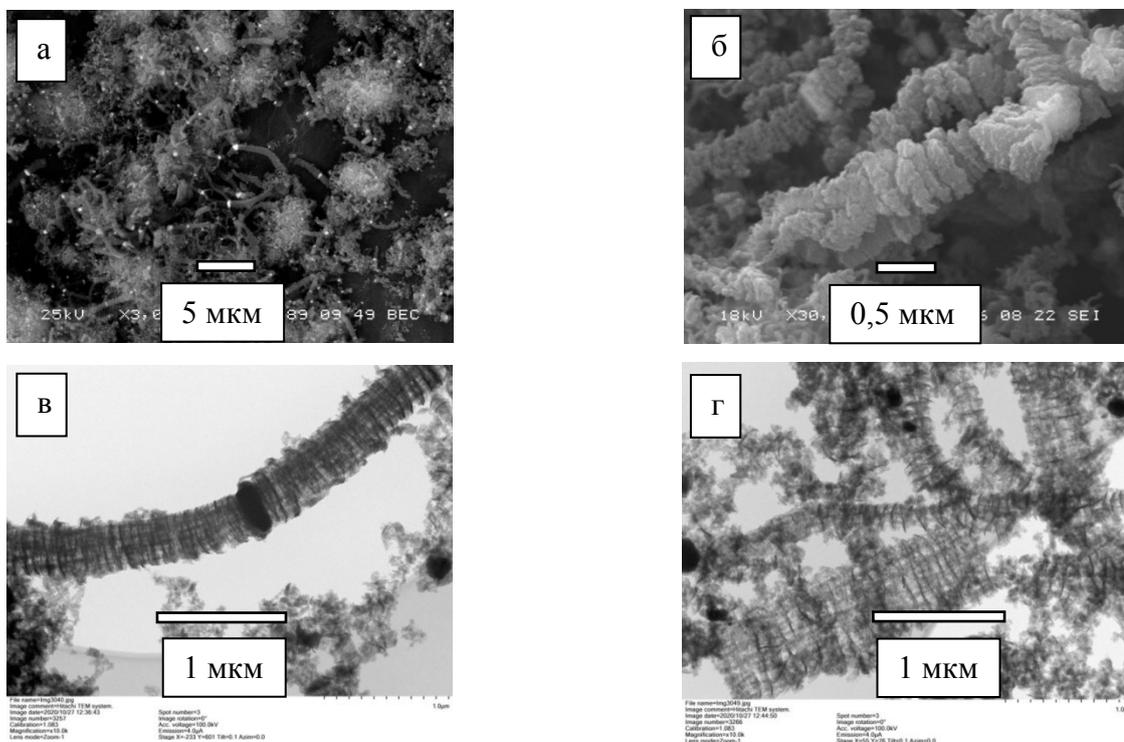


Рисунок 80. Микрофотографии СЭМ (а, б) и ПЭМ (в, г) углеродного волокнистого материала, образующегося при разложении 1,2-дихлорэтана на катализаторе $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$ (4% Mo+4% W).

3.5.3. Исследование превращений катализаторов $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$ при и самодиспергировании в процессе разложения 1,2-дихлорэтана

С целью изучения процесса превращения катализаторов $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$ проведено *ex situ* РФА исследование серии образцов, отобранных из реактора через 6, 18 и 40 мин после начала каталитического эксперимента. В каждом эксперименте загружалась новая порция катализатора, процесс останавливался по истечении заданного времени, после чего реактор охлаждался до комнатной температуры. На дифрактограммах всех образцов (7% Mo+1% W) в области углов $20-60^\circ 2\theta$ наблюдаются интенсивные пики 111 и 200 ГЦК решетки тройного сплава (рис. 81а). Начиная с 6 мин, на дифрактограммах образцов появляется сильно уширенный пик $25,6^\circ 2\theta$ относящийся к графитоподобной фазе. Интенсивность пиков углерода растет с увеличением времени выдержки в реакционной среде. На 18 и 40 минутах появляются рефлексы оксидной фазы (NiO). Значительное уширение рефлекса 331 для тройного сплава (рис. 81б) обусловлено неоднородностью по составу совокупности всех частиц исследуемых сплавов, т.к. суммарный дифракционный профиль представляет собой суперпозицию рефлексов от нескольких твердых растворов, которые незначительно отличаются друг от друга по составу и параметрам решетки. Численные значения параметра кристаллической решетки для изученных образцов представлены в таблице 19. Значения параметров решетки изменяются в пределах погрешности их определения относительно значения для исходного катализатора.

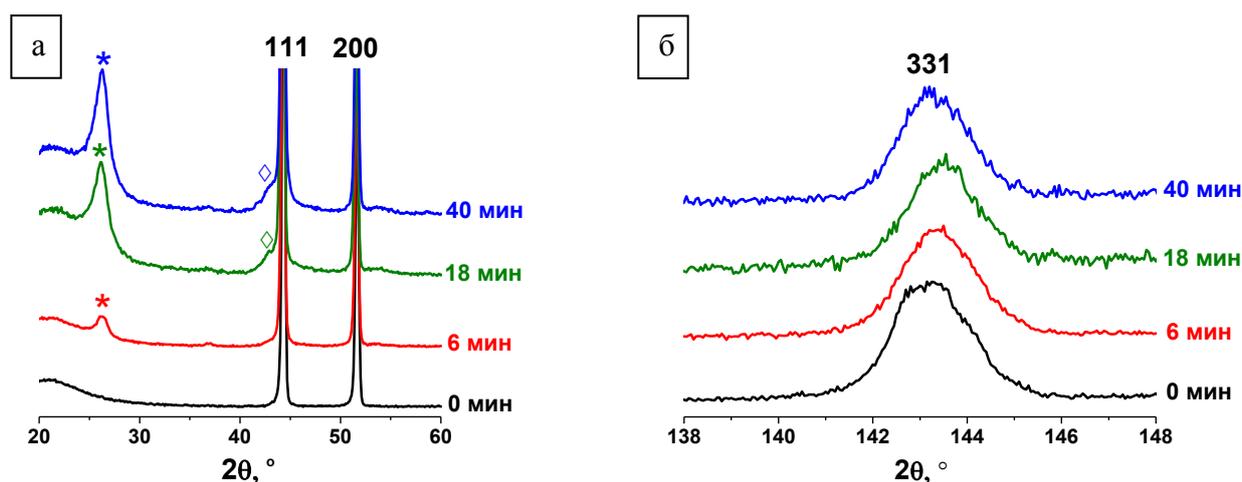


Рисунок 81. Обзорные дифрактограммы исходного и обработанного ДХЭ в течение 6, 18, 40 мин образцов $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$: * – графитоподобная фаза (ICDD PDF № 75-1621); \diamond – оксид никеля (NiO, ICDD PDF № 44-1159) (а) и дифрактограммы рефлекса 331 (б).

Параметры решетки образцов, полученных в ходе эксперимента по исследованию превращения катализаторов $Ni_{1-x}Mo_xW_y$ в результате их самодиспергирования в условиях каталитического разложения 1,2-дихлорэтана

Время выдерживания катализатора в реакционной среде, мин	Параметр кристаллической решетки, Å
0	3,541(2)
6	3,539(2)
18	3,538(2)
40	3,540(2)

На микрофотографиях СЭМ образца $Ni_{1-x}Mo_xW_y$, извлеченного из реактора после 40 мин реакции с ДХЭ, можно наблюдать диспергированные частицы сплава в массиве углеродных волокон (рис. 82а, б). Результаты ЭДС-картирования демонстрируют равномерное распределение атомов никеля, молибдена, вольфрама и углерода на исследуемом участке (рис. 82в-д).

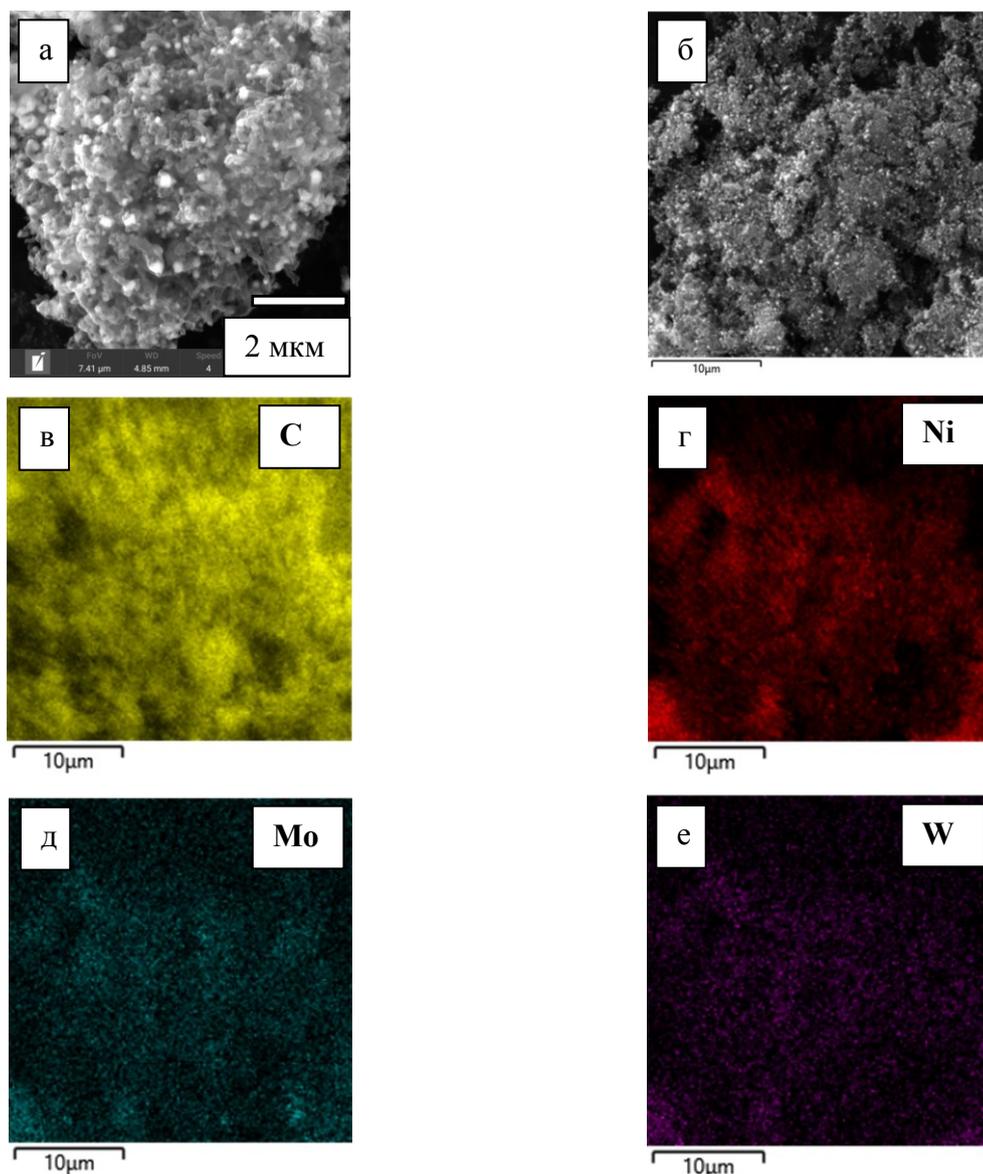


Рисунок 82. СЭМ-изображение (а, б) и ЭДС-картирование (в–е) образца $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$, обработанного ДХЭ в течение 40 мин.

Заключение к разделу 3.5. Методом восстановительного термолиза многокомпонентных предшественников при 800 °С получена серия высокодисперсных тройных сплавов $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$. Разработанный подход позволяет получать твердые растворы заданного состава суммарной концентрацией металлов-добавок до 8 вес.%. Тройные сплавы проявляют удовлетворительную активность в реакции разложения ДХЭ. Выход углеродного продукта для сплава с содержанием металлов-добавок 1 вес.% W+7 вес.% Mo составил 31,8 г/Г_{кат} за 2 часа реакции разложения ДХЭ. Исследование тройных сплавов на настоящий момент продолжается вне задач диссертационной работы. Сравнение каталитической активности наиболее активных сплавов из всех систем, описанных в текущей главе настоящей диссертационной работы, с

чистым никелем и сплавами на основе никеля, не входящих в работу (Ni–Cu, Ni–Co, Ni–Cr) представлено в виде диаграммы на рис. П2 в Приложении.

Заключение

В рамках настоящего диссертационного исследования разработаны методики синтеза высокодисперсных порошков двойных $Ni_{1-x}M_x$ ($M = Pd, Pt, Mo, W$) и тройных $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$ сплавов. Главными достоинствами разработанных методик является их относительная простота и возможность надежно контролировать соотношение компонентов в сплавах. Полученные в настоящей работе результаты подтверждают высокую перспективу применения исследованных систем в качестве эффективных катализаторов утилизации хлорорганических отходов химического производства.

Испытания каталитической активности дисперсных двойных $Ni_{1-x}M_x$ ($M = Pd, Pt, Mo, W$) и тройных $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$ сплавов в реакции разложения углеводородов подтверждают наличие синергетического эффекта при добавлении небольшого количества металла-добавки к никелю. Полученный в ходе разложения ДХЭ углеродный материал обладает развитой поверхностью, что позволяет применять его в качестве носителя для катализа, легирующего допанта. Кроме того, наличие диспергированных активных частиц сплава, внедренные в структуру углеродного материала, позволяют рассматривать полученный материал как полноценный, самостоятельный катализатор.

В качестве продолжения исследований по теме настоящей работы планируется разработка низкотемпературной (400–600 °С) методики получения сплавов $Ni_{1-x}W_x$ и $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$ и испытание их в каталитической реакции ДХЭ. Поставлена задача добиться устойчивого воспроизведения результатов каталитического эксперимента для наиболее активных и перспективных сплавов. Также планируется испытание изученных в настоящей работе систем в каталитических процессах, максимально приближенных к производственным (разложение смеси хлорорганических отходов). Результаты работы опубликованы в виде 6 статей [244–249] в международных журналах, индексируемых Web of Science.

Основные результаты и выводы

1. Разработаны методики получения высокодисперсных сплавов на основе никеля – $Ni_{1-x}M_x$, где $M = Pd, Pt, Mo, W$ и $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$. Методики основаны на термолизе в восстановительной атмосфере микрогетерогенных предшественников – смесей соединений металлов, получаемых быстрым осаждением из совместных растворов. Установлено, что высокая степень перемешивания индивидуальных компонентов в предшественнике обеспечивает возможность получения фазово-гомогенных сплавов при температурах намного ниже температур плавления компонентов сплава.

2. С использованием разработанных методик синтезированы серии образцов сплавов: $Ni_{1-x}M_x$ ($M = Pd, Pt$) с содержанием платинового металла 1–10 вес.%; $Ni_{1-x}Mo_x$ с содержанием молибдена 1–25 вес.%; $Ni_{1-x}W_x$ с содержанием вольфрама 0,5–11 вес.%; $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$ с суммарным содержанием $Mo+W \sim 8$ вес.%. Установлено, что синтезированные сплавы являются твердыми растворами замещения на основе кристаллической ГЦК решетки никеля и морфологически представляют собой пористые структуры, построенные из зерен, связанных между собой перемычками неправильной цилиндрической формы. Выявлено, что размерные параметры микроструктуры дисперсного сплава задаются температурой синтеза, а также определяются природой и содержанием металла-добавки.

3. Определены температурные режимы восстановления предшественников, обеспечивающие получение сплавов с заданной дисперсностью: диаметр зерен составляет 200 нм при $T = 400$ °С и 1–2 мкм при $T = 800$ °С. В системе Ni–Mo получены также сплавы $Ni_{1-x}Mo_x$ (10, 17, 19, 25 вес.% Mo), состав которых, согласно диаграмме состояния, относится к области несмешиваемости никеля и молибдена.

4. Установлено, что во всех изученных биметаллических системах каталитическая активность сплавов в реакции разложения 1,2-дихлорэтана характеризуется выраженным максимумом при определенном содержании металла-добавки: 5 вес.% Pd ($Ni_{1-x}Pd_x$), 4 вес.% Pt ($Ni_{1-x}Pt_x$), 8 вес.% Mo ($Ni_{1-x}Mo_x$), 1 вес.% W ($Ni_{1-x}W_x$), а наилучшими каталитическими свойствами обладает сплав, содержащий 8 вес.% Mo, который проявляет рекордную активность – выход углеродного материала за 2 ч составляет 45,0 г/г_{кат.}. Образующийся углеродный материал характеризуется высоко развитой поверхностью (300–400 м²/г).

5. Впервые показано, что процесс самодиспергирования сплавов $Ni_{1-x}Pd_x$ и $Ni_{1-x}Pt_x$ при протекании начальных стадий реакции разложения 1,2-дихлорэтана сопровождается образованием фаз внедрения – нестехиометрических карбидов $Ni_{1-x}Pd_xC_\delta$ и $Ni_{1-x}Pt_xC_\delta$. Полученный результат подтверждает предложенный ранее механизм углеродной эрозии

сплавов в ходе индукционного периода реакции. Для сплава $\text{Ni}_{1-x}\text{Mo}_x$ показано, что его самодиспергирование протекает с распадом твердых растворов в результате пересыщения по молибдену, возникающему при растворении углерода в сплаве.

Список литературы

1. Бауман, Ю. И., Мишаков, И. В., Ведягин, А. А., Дмитриев, С. В., Мельгунов, М. С., Буянов, Р. А. Переработка компонентов хлорорганических отходов на массивных металлических катализаторах. // Катализ в промышленности. – 2012. – № 2. – С. 18–24.
2. Бауман, Ю. И., Лысакова, А. С., Руднев, А. В., Мишаков, И. В., Шубин, Ю. В., Ведягин, А. А., Буянов, Р. А. Синтез наноструктурированных углеродных волокон из хлоруглеводородов на массивных сплавах Ni-Cr. // Российские нанотехнологии. – 2014. – Т. 9. – № 7–8. – С. 31–35.
3. Бауман, Ю. И., Мишаков, И. В., Буянов, Р. А., Ведягин, А. А., Володин, А. М. Каталитические свойства массивных металлов подгруппы железа в процессе разложения дихлорэтана с получением углеродных продуктов. // Кинетика и катализ. – 2011. – Т. 52. – № 4. – С. 1–8.
4. Чесноков В.В., Буянов, Р. А. Образование углеродных нитей при каталитическом разложении углеводородов на металлах подгруппы железа и их сплавах. // Успехи химии. – 2000. – Т. 69. – № 7. – С. 675–692.
5. Демина, Т.Я., Шаяхметова, Л. Р. К проблеме утилизации отходов химических технологий на примере производства хлорорганических соединений. // Оренбургский государственный университет. – 2005. – С. 10–13.
6. Mishakov, I., Bauman, Yu., Vedyagin, A., Rudnev, A., Suprun, E., Buyanov, R. Self-organizing catalytic system for conversion of chlorinated hydrocarbons into carbon nanofibers / I. Mishakov, Yu. Bauman, A. Vedyagin, A. Rudnev, E. Suprun, R. B. // 7th International Conference on Environmental Catalysis, 2–6 September 2012. – Lyon, France, 2012. – P. 1–2.
7. Воронков, М.Г., Татарова, Л.А., Трофимова, К.С., Верховзина, Е.И., Халиуллин, А. К. Переработка промышленных хлор- и серосодержащих отходов. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001. – № 9. – С. 393–403.
8. Конорев, О.А. Занавескин, Л.Н. Сурис, А.Л. Ускач, Я. Л. Переработка отходов хлорорганических производств методом каталитического окисления. // Экология и промышленность России. – 2003. – № 1. – С. 8–11.
9. Кузнецов, И.Е., Ганз, С.Н., Шлифер, В.А., Лейкин, Л.И. Поглощение окислов азота лигнином. // Химическая технология. – 1968. – № 10. – С.95–100.
10. Kalnes, T. N., James, R. B. Hydrogenation and recycle of organic waste streams. // Environ. Prog. – 1988. – Vol. 7. – N. 3. – P. 185–191.

11. Трофимова, К.С., Дроиов, В.Г., Шаглаева, Н.С., Султангареев, Р.Г. Новый подход к переработке хлорсодержащих отходов: синтез 2,3-дихлорпропена из 1,2,3-трихлорпропана. // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81. – № 4. – С. 693–695.
12. Гоготов, А.Ф., Чайка, А.А., Панасенкова, Е.Ю., Станкевич, В.К. Целенаправленная утилизация хлорорганических отходов химических производств. 1. Аминирование. // Вестник ИрГТУ. – 2013. – Т. 4. – № 75. – С. 123–126.
13. Чайка, А.А., Гоготов, А.Ф., Панасенкова, Е.Ю., Станкевич, В.К. Целенаправленная утилизация хлорорганических отходов химических производств. 2. Реакция конденсации с лигнином. // Вестник ИрГТУ. – 2013. – Т. 6. – № 77. – С. 157–159.
14. Кузнецов, Н.П., Тененев, В.А., Хайбулин, Р.Г. Технические решения по предотвращению образования диоксинов при термической утилизации промышленных отходов. // Экология промышленного производства. – 2014. – Т. 86. – № 2. – С. 7–12.
15. Пат. RU2159734C1, Российская Федерация, МПК C01B7/01 A62D3/00. Способ переработки жидких хлорсодержащих отходов производства винилхлорида. / Гликин, М.А., Круглов, В.К., Кутакова, Д.А., Мубараков, Р.Г. и др. Опубл. 27.11.00.– 2 с.
16. Chary, K.V.R., Rao, P.V.R, Vishwanathan, V. Synthesis and High Performance of Ceria Supported Nickel Catalysts for Hydrodechlorination Reaction. // Catal. Commun. – 2006. – N. 7. – P. 974–978.
17. Srebowata, A., Juszczak, W., Kaszkur, Z. et al. Hydrodechlorination of 1,2-Dichloroethane and Dichlorodifluoromethane over Ni/C Catalysts: The Effect of Catalyst Carbiding. // Appl. Catal., A Gen. – 2007. – N. 319. – P. 181–192.
18. Morato, A., Alonso, C. et al. Conversion under Hydrogen of Dichlorodifluoromethane and Chlorodifluoromethane over Nickel Catalysts. // Appl. Catal. B Enviromental. – 1999. – N. 23. – P. 175–185.
19. Карташов, Л.М., Трегер, Ю.А., Флид, М. Р. и др. Процесс исчерпывающего каталитического гидродехлорирования. // Катализ в промышленности. – 2009. – N. 3. – P. 23–29.
20. Локтева, Е.С., Качевский, С.А., Туракулова, А. О. и др. Гидродехлорирование хлорбензола в паровой фазе в присутствии нанокompозитов металл–углерод на основе никеля, палладия и железа. // Журн. физ. химии. – 2009. – V. 83. – N. 8. – P. 1463–1470.
21. Пат. RU2093228C1, Российская Федерация, МПК A62D3/00. Способ обезвреживания хлорсодержащих углеводородов / Чесноков, В.В., Буянов, Р.А., Пахомов, Н. А. Опубл. 20.10.1997. – 7 с.
22. Мишаков, И.В., Буянов, Р.А., Зайковский, В.И., Стрельцов, И.А., Ведягин, А. А. Каталитическое получение углеродных наноразмерных структур перистой морфологии по механизму карбидного цикла. // Кинетика и катализ. – 2008. – Т. 49. – № 6. – С. 916–921.

23. Мишаков, И.В., Чесноков, В.В., Буянов, Р.А., Пахомов, Н. А. Закономерности разложения хлорсодержащих углеводородов на металлах подгруппы железа. // Кинетика и катализ. – 2001. – Т. 42. – № 4. – С. 598–603.
24. Мишаков, И.В., Буянов, Р.А., Чесноков, В. В. Способ утилизации хлоруглеводородов на никель- и кобальтсодержащих катализаторах. // Катализ в промышленности. – 2002. – №. 4. – С. 33–39.
25. Chand, S. Carbon fibers for composites (Review). // J. Mater. Sci. – 2000. – V. 35. – P. 1303–1313.
26. Wangxi, Z., Jie, L., Gang, W. Evolution of structure and properties of PAN precursors during their conversion to carbon fibers. // Carbon N. Y. – 2003. – V. 41. – N. 14. – P. 2805–2812.
27. Rinaldi, A., Abdullah, N., Ali, M., Furche, A., Hamid, S. B. A., Su, D. S., Schlögl, R. Controlling the yield and structure of carbon nanofibers grown on a nickel/activated carbon catalyst. // Carbon N. Y. – 2009. – V. 47. – N. 13. – P. 3023–3033.
28. Park, C., Engel, E. S., Crowe, A., Gilbert, T. R., Rodriguez, N. M. Use of Carbon Nanofibers in the Removal of Organic Solvents from Water. // Langmuir. – 2000. – V. 16. – N. 21. – P. 8050–8056.
29. Rao, C. N. R., Cheetham, A. K. Science and technology of nanomaterials: current status and future prospects. // J. Mater. Chem. – 2001. – V. 11. – N. 12. – P. 2887–2894.
30. Rzepka, M., Bauer, E., Reichenauer, G., Schliermann, T., Bernhardt, B., Bohmhammel, K., Henneberg, E., Knoll, U., Maneck, H.-E., Braue, W. Hydrogen Storage Capacity of Catalytically Grown Carbon Nanofibers. // J. Phys. Chem. B. – 2005. – V. 109. – N. 31. – P. 14979–14989.
31. Fan, Y.-Y., Liao, B., Liu, M., Wei, Y.-L., Lu, M.-Q., Cheng, H.-M. Hydrogen uptake in vapor-grown carbon nanofibers. // Carbon N. Y. – 1999. – V. 37. – N. 10. – P. 1649–1652.
32. Шадрин, Н.В., Нартахова, С. И. Модификация резины В-14 углеродными волокнами. // Научный журнал КубГАУ. – 2016. – Т. 115. – № 01. – С. 1–10.
33. Шадрин, Н. В., Нартахова, С. И. Влияние модифицированного углеродного волокна на свойства бутадиен-нитрильной резины. // Перспективные материалы. – 2016. – Т. 4. – С. 53–59.
34. Дрянин, Р.А., Суздальцев, О.В., Ананьев, С.В., Калашников, В. И. Влияние углеродных волокон на прочность порошкового бетона с микрокремнеземом. // Технические науки. – 2014. – Т. 5–6. – № 27–28. – С. 39–42.
35. Гербер, Д.В. Исследование влияния наномодифицированных волокон на свойства композиционных материалов с цементной матрицей. // Успехи в химии и химической технологии. – 2011. – Т. 25. – №. 6 (122). – С. 22–25.

36. Pelsoci, T. M. *Composites Manufacturing Technologies: Applications in Automotive, Petroleum, and Civil Infrastructure Industries.* // NIST GCR 04-863. National Institute of Standards and Technology. – 2004. – P. 74.
37. Тимошков, П. Н., Хрульков, А. В., Язвенко, Л. Н. Композиционные материалы в автомобильной промышленности (обзор). // Труды ВИАМ - Электронный научный журнал. – 2017. – №. 6. – С. 7–7.
38. Kim, J. M., Choi, W. B., Lee, N. S., Jung, J. E. Field emission from carbon nanotubes for displays. // *Diam. Relat. Mater.* – 2000. – V. 9. – N. 3–6. – P. 1184–1189.
39. Saito, Y., Hamaguchi, K., Uemura, S., Uchida, K., Tasaka, Y., Ikazaki, F., Yumura, M., Kasuya, Nishina, Y. Field emission from multi-walled carbon nanotubes and its application to electron tubes. // *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* – 1998. – V. 67. – N. 1. – P. 95–100.
40. Endo, M., Kim, Y., Hayashi, T., Nishimura, K., Matusita, T., Miyashita, K., Dresselhaus, M. Vapor-grown carbon fibers (VGCFs). // *Carbon N. Y.* – 2001. – V. 39. – N. 9. – P. 1287–1297.
41. Subramanian, V., Zhu, H., Wei, B. High rate reversibility anode materials of lithium batteries from vapor-grown carbon nanofibers. // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110. – N. 14. – P. 7178–83.
42. Bezemer, G. L., Bitter, J. H., Kuipers, H. P. C. E., Oosterbeek, H., Holewijn, J. E., Xu, X., Kapteijn, F., van Dillen, A. J., de Jong, K. P. Cobalt Particle Size Effects in the Fischer–Tropsch Reaction Studied with Carbon Nanofiber Supported Catalysts. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128. – N. 12. – P. 3956–3964.
43. Takasaki, M., Motoyama, Y., Higashi, K., Yoon, S.-H., Mochida, I., Nagashima, H. Chemoselective Hydrogenation of Nitroarenes with Carbon Nanofiber-Supported Platinum and Palladium Nanoparticles. // *Org. Lett.* – 2008. – V. 10. – N. 8. – P. 1601–1604.
44. Maiyalagan, T., Scott, K. Performance of carbon nanofiber supported Pd–Ni catalysts for electro-oxidation of ethanol in alkaline medium. // *J. Power Sources.* – 2010. – V. 195. – N. 16. – P. 5246–5251.
45. Zhu, J., Zhou, J., Zhao, T., Zhou, X., Chen, D., Yuan, W. Carbon nanofiber-supported palladium nanoparticles as potential recyclable catalysts for the Heck reaction. // *Appl. Catal. A Gen.* – 2009. – V. 352. – N. 1–2. – P. 243–250.
46. Pham-Huu, C., Keller, N., Ehret, G., Charbonniere, L. J., Ziessel, R., Ledoux, M. J. Carbon nanofiber supported palladium catalyst for liquid-phase reactions. // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 2001. – V. 170. – N. 1–2. – P. 155–163.
47. Nieto-Marquez, A., Valverde, J.L., Keane, M. A. Catalytic growth of structured carbon from chloro-hydrocarbons. // *Appl. Catal. A Gen.* – 2007. – V. 332. – P. 237–246.

48. Буянов, Р. А., Мишаков, И. В., Ведягин, А. А. Углеродная Эрозия Изделий На Основе Металлов Подгруппы Железа И Их Сплавов. // Доклады Академии Наук. – 2013. – Т. 448. – № 3. – С. 314–317.
49. Буянов, Р.А., Чесноков, В. В. О механизме образования углеродных нанонитей при каталитическом разложении углеводородов на металлах подгруппы железа. // Катализ в промышленности. – 2006. – Т. 2. – С. 3–15.
50. Wang, X., Feng, Y., Unalan, H.E., Zhong, G., Li, P., Yu, H., Akinwande, A.I. The mechanism of the sudden termination of carbon nanotube supergrowth. // Carbon N. Y. – 2011. – V. 49. – P. 214–221.
51. Usoltseva, A., Kuznetsov, V., Rudina, N., Moroz, E., Haluska, M., Roth, S. Influence of catalysts' activation on their activity and selectivity in carbon nanotubes synthesis. // Phys. stat. sol. – 2007. – V. 244. – N. 11. – P. 3920–3924.
52. Audier, M., Coulon, M., Bonnetain, L. Disproportionation of CO on iron-cobalt alloys-I. Thermodynamic study. // Carbon N. Y. – 1983. – V. 21. – N. 2. – P. 93–97.
53. Эллерт, О.Г., Цодиков, М.В., Николаев, С.А., Новоторцев, В. М. Биметаллические наносплавы в гетерогенном катализе промышленно важных реакций: синергизм и структурная организация активных компонентов. // Успехи химии. – 2014. – Т. 83. – № 8. – P. 718–732.
54. Toshima, N., Yonezawa, T. Bimetallic nanoparticles—novel materials for chemical and physical applications. // New J. Chem. – 1998. – V. 22. – N. 11. – P. 1179–1201.
55. Ponc, V. Alloy catalysts: The concepts. // Appl. Catal. A Gen. – 2001. – V. 222. – N. 1–2. – P. 31–45.
56. Huynh, K. H., Pham, X. H., Kim, J., Lee, S. H., Chang, H., Rho, W. Y., Jun, B. H. Synthesis, properties, and biological applications of metallic alloy nanoparticles. // Int. J. Mol. Sci. – 2020. – V. 21. – N. 14. – P. 1–29.
57. Basavegowda, N., Mishra, K., Lee, Y. R. Trimetallic FeAgPt alloy as a nanocatalyst for the reduction of 4-nitroaniline and decolorization of rhodamine B: A comparative study. // J. Alloys Compd. – 2017. – V. 701. – P. 456–464.
58. Bhunia, K., Khilari, S., Pradhan, D. Trimetallic PtAuNi alloy nanoparticles as an efficient electrocatalyst for the methanol electrooxidation reaction. // Dalt. Trans. – 2017. – V. 46. – N. 44. – P. 15558–15566.
59. Gholivand, M.-B., Jalalvand, A. R., Goicoechea, H. C., Paimard, G., Skov, T. Surface exploration of a room-temperature ionic liquid-chitin composite film decorated with electrochemically deposited PdFeNi trimetallic alloy nanoparticles by pattern recognition: An elegant approach to developing a novel biotin biosensor. // Talanta. – 2015. – V. 131. – P. 249–258.

60. Birdi, K. S. Handbook of Surface and Colloid Chemistry/ edited by K. S. Birdi – N.Y.: CRC Press, 2003. –756 p.
61. Сумм, Б. Д. Основы коллоидной химии: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / Под ред. Б. Д. Сумма – М.: Изд. центр “Академия,” 2006. – 240 с.
62. Jibowu, T. A Review on Nanoporous Metals. // Front. Nanosci. Nanotechnol. – 2016. – V. 2. – N. 4. – P. 165–168.
63. Гропянов, А. В., Ситов, Н. Н., Жукова, М. Н. Порошковые материалы: учебное пособие. – М.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2017. – 74 с.
64. Солнцев, Ю. П., Пряхин, Е. И. Материаловедение: учебник для вузов. – Химиздат, 2020. – 640 с.
65. Pervikov, A. V., Lozhkomoev, A. S., Bakina, O. V., Lerner, M. I. Formation of Structural-Phase States in Ag–Cu Bimetallic Nanoparticles Produced By Electrical Explosion of Wires. // Russ. Phys. J. – 2021. – V. 63. – N. 9. – P. 1557–1561.
66. Shi, H., Wu, J., Li, X., Murphy, A. B., Li, X., Li, C., and Li, P. Understanding the nanoparticle formation during electrical wire explosion using a modified moment model. // Plasma Sources Sci. Technol. – 2019. – V. 28. – N. 8. – P. 085010.
67. Svarovskaya, N. V., Bakina, O. V., Pervikov, A. V., Rubtsov, K. V., Lerner, M. I. Electrical Explosion of Wires for Manufacturing Bimetallic Antibacterial Ti–Ag and Fe–Ag Nanoparticles. // Russ. Phys. J. – 2020. – V. 62. – N. 9. – P. 1580–1586.
68. Pervikov, A. V., Dvilis, E. S., Khrustalev, A. P., Bakina, O. V., Paygin, V. D., Lozhkomoev, A. S., Chumaevsky, A. V., Khasanov, O. L., Lerner, M. I. Synthesis of Ta–6Cu Bimetallic Nanoparticles and the Bulk Composite with Antimicrobial Activity. // Inorg. Mater. Appl. Res. – 2021. – V. 12. – N. 3. – P. 755–761.
69. Pervikov, A. V., Lerner, M. I., Bakina, O. V., Lozhkomoev, A. S., Glazkova, E. A. Synthesis of Bimetal Fe–Pb Janus Nanoparticles via the Electric Explosion of Iron and Lead Conductors. // Inorg. Mater. Appl. Res. – 2019. – V. 10. – N. 3. – P. 699–705.
70. Kim, W., Park, J.-S., Suh, C.-Y., Chang, H., Lee, J.-C. Fabrication of alloy nanopowders by the electrical explosion of electrodeposited wires. // Mater. Lett. – 2007. – V. 61. – N. 21. – P. 4259–4261.
71. Wang, Q., Yang, H., Shi, J., Zou, G. Preparation and characterization of nanocrystalline powders of Cu–Zn alloy by wire electrical explosion method. // Mater. Sci. Eng. A. – 2001. – V. 307. – N. 1–2. – P. 190–194.
72. Lee, J.-G., Li, P., Choi, C.-J., Dong, X.-L. Synthesis of Mn–Al alloy nanoparticles by plasma arc discharge. // Thin Solid Films. – 2010. – V. 519. – N. 1. – P. 81–85.

73. Mao, A., Xiang, H., Ran, X., Li, Y., Jin, X., Yu, H., Gu, X. Plasma arc discharge synthesis of multicomponent Co-Cr-Cu-Fe-Ni nanoparticles. // *J. Alloys Compd.* – 2019. – V. 775. – P. 1177–1183.
74. Filatov, E. Y., Novopashin, S. A., Korenev, S. V. Co-Pt and Fe-Pt bimetallic nanoparticles in a carbon matrix are prepared by a plasma arc process. // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2013. – V. 58. – N. 1. – P. 78–83.
75. Karbalaei Akbari, M., Derakhshan, R., Mirzaee, O. A case study in vapor phase synthesis of Mg–Al alloy nanoparticles by plasma arc evaporation technique. // *Chem. Eng. J.* – 2015. – V. 259. – P. 918–926.
76. Баранчиков, А. Е., Иванов, В. К., Третьяков, Ю. Д. Сонохимический Синтез Неорганических Материалов. // *Успехи Химии.* – 2007. – Т. 76. – №. 2. – С. 147–168.
77. Suslick, K. S., Hyeon, T., Fang, M., Cichowlas, A. A. Sonochemical synthesis of nanostructured catalysts. // *Mater. Sci. Eng. A.* – 1995. – V. 204. – N. 1–2. – P. 186–192.
78. Shafi, K. V. P. M., Gedanken, A., Prozorov, R. Sonochemical preparation and characterization of nanosized amorphous Co–Ni alloy powders. // *J. Mater. Chem.* – 1998. – V. 8. – N. 3. – P. 769–773.
79. Shafi, K. V. P. M., Gedanken, A., Goldfarb, R. B., Felner, I. Sonochemical preparation of nanosized amorphous Fe-Ni alloys. // *J. Appl. Phys.* – 1997. – V. 81. – N. 10. – P. 6901–6905.
80. Matin, M. A., Jang, J.-H., and Kwon, Y.-U. One-pot sonication-assisted polyol synthesis of trimetallic core–shell (Pd,Co)@Pt nanoparticles for enhanced electrocatalysis. // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2014. – V. 39. – N. 8. – P. 3710–3718.
81. Fujimoto, T., Terauchi, S., Umehara, H., Kojima, I., and Henderson, W. Sonochemical Preparation of Single-Dispersion Metal Nanoparticles from Metal Salts. // *Chem. Mater.* – 2001. – V. 13. – N. 3. – P. 1057–1060.
82. Singh, G., Kapoor, I. P. S., Dubey, S. Bimetallic nanoalloys: Preparation, characterization and their catalytic activity. // *J. Alloys Compd.* – 2009. – V. 480. – N. 2. – P. 270–274.
83. Srivastava, P., Dubey, R., P S Kapoo, I., Singh, G. Synthesis, characterization and catalytic effect of bimetallic nanocrystals on the thermal decomposition of ammonium perchlorate. // *Indian J. Chem.* – 2010. – V. 49A. – P. 1339–1344.
84. Xu, Y., Yuan, Y., Ma, A., Wu, X., Liu, Y., Zhang, B. Composition-Tunable Pt-Co Alloy Nanoparticle Networks: Facile Room-Temperature Synthesis and Supportless Electrocatalytic Applications. // *ChemPhysChem.* – 2012. – V. 13. – N. 10. – P. 2601–2609.
85. Zhang, J.-M., Wang, R.-X., Nong, R.-J., Li, Y., Zhang, X.-J., Zhang, P.-Y., Fan, Y.-J. Hydrogen co-reduction synthesis of PdPtNi alloy nanoparticles on carbon nanotubes as enhanced

catalyst for formic acid electrooxidation. // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2017. – V. 42. – N. 10. – P. 7226–7234.

86. Singh, S., Srivastava, P., Singh, G. Synthesis, characterization of Co–Ni–Cu trimetallic alloy nanocrystals and their catalytic properties, Part – 91. // *J. Alloys Compd.* – 2013. – V. 562. – P. 150–155.

87. Liu, X., Fu, G., Chen, Y., Tang, Y., She, P., Lu, T. Pt-Pd-Co Trimetallic Alloy Network Nanostructures with Superior Electrocatalytic Activity towards the Oxygen Reduction Reaction. // *Chem. - A Eur. J.* – 2014. – V. 20. – N. 2. – P. 585–590.

88. Wang, Z.-L., Ping, Y., Yan, J.-M., Wang, H.-L., Jiang, Q. Hydrogen generation from formic acid decomposition at room temperature using a NiAuPd alloy nanocatalyst. // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2014. – V. 39. – N. 10. – P. 4850–4856.

89. Liu, Y., Shen, X. Preparation and characterization of NiFe bimetallic micro-particles and its composite with silica shell. // *J. Saudi Chem. Soc.* – 2019. – V. 23. – N. 8. – P. 1032–1040.

90. Mohamed Saeed, G. H., Radiman, S., Gasaymeh, S. S., Lim, H. N., Huang, N. M. Mild Hydrothermal Synthesis of Ni–Cu Nanoparticles. // *J. Nanomater.* – 2010. – V. 2010. – P. 1–5.

91. Perry, R. H., Green, D. W. *Perry's chemical engineers' handbook* / McGraw-Hill Professional; 7th edition, 1997. – 2640 p.

92. Некрасов, Б. В. *Основы общей химии – Том 2* / М.: Химия, 1973 – 340 с.

93. Yang, T.-K., Lee, D.-S., Haas, J. Raney Nickel. // *Encycl. Reagents Org. Synth.* – 2005. – P. 1–8.

94. Xu, C., Wang, L., Mu, X., Ding, Y. Nanoporous PtRu alloys for electrocatalysis. // *Langmuir*. – 2010. – V. 26. – N. 10. – P. 7437–7443.

95. Qi, Z., Geng, H., Wang, X., Zhao, C., Ji, H., Zhang, C., Xu, J., Zhang, Z. Novel nanocrystalline PdNi alloy catalyst for methanol and ethanol electro-oxidation in alkaline media. // *J. Power Sources*. – 2011. – V. 196. – N. 14. – P. 5823–5828.

96. Shui, J. L., Chen, C., Li, J. C. M. Evolution of nanoporous Pt-Fe alloy nanowires by dealloying and their catalytic property for oxygen reduction reaction. // *Adv. Funct. Mater.* – 2011. – V. 21. – N. 17. – P. 3357–3362.

97. Liu, L., Scholz, R., Pippel, E., Gosele, U. Microstructure, electrocatalytic and sensing properties of nanoporous Pt₄₆Ni₅₄ alloy nanowires fabricated by mild dealloying. // *J. Mater. Chem.* – 2010. – V. 20. – N. 27. – P. 5621–5627.

98. Wang, D., Zhao, P., Li, Y. General preparation for Pt-based alloy nanoporous nanoparticles as potential nanocatalysts. // *Sci. Rep.* – 2011. – V. 1. – N. 1. – P. 37.

99. Du, C., Chen, M., Wang, W., Yin, G. Nanoporous pdni alloy nanowires as highly active catalysts for the electro-oxidation of formic acid. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2011. – V. 3. – N. 2. – P. 105–109.
100. Liu, L., Pippel, E., Scholz, R., Gösele, U. Nanoporous Pt-Co alloy nanowires: Fabrication, characterization, and electrocatalytic properties. // *Nano Lett.* – 2009. – V. 9. – N. 12. – P. 4352–4358.
101. Snyder, J., Asanithi, P., Dalton, A. B., Erlebacher, J. Stabilized nanoporous metals by dealloying ternary alloy precursors. // *Adv. Mater.* – 2008. – V. 20. – N. 24. – P. 4883–4886.
102. Erlebacher, J., Raul, O. Engineering Catalytic Nanoporous Metals for Reactions Important to the Hydrogen Economy. // *Rev. Lit. Arts Am.* – 2010. – P. 1–4.
103. Chen, L. Y., Chen, N., Hou, Y., Wang, Z. C., Lv, S. H., Fujita, T., Jiang, J. H., Hirata, A., Chen, M. W. Geometrically Controlled Nanoporous PdAu Bimetallic Catalysts with Tunable Pd/Au Ratio for Direct Ethanol Fuel Cells. // *ACS Catal.* – 2013. – V. 3. – N. 6. – P. 1220–1230.
104. Ou, S., Ma, D., Li, Y., Yubuta, K., Tan, Z., Wang, Y., Zhang, W. Fabrication and electrocatalytic properties of ferromagnetic nanoporous PtFe by dealloying an amorphous Fe 60 Pt 10 B 30 alloy. // *J. Alloys Compd.* – 2017. – V. 706. – P. 215–219.
105. Zeng, L., You, C., Cai, X., Wang, C., Zhang, X., Liang, T. Preparation of nanoporous CoCr alloy by dealloying CrCoNi medium entropy alloys. // *J. Mater. Res. Technol.* – 2020. – V. 9. – N. 3. – P. 6909–6915.
106. Joo, S.-H., Kato, H. Transformation mechanisms and governing orientation relationships through selective dissolution of Ni via liquid metal dealloying from $(\text{FeCo})_x\text{Ni}_{100-x}$ precursors. // *Mater. Des.* – 2020. – V. 185. – P. 108271.
107. Vedyagin, A. A., Plyusnin, P. E., Kenzhin, R. M., Stoyanovskii, V. O., Zadesenets, A. V., Shubin, Y. V. Partial Miscibility of Metals as a Key for Improved Properties. // *Mater. Sci. Forum.* – 2020. – V. 998. – P. 151–156.
108. Кирилович, А. К., Плюснин, П. Е., Пирязев, Д. А., Громилов, С. А., Коренев, С. В. Синтез, кристаллическая структура и термические свойства новой двойной комплексной соли $[\text{PdEn}_2]_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_2 \cdot 2.67\text{H}_2\text{O}$. // *Журнал неорганической химии.* – 2017. – Т. 62. – №. 7. – С. 905–911.
109. Heck, R. M., Farrauto, R. J. Automobile exhaust catalysts. // *Appl. Catal. A Gen.* – 2001. – V. 221. – N. 1–2. – P. 443–457.
110. Zadesenets, A. V., Filatov, E. Y., Yusenkov, K. V., Shubin, Y. V., Korenev, S. V., Baidina, I. A. Double complex salts of Pt and Pd amines with Zn and Ni oxalates – promising precursors of nanosized alloys. // *Inorganica Chim. Acta.* – 2008. – V. 361. – N. 1. – P. 199–207.
111. Zadesenets, A. V., Filatov, E. Y., Plyusnin, P. E., Asanova, T. I., Korolkov, I. V., Baidina, I. A., Shlyakhova, E. V., Asanov, I. P., Korenev, S. V. Complex salts of Pd(II) and Pt(II) with Co(II)

and Ni(II) aqua-cations as single-source precursors for bimetallic nanoalloys and mixed oxides. // *New J. Chem.* – 2018. – V. 42. – N. 11. – P. 8843–8850.

112. Zadesenets, A. V., Venediktov, A. B., Shubin, Y. V., Korenev, S. V. $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_6]$ and $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_6]$ as precursors for intermetallic compounds PtZn and PtCd. // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2007. – V. 52. – N. 4. – P. 500–504.

113. Vedyagin, A. A., Plyusnin, P. E., Rybinskaya, A. A., Shubin, Y. V., Mishakov, I. V., Korenev, S. V. Synthesis and study of Pd-Rh alloy nanoparticles and alumina-supported low-content Pd-Rh catalysts for CO oxidation. // *Mater. Res. Bull.* – 2018. – V. 102. – P. 196–202.

114. Shubin, Y. V., Zadesenets, A. V., Venediktov, A. B., Korenev, S. V. Double complex salts $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{M}'\text{Br}_4]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Ru}$; $\text{M}' = \text{Pt}, \text{Pd}$): Synthesis, x-ray diffraction characterization, and thermal properties. // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2006. – V. 51. – N. 2. – P. 202–209.

115. Shubin, Y. V., Plyusnin, P. E., Korenev, S. V. Determination of the equilibrium miscibility gap in the Pd–Rh alloy system using metal nanopowders obtained by decomposition of coordination compounds. // *J. Alloys Compd.* – 2015. – V. 622. – P. 1055–1060.

116. Vedyagin, A. A., Stoyanovskii, V. O., Plyusnin, P. E., Shubin, Y. V., Slavinskaya, E. M., Mishakov, I. V. Effect of metal ratio in alumina-supported Pd-Rh nanoalloys on its performance in three way catalysis. // *J. Alloys Compd.* – 2018. – V. 749. – P. 155–162.

117. Семушина, Ю. П., Плюснин, П. Е., Шубин, Ю. В., Печенюк, С. И., Иванова, Ю. В. Термическое разложение $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в инертной и восстановительной атмосферах. // *Известия Академии наук.* – 2015. – Т. 8. – С. 1963–1966.

118. Zadesenets, A., Filatov, E., Plyusnin, P., Baidina, I., Dalezky, V., Shubin, Y., Korenev, S., Bogomyakov, A. Bimetallic single-source precursors $[\text{M}(\text{NH}_3)_4][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Pd}, \text{Pt}$) for the one run synthesis of CoPd and CoPt magnetic nanoalloys. // *Polyhedron.* – 2011. – V. 30. – N. 7. – P. 1305–1312.

119. Kostin, G. A., Borodin, A. O., Kuratieva, N. V., Filatov, E. Y., Plyusnin, P. E. Heterometallic complexes $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OHM}(\text{H}_2\text{O})_3]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) as the precursors for thermal preparation of heterometallic systems. // *Inorganica Chim. Acta.* – 2017. – V. 457. – P. 145–149.

120. Asanova, T. I., Asanov, I. P., Kim, M.-G., Gerasimov, E. Y., Zadesenets, A. V., Plyusnin, P. E., Korenev, S. V. On formation mechanism of Pd–Ir bimetallic nanoparticles through thermal decomposition of $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{IrCl}_6]$. // *J. Nanoparticle Res.* – 2013. – V. 15. – N. 10. – P. 1994.

121. Shubin, Y. V., Vedyagin, A. A., Plyusnin, P. E., Kirilovich, A. K., Kenzhin, R. M., Stoyanovskii, V. O., Korenev, S. V. The peculiarities of Au–Pt alloy nanoparticles formation during the decomposition of double complex salts. // *J. Alloys Compd.* – 2018. – V. 740. – P. 935–940.

122. Potemkin, D. I., Maslov, D. K., Loponov, K., Snytnikov, P. V., Shubin, Y. V., Plyusnin, P. E., Svintsitskiy, D. A., Sobyenin, V. A., Lapkin, A. A. Porous Nanocrystalline Silicon Supported

Bimetallic Pd-Au Catalysts: Preparation, Characterization, and Direct Hydrogen Peroxide Synthesis. // *Front. Chem.* – 2018. – V. 6 – P. 85.

123. Shubin, Y., Plyusnin, P., Sharafutdinov, M. In situ synchrotron study of Au–Pd nanoporous alloy formation by single-source precursor thermolysis. // *Nanotechnology.* – 2012. – V. 23. – N. 40. – P. 405302.

124. Simonov, A. N., Plyusnin, P. E., Shubin, Y. V., Kvon, R. I., Korenev, S. V., Parmon, V. N. Hydrogen electrooxidation over palladium–gold alloy: Effect of pretreatment in ethylene on catalytic activity and CO tolerance. // *Electrochim. Acta.* – 2012. – V. 76. – P. 344–353.

125. Shubin, Y., Plyusnin, P., Sharafutdinov, M., Makotchenko, E., Korenev, S. Successful synthesis and thermal stability of immiscible metal Au–Rh, Au–Ir and Au–Ir–Rh nanoalloys. // *Nanotechnology.* – 2017. – V. 28. – N. 20. – P. 205302.

126. Plyusnin, P. E., Makotchenko, E. V., Shubin, Y. V., Baidina, I. A., Korolkov, I. V., Sheludyakova, L. A., Korenev, S. V. Synthesis, crystal structures, and characterization of double complex salts $[\text{Au}(\text{en})_2][\text{Rh}(\text{NO}_2)_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Au}(\text{en})_2][\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$. // *J. Mol. Struct.* – 2015. – V. 1100. – P. 174–179.

127. Макотченко, Е. В., Плюсин, П. Е., Шубин, Ю. В., Байдина, И. А., Корольков, И. В., Шелудякова, Л. А., Корнев, С. В. Двойные комплексные соли $[\text{Au}(\text{en})_2][\text{Ir}(\text{NO}_2)_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 2$), $[\text{Au}(\text{en})_2][\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_x[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_{1-x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$): синтез, строение, термические свойства. // *Журнал неорганической химии.* – 2017. – Т. 62. – № 1. – С. 15–25.

128. Potemkin, D. I., Snytnikov, P. V., Semitut, E. Y., Plyusnin, P. E., Shubin, Y. V., Sobyenin, V. A. Bimetallic Au-Cu/CeO₂ catalyst: Synthesis, structure, and catalytic properties in the CO preferential oxidation. // *Catal. Ind.* – 2014. – V. 6. – N. 1. – P. 36–43.

129. Potemkin, D. I., Semitut, E. Y., Shubin, Y. V., Plyusnin, P. E., Snytnikov, P. V., Makotchenko, E. V., Osadchii, D. Y., Svintsitskiy, D. A., Venyaminov, S. A., Korenev, S. V., Sobyenin, V. A. Silica, alumina and ceria supported Au–Cu nanoparticles prepared via the decomposition of $[\text{Au}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ single-source precursor: Synthesis, characterization and catalytic performance in CO PROX. // *Catal. Today.* – 2014. – V. 235. – P. 103–111.

130. Martynova, S. A., Filatov, E. Y., Korenev, S. V., Kuratieva, N. V., Sheludyakova, L. A., Plusnin, P. E., Shubin, Y. V., Slavinskaya, E. M., Boronin, A. I. Low temperature synthesis of Ru–Cu alloy nanoparticles with the compositions in the miscibility gap. // *J. Solid State Chem.* – 2014. – V. 212. – P. 42–47.

131. Руднев, А. В., Лысакова, А. С., Плюсин, П. Е., Бауман, Ю. И., Шубин, Ю. В., Мишаков, И. В., Ведягин, А. А., Буянов, Р. А. Синтез, структура и каталитическая активность при разложении хлоруглеводородов сплавов никеля с медью или кобальтом. // *Неорганические Материалы.* – 2014. – Т. 50. – № 6. – С. 613–619.

132. Revathy, T. A., Dhanapal, K., Dhanavel, S., Narayanan, V., Stephen, A. Pulsed electrodeposited dendritic Pd-Ni alloy as a magnetically recoverable nanocatalyst for the hydrogenation of 4-nitrophenol. // *J. Alloys Compd.* – 2018. – V. 735. – P. 1703–1711.
133. Mattarozzi, L., Cattarin, S., Comisso, N., Gerbasi, R., Guerriero, P., Musiani, M., Vázquez-Gómez, L. Preparation of compact and porous Pd-Ni alloys and study of their performances for ethanol oxidation in alkali. // *Electrochim. Acta.* – 2019. – V. 307. – P. 503–511.
134. Kumar, K. S., Haridoss, P., Seshadri, S. K. Synthesis and characterization of electrodeposited Ni-Pd alloy electrodes for methanol oxidation. // *Surf. Coatings Technol.* – 2008. – V. 202. – N. 9. – P. 1764–1770.
135. Cheah, K. W., Taylor, M. J., Osatiashtiani, A., Beaumont, S. K., Nowakowski, D. J., Yusup, S., Bridgwater, A. V., Kyriakou, G. Monometallic and bimetallic catalysts based on Pd, Cu and Ni for hydrogen transfer deoxygenation of a prototypical fatty acid to diesel range hydrocarbons. // *Catal. Today.* – 2019. – V. 355. – P. 882–892.
136. Bayat, N., Rezaei, M., Meshkani, F. Hydrogen and carbon nanofibers synthesis by methane decomposition over Ni-Pd/Al₂O₃ catalyst. // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2016. – V. 41. – N. 12. – P. 5494–5503.
137. Ogihara, H., Takenaka, S., Yamanaka, I., Tanabe, E., Genseki, A., Otsuka, K. Formation of highly concentrated hydrogen through methane decomposition over Pd-based alloy catalysts. // *J. Catal.* – 2006. – V. 238. – N. 2. – P. 353–360.
138. Takenaka, S., Shigeta, Y., Tanabe, E., Otsuka, K. Methane decomposition into hydrogen and carbon nanofibers over supported Pd-Ni catalysts. // *J. Catal.* – 2003. – V. 220. – N. 2. – P. 468–477.
139. Nakagawa, Y., Tomishige, K. Total hydrogenation of furan derivatives over silica-supported Ni-Pd alloy catalyst. // *Catal. Commun.* – 2010. – V. 12. – N. 3. – P. 154–156.
140. Gupta, K., Singh, S. K. Room-Temperature Total Hydrogenation of Biomass-Derived Furans and Furan/Acetone Aldol Adducts over a Ni-Pd Alloy Catalyst. // *ACS Sustain. Chem. Eng.* – 2018. – V. 6. – N. 4. – P. 4793–4800.
141. Revathy, T. A., Dhanavel, S., Sivaranjani, T., Narayanan, V., Maiyalagan, T., Stephen, A. Highly active graphene-supported palladium-nickel alloy nanoparticles for catalytic reduction of 4-nitrophenol. // *Appl. Surf. Sci.* – 2018. – V. 449. – P. 764–771.
142. Li, R., Wei, Z., Huang, T., Yu, A. Ultrasonic-assisted synthesis of Pd-Ni alloy catalysts supported on multi-walled carbon nanotubes for formic acid electrooxidation. // *Electrochim. Acta.* – 2011. – V. 56. – N. 19. – P. 6860–6865.

143. Li, X., Wang, X., Liu, M., Liu, H., Chen, Q., Yin, Y., Jin, M. Construction of Pd-M (M = Ni, Ag, Cu) alloy surfaces for catalytic applications. // *Nano Res.* – 2018. – V. 11. – N. 2. – P. 780–790.
144. Yano, H., Kataoka, M., Yamashita, H., Uchida, H., Watanabe, M. Oxygen Reduction Activity of Carbon-Supported Pt-M (M = V, Ni, Cr, Co, and Fe) Alloys Prepared by Nanocapsule Method. // *Langmuir.* – 2007. – V. 23. – N. 11. – P. 6438–6445.
145. Wang, G., Wu, H., Wexler, D., Liu, H., Savadogo, O. Ni@Pt core-shell nanoparticles with enhanced catalytic activity for oxygen reduction reaction. // *J. Alloys Compd.* – 2010. – V. 503. – N. 1. – P. L1–L4.
146. Gyenge, E., Atwan, M., Northwood, D. Electrocatalysis of Borohydride Oxidation on Colloidal Pt and Pt-Alloys (Pt-Ir, Pt-Ni, and Pt-Au) and Application for Direct Borohydride Fuel Cell Anodes. // *J. Electrochem. Soc.* – 2006. – V. 153. – N. 1. – P. A150.
147. García-Diéguez, M., Finocchio, E., Larrubia, M. Á., Alemany, L. J., Busca, G. Characterization of alumina-supported Pt, Ni and PtNi alloy catalysts for the dry reforming of methane. // *J. Catal.* – 2010. – V. 274. – N. 1. – P. 11–20.
148. Park, K.-W., Choi, J.-H., Kwon, B.-K., Lee, S.-A., Sung, Y.-E., Ha, H.-Y., Hong, S.-A., Kim, H., Wieckowski, A. Chemical and Electronic Effects of Ni in Pt/Ni and Pt/Ru/Ni Alloy Nanoparticles in Methanol Electrooxidation. // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – V. 106. – N. 8. – P. 1869–1877.
149. Ghosh, S., Mandal, M., Kundu, S., Nath, S., Pal, T. Bimetallic Pt-Ni nanoparticles can catalyze reduction of aromatic nitro compounds by sodium borohydride in aqueous solution. // *Appl. Catal. A Gen.* – 2004. – V. 268. – N. 1–2. – P. 61–66.
150. McKone, J. R., Sadtler, B. F., Werlang, C. A., Lewis, N. S., Gray, H. B. Ni-Mo Nanopowders for Efficient Electrochemical Hydrogen Evolution. // *ACS Catal.* – 2013. – V. 3. – N. 2. – P. 166–169.
151. Halim, J., Abdel-Karim, R., El-Raghy, S., Nabil, M., Waheed, A. Electrodeposition and Characterization of Nanocrystalline Ni-Mo Catalysts for Hydrogen Production. // *J. Nanomater.* – 2012. – V. 2012. – P. 1–9.
152. Bau, J. A., Kozlov, S. M., Azofra, L. M., Ould-Chikh, S., Emwas, A.-H., Idriss, H., Cavallo, L., Takanabe, K. Role of Oxidized Mo Species on the Active Surface of Ni-Mo Electrocatalysts for Hydrogen Evolution under Alkaline Conditions. // *ACS Catal.* – 2020. – V. 10. – N. 21. – P. 12858–12866.
153. Wijten, J., Riemersma, R., Gauthier, J., Mandemaker, L., Verhoeven, T., Hofmann, J., Chan, K., Weckhuysen, B. M. Electrolyte Effects on the Stability of Ni-Mo Cathodes for the Hydrogen Evolution Reaction. // *ChemSusChem.* – 2019. – P. 201900617.

154. Gao, M. Y., Yang, C., Zhang, Q. B., Zeng, J. R., Li, X. T., Hua, Y. X., Xu, C. Y., Dong, P. Facile electrochemical preparation of self-supported porous Ni-Mo alloy microsphere films as efficient bifunctional electrocatalysts for water splitting. // *J. Mater. Chem. A.* – 2017. – V. 5. – N. 12. – P. 5797–5805.
155. Zhang, D., Ashraf, M. A. Electrochemical fabrication of Ni–Mo nanostars with Pt-like catalytic activity for both electrochemical hydrogen and oxygen evolution reactions. // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2020. – V. 45. – N. 55. – P. 30533–30546.
156. Zhou, Y., Lin, T., Luo, X., Yan, Z., Wu, J., Wang, J., Shen, Y. Mechanistic study on nickel-molybdenum based electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. // *J. Catal.* – 2020. – V. 388. – P. 122–129.
157. Patil, R. B., Mantri, A., House, S. D., Yang, J. C., McKone, J. R. Enhancing the Performance of Ni-Mo Alkaline Hydrogen Evolution Electrocatalysts with Carbon Supports. // *ACS Appl. Energy Mater.* – 2019. – V. 2. – N. 4. – P. 2524–2533.
158. Yao, Q., Lu, Z. H., Huang, W., Chen, X., Zhu, J. High Pt-like activity of the Ni-Mo/graphene catalyst for hydrogen evolution from hydrolysis of ammonia borane. // *J. Mater. Chem. A.* – 2016. – V. 4. – N. 22. – P. 8579–8583.
159. Wang, T., Jin, R., Wu, X., Zheng, J., Li, X., Ostrikov, K. A highly efficient Ni-Mo bimetallic hydrogen evolution catalyst derived from a molybdate incorporated Ni-MOF. // *J. Mater. Chem. A.* – 2018. – V. 6. – N. 19. – P. 9228–9235.
160. Zhang, Y., Fan, G., Yang, L., Zheng, L., Li, F. Cooperative Effects between Ni-Mo Alloy Sites and Defective Structures over Hierarchical Ni-Mo Bimetallic Catalysts Enable the Enhanced Hydrodeoxygenation Activity. // *ACS Sustain. Chem. Eng.* – 2021. – V. 9. – N. 34. – P. 11604–11615.
161. Sun, J., Yu, B., Tan, F., Yang, W., Cheng, G., Zhang, Z. High throughput preparation of Ni–Mo alloy thin films as efficient bifunctional electrocatalysts for water splitting. // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2022. – V. 47. – N. 35. – P. 15764–15774.
162. Metikoš-Huković, M., Grubač, Z., Radić, N., Tonejc, A. Sputter deposited nanocrystalline Ni and Ni-W films as catalysts for hydrogen evolution. // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 2006. – V. 249. – N. 1–2. – P. 172–180.
163. Kawashima, A., Akiyama, E., Habazaki, H., Hashimoto, K. Characterization of sputter-deposited Ni-Mo and Ni-W alloy electrocatalysts for hydrogen evolution in alkaline solution. // *Mater. Sci. Eng. A.* – 1997. – V. 226–228. – P. 905–909.
164. Quiroga Argañaraz, M. P., Ribotta, S. B., Folquer, M. E., Benítez, G., Rubert, A., Gassa, L. M., Vela, M. E., and Salvarezza, R. C. The electrochemistry of nanostructured Ni–W alloys. // *J. Solid State Electrochem.* – 2013. – V. 17. – N. 2. – P. 307–313.

165. Elias, L., Scott, K., Hegde, A. C. Electrolytic Synthesis and Characterization of Electrocatalytic Ni-W Alloy. // *J. Mater. Eng. Perform.* – 2015. – V. 24. – N. 11. – P. 4182–4191.
166. Vernickaite, E., Tsyntsar, N., Sobczak, K., Cesiulis, H. Electrodeposited tungsten-rich Ni-W, Co-W and Fe-W cathodes for efficient hydrogen evolution in alkaline medium. // *Electrochim. Acta.* – 2019. – V. 318. – P. 597–606.
167. Mollamahale, Y. B., Jafari, N., Hosseini, D. Electrodeposited Ni-W nanoparticles: Enhanced catalytic activity toward hydrogen evolution reaction in acidic media. // *Mater. Lett.* – 2018. – V. 213. – P. 15–18.
168. Yusuf, M., Farooqi, A. S., Al-Kahtani, A. A., Ubaidullah, M., Alam, M. A., Keong, L. K., Hellgardt, K., Abdullah, B. Syngas production from greenhouse gases using Ni–W bimetallic catalyst via dry methane reforming: Effect of W addition. // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2021. – V. 46. – N. 53. – P. 27044–27061.
169. Boudjehem, H., Moumeni, H., Nemamcha, A., Pronkin, S., Rehspringer, J. L. Effect of deposition conditions on the properties of Ni–Mo–W coatings as electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. // *J. Appl. Electrochem.* – 2022. – V. 52. – N. 2. – P. 217–229.
170. Allam, M., Benaicha, M., Dakhouch, A. Electrodeposition and characterization of NiMoW alloy as electrode material for hydrogen evolution in alkaline water electrolysis. // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2018. – V. 43. – N. 6. – P. 3394–3405.
171. Jinping, F., Shuang, C., Jianshe, C., Kuiren, L., Qing, H. Electrochemical Properties of Pulse Plating Amorphous Ni-Mo-W Alloy Coating in Alkaline Medium. // *Rare Met. Mater. Eng.* – 2015. – V. 44. – N. 3. – P. 538–543.
172. Хансен, М., Андерко, К. Структура двойных сплавов / пер. с англ. П. К. Новика [и др.] ; под ред. И. И. Новикова и И. Л. Рогельберга – М.: Металлургиздат, 1962. – 608 с.
173. Nash, A., Nash, P. The Ni-Pd (Nickel-Palladium) System. // *Bull. Alloy Phase Diagrams.* – 1984. – V. 5. – N. 5. – P. 446–450.
174. Esch, U., Schneider, A. Das System Nickel-Platin. // *Zeitschrift für Elektrochemie und Angew. Phys. Chemie.* – 1944. – V. 50. – P. 268–274.
175. Kusmann, A., Nitka, H. Magnetische und röntgenographische Untersuchungen an Nickel-Platin-Legierungen. // *Phys. Zeitschrift.* – 1938. – V. 39. – N. 9. – P. 373–375.
176. Kusmann, A., Steinwehr, H. E. Über die Überstrukturphasen im System Platin-Nickel. // *Zeitschrift für Met.* – 1949. – V. 40. – N. 1. – P. 263–266.
177. Guttman, L. Order-Disorder Phenomena in Metals. // 1956. – P. 145–223.
178. Popov, A. A., Varygin, A. D., Plyusnin, P. E., Sharafutdinov, M. R., Korenev, S. V., Serkova, A. N., Shubin, Y. V. X-ray diffraction reinvestigation of the Ni-Pt phase diagram. // *J. Alloys Compd.* – 2022. – V. 891. – P. 161974.

179. Cadeville, M. C., Dahmani, C. E., Kern, F. Magnetism and spatial order in Ni-Pt and Co-Pt alloys. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1986. – V. 54–57. – P. 1055–1056.
180. Мешков, Л.Л., Гузей, Л.С., Соколовская, Е. М. Термодинамическое исследование сплавов системы никель-молибден. // *Журнал физической химии.* – 1975. – Т. 49. – № 8. – P. 1128–1129.
181. Casselton, R. E. W., Hume-Rothery, W. The equilibrium diagram of the system molybdenum-nickel. // *J. Less Common Met.* – 1964. – V. 7. – N. 3. – P. 212–221.
182. Virkar, A.V., Raman, A. Alloy Chemistry of σ (β -U)-Related Phases. II. The Characteristics of δ and Other σ -Related Phases in Some Mo-NiX Systems. // *Zeitschrift für Met.* – 1969. – V. 60. – P. 594–600.
183. Naidu, S. V. N., Sriramamurthy, A. M., Rao, P. R. Binary Alloy Phase Diagrams/ Ed. T.B. Massalski, II Edition, V. 2 – ASM International, Materials Park: Ohio, 1990.– 1353–1354 p.
184. Cury, R., Joubert, J.-M., Tusseau-Nenez, S., Leroy, E., Allavena-Valette, A. On the existence and the crystal structure of Ni₄W, NiW and NiW₂ compounds. // *Intermetallics.* – 2009. – V. 17. – N. 3. – P. 174–178.
185. Schindzielorz, N., Nowak, K., Maisel, S. B., Müller, S. Phase behavior and mechanical properties of Ni–W studied by first-principles calculations and ab initio based thermodynamics. // *Acta Mater.* – 2014. – V. 75. – P. 307–315.
186. NiW (W_{Ni} rt) Crystal Structure: Datasheet from “PAULING FILE Multinaries Edition – 2012” in SpringerMaterials (https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_0531964).
187. W₂Ni Crystal Structure: Datasheet from “PAULING FILE Multinaries Edition – 2012” in SpringerMaterials (https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_0457958).
188. Guzei, L. S., Meleshko, L. L., Kazakov, V. A., Sokolovskaya, E. M. Isothermal cross sections of the phase diagram of the nickel-molybdenum-tungsten system at 1200 and 700 C. // *Obs. Zak. Str. Diag. Sost. Met. Syst.* – 1973. – P. 160–162.
189. Meshkov, L. L., Nesterenko, S. N., Ishchenko, T. V. Phase diagrams of molybdenum and tungsten with iron-group metals. // *Izv. Akad. Nauk.* – 1985. – P. 205–208.
190. Maslenkov, S. B., Nikandrova, E. A. Study of a nickel-molybdenum-tungsten phase diagram. // *Izv. Akad. Nauk. SSSR.* – 1980. – P. 220–223.
191. Plastun, N. A., Sidorenko, F. A. Ordering in ternary alloys based on nickelmolybdenum (Ni₄Mo). // *Fiz. Met. Met.* – 1988. – V. 65. – P. 1035–1038.
192. Tang, M., Du, Y., Zhou, P., Wang, S., Zhang, H., Zeng, Y., Liu, S., Chai, X., Peng, Y., Wu, C., Su, X., Liu, Z. K. Experimental phase diagram, thermodynamic modeling and solidified microstructure in the Mo–Ni–W ternary system. // *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* – 2020. – V. 68. – N. February. – P. 101748.

193. Potapov, L. P., Yedneral, A. F., Kiriyyenko, V. I., Nikandrova, Y. Structure Transformation in Nickel-Molybdenum-Tungsten Alloys. // *Phys. Met. Met.* – 1976. – V. 42. – N. 1. – P. 76–83.
194. Weisweiler, W. Kinetische Studien der katalytischen Graphitierung eines Glaskohlenstoffpulvers durch Nickel. // *High Temp. - High Press.* – 1970. – V. 2. – P. 187–204.
195. Okamoto, H. C-Pd (Carbon-Palladium). // *Bin. Alloy Phase Diagrams.* – 1990. – P. 869–870.
196. Lander, J. J., Kern, H. E., Beach, A. L. Solubility and Diffusion Coefficient of Carbon in Nickel: Reaction Rates of Nickel-Carbon Alloys with Barium Oxide. // *J. Appl. Phys.* – 1952. – V. 23. – N. 12. – P. 1305.
197. Gabriel, A., Chatillon, C., Ansara, I. Thermochemical and phase diagram analysis of the Ni-C, Co-C, and Co-Ni-C systems. // *High Temp. Sci.* – 1988. – V. 25. – N. 1. – P. 17–54.
198. Vertman, A.A., Grigorovich, V.K., Nedumov, N.A., Samarin, A. M. An investigation into the cobalt-carbon and nickel-carbon systems. // *Dokl. Akad. Nauk SSSR.* – 1965. – V. 162. – P. 1304–1305.
199. Stover, E.R., Wulff, J. The Nickel-Titanium-Carbon System. // *Trans. Am. Inst. Mining, Metall. Pet. Eng.* – 1959. – V. 215. – P. 127–136.
200. Massalski, T. B. Binary Alloy Phase Diagrams. / II Edition, V. 2 – ASM International, Materials Park: Ohio, 1990 – 1100 p.
201. Siller, R.H., Oates, W.A., McLellan, R. B. The Solubility of Carbon in Palladium and Platinum. // *J. Less-Common Met.* – 1968. – V. 16. – N. 1. – P. 71–73.
202. Okamoto, H. C-Pt (Carbon-Platinum). // *Bin. Alloy Phase Diagrams.* – 1990. – P. 871–873.
203. Speiser, R., Spretnak, J. W., Few, W. E., Parke, R. M. Influence of Carbon On The Lattice Parameter of Molybdenum. // *J. Met.* – 1952. – V. 194. – P. 275–277.
204. Tsuya, K., Aritomi, N. On the effects of vacuum annealing and carburizing on the ductility of coarse-grained molybdenum. // *J. Less-Common Met.* – 1968. – V. 15. – N. 3. – P. 245–257.
205. C-W Binary Phase Diagram 0-100 at.% W: Datasheet from “PAULING FILE Multinaries Edition – 2012” in SpringerMaterials (https://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0905335).
206. Sara, R. V. Phase Equilibria in the System Tungsten-Carbon. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1965. – V. 48. – N. 5. – P. 251–257.
207. C-W Binary Phase Diagram 40-100 at.% W: Datasheet from “PAULING FILE Multinaries Edition – 2012” in SpringerMaterials (https://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0905845).

208. PDF-2. Powder Diffraction Files Database. – International center for Diffraction Data, USA: Newtown Square, Pennsylvania, 2003.

209. Kraus, W., Nolze, G. POWDER CELL – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns // *J. Appl. Crystallogr.* – 1996. – V. 29. – N. 3. – P. 301–303.

210. Пирсон, У.Б. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов: в 2 т.: пер. с англ., Т. 1 – Москва: Мир, 1977. – 419 с.

211. А. Тейлор. Рентгеновская металлография – Москва: Металлургия, 1965. – 664 с.

212. Баудлер М., Брауэр, Г., Губер, Ф., Квасник, В., Шенк, П. В., Шмайсер, М., Штойдель, Р. Руководство по неорганическому синтезу. Том 1 – МИР: Москва, 1985. – 320 с.

213. Ключников, Н. Г. Руководство по неорганическому синтезу – М.: Химия, 1965. – 392 с.

214. Bauman, Y. I., Mishakov, I. V., Vedyagin, A. A., Rudnev, A. V., Plyusnin, P. E., Shubin, Y. V., Buyanov, R. A. Promoting Effect of Co, Cu, Cr and Fe on Activity of Ni-Based Alloys in Catalytic Processing of Chlorinated Hydrocarbons. // *Top. Catal.* – 2017. – V. 60. – N. 1–2. – P. 171–177.

215. Vajtai, R., Kordás, K., Wei, B. ., Békési, J., Leppävuori, S., George, T. ., Ajayan, P. . Carbon nanotube network growth on palladium seeds. // *Mater. Sci. Eng. C.* – 2002. – V. 19. – N. 1–2. – P. 271–274.

216. Wong, Y. M., Wei, S., Kang, W. P., Davidson, J. L., Hofmeister, W., Huang, J. H., Cui, Y. Carbon nanotubes field emission devices grown by thermal CVD with palladium as catalysts. // *Diam. Relat. Mater.* – 2004. – V. 13. – N. 11–12. – P. 2105–2112.

217. Lee, S.-Y., Yamada, M., Miyake, M. Synthesis of carbon nanotubes and carbon nanofilaments over palladium supported catalysts. // *Sci. Technol. Adv. Mater.* – 2005. – V. 6. – N. 5. – P. 420–426.

218. Golubina, E. V, Lokteva, E. S., Lunin, V. V, Turakulova, A. O., Simagina, V. I., Stoyanova, I. V. Modification of the supported palladium catalysts surface during hydrodechlorination of carbon tetrachloride. // *Appl. Catal. A Gen.* – 2003. – V. 241. – N. 1–2. – P. 123–132.

219. Yakovlev, V.A., Terskikh, V.V., Simagina, V.I., Likholobov, V. A. Liquid phase catalytic hydrodechlorination of chlorobenzene over supported nickel and palladium catalysts: an NMR insight into solvent function. // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 2000. – V. 153. – P. 231–236.

220. Wang, S., Yang, B., Zhang, T., Yu, G., Deng, S., Huang, J. Catalytic Hydrodechlorination of 4-Chlorophenol in an Aqueous Solution with Pd/Ni Catalyst and Formic Acid. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2010. – V. 49. – P. 4561–4565.

221. Amorim, C., Keane, M. A. Catalytic hydrodechlorination of chloroaromatic gas streams promoted by Pd and Ni: The role of hydrogen spillover. // *J. Hazard. Mater.* – 2012. – V. 211–212. – P. 208–217.
222. Du, J. H., Zuo, Y. L., Wang, Z., Ma, J. H., Xi, L. Properties of Co₂FeAl Heusler Alloy Nano-particles Synthesized by Coprecipitation and Thermal Deoxidization Method. // *J. Mater. Sci. Technol.* – 2013. – V. 29. – N. 3. – P. 245–248.
223. Mishima, Y., Ochiai, S., Suzuki, T. Lattice parameters of Ni(γ), Ni₃Al(γ') and Ni₃Ga(γ') solid solutions with additions of transition and B-subgroup elements. // *Acta Metall.* – 1985. – V. 33. – N. 6. – P. 1161–1169.
224. Buschow, K. H. J., van Engen, P. G., Jongebreur, R. Magneto-optical properties of metallic ferromagnetic materials. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1983. – V. 38. – N. 1. – P. 1–22.
225. Lihl F., Ebel H., Baumgartner, W. X-ray investigations concerning Vegard's law, (Roentgenographische Untersuchungen zur Vegardschen Regel). // *Zeitschrift fuer Met. Res. Adv. Tech.* – 1971. – V. 62. – N. 1. – P. 42–45.
226. Mishakov, I. V., Bauman, Y. I., Korneev, D. V., Vedyagin, A. A. Metal Dusting as a Route to Produce Active Catalyst for Processing Chlorinated Hydrocarbons into Carbon Nanomaterials. // *Top. Catal.* – 2013. – V. 56. – N. 11. – P. 1026–1032.
227. NiC_x (NiC_{0.015}) Crystal Structure: Datasheet from “PAULING FILE Multinaries Edition – 2012” in SpringerMaterials (https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1717325).
228. Lee, C. J., Park, J., Kim, J. M., Huh, Y., Lee, J. Y., No, K. S. Low-temperature growth of carbon nanotubes by thermal chemical vapor deposition using Pd, Cr, and Pt as co-catalyst. // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – V. 327. – N. 5–6. – P. 277–283.
229. Esconjauregui, S., Whelan, C. M., Maex, K. The reasons why metals catalyze the nucleation and growth of carbon nanotubes and other carbon nanomorphologies. // *Carbon N. Y.* – 2009. – V. 47. – N. 3. – P. 659–669.
230. Chen, Q., Wang, J., Li, F. Formation of Carbon Nanofibers from Supported Pt Catalysts through Catalytic Chemical Vapor Deposition from Acetylene. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2011. – V. 50. – N. 15. – P. 9034–9042.
231. Leroux, C., Cadeville, M. C., Pierron-Bohnes, V., Inden, G., Hinz, F. Comparative investigation of structural and transport properties of L10 NiPt and CoPt phases; the role of magnetism. // *J. Phys. F Met. Physics.* – 1988. – V. 18. – N. 1. – P. 2033–2051.
232. Swanson, H. E., Tatge, E. Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns. // *Natl. Bur. Stand. Circ. No. 539* (U.S. GPO, Washington, D.C. – 1953. – V. 1. – P. 13.
233. Swanson, H. E., Tatge, E. Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns. // *Natl. Bur. Stand. Circ. No. 539* (U.S. GPO, Washington, D.C. – 1953. – V. 1. – P. 31.

234. Song, R., Ji, Q. Synthesis of Carbon Nanotubes from Polypropylene in the Presence of Ni/Mo/MgO Catalysts via Combustion. // *Chem. Lett.* – 2011. – V. 40. – N. 10. – P. 1110–1112.
235. Lobiak, E. V., Shlyakhova, E. V., Bulusheva, L. G., Plyusnin, P. E., Shubin, Y. V., Okotrub, A. V. Ni-Mo and Co-Mo alloy nanoparticles for catalytic chemical vapor deposition synthesis of carbon nanotubes. // *J. Alloys Compd.* – 2015. – V. 621. – P. 351–356.
236. Zhou, L. P., Ohta, K., Kuroda, K., Lei, N., Matsuishi, K., Gao, L., Matsumoto, T., Nakamura, J. Catalytic functions of Mo/Ni/MgO in the synthesis of thin carbon nanotubes. // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109. – N. 10. – P. 4439–4447.
237. Li, Y., Zhang, X. B., Tao, X. Y., Xu, J. M., Huang, W. Z., Luo, J. H., Luo, Z. Q., Li, T., Liu, F., Bao, Y., Geise, H. J. Mass production of high-quality multi-walled carbon nanotube bundles on a Ni/Mo/MgO catalyst. // *Carbon N. Y.* – 2005. – V. 43. – N. 2. – P. 295–301.
238. Jang, E., Park, H. K., Choi, J. H., Lee, C. S. Synthesis and characterization of carbon nanofibers grown on Ni and Mo catalysts by chemical vapor deposition. // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2015. – V. 36. – N. 5. – P. 1452–1459.
239. Родионов, Д. П., Герасьева, И. В., Хлебникова, Ю. В., Сазонова, В. А., Соколов, Б. К. Влияние легирования и термической обработки на формирование кубической текстуры рекристаллизации в никелевых сплавах. // *Физика металлов и металловедение.* – 2005. – Т. 99. – № 1. – С. 88–98.
240. Бауман, Ю. И., Мишаков, И. В., Ведягин, А. А., Серкова, А. Н., Громов, А. А. Кинетические особенности углеродной эрозии массивного NiCr-сплава при каталитическом разложении 1,2-дихлорэтана // *Кинетика и катализ.* – 2017. – №. 4. – С. 473–480.
241. C-Mo-Ni Isothermal Section of Ternary Phase Diagram: Datasheet from “PAULING FILE Multinaries Edition – 2012” in SpringerMaterials (https://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0955144).
242. Abe, F., Tanabe, T. Change in Lattice Spacing of Nickel by Dissolved Chromium and Tungsten. // *Int. J. Mater. Res.* – 1985. – V. 76. – N. 6. – P. 420–425.
243. Simak, S. I., Ruban, A. V., Vekilov, Y. H. Thermodynamic, mechanical and thermal properties of Ni–W alloys from Harris functional LMTO-CPA calculations. // *Solid State Commun.* – 1993. – V. 87. – N. 5. – P. 393–396.
244. Bauman, Yu.I., Shorstkaya, Yu.V., Mishakov, I.V., Plyusnin, P.E., Shubin, Yu.V., Korneev, D.V., Stoyanovskii, V.O., Vedyagin, A.A. Catalytic Conversion of 1,2-dichloroethane over Ni-Pd System into Filamentous Carbon Material // *Catalysis Today.* – 2017. – V. 293–294 – P. 23–32.
245. Бауман, Ю.И., Руднева, Ю.В., Мишаков, И.В., Плюснин, П.Е., Шубин, Ю.В., Ведягин, А.А. Каталитический синтез нитевидного углеродного материала на самоорганизующемся Ni-Pt катализаторе при разложении 1,2-дихлорэтана // *Кинетика и*

катализ. – 2018. – Т. 59. – №3. – С. 363–371.

246. Rudneva, Yu.V., Shubin, Yu.V., Plyusnin, P.E., Bauman, Yu.I., Mishakov, I.V., Korneev, S.V., Vedyagin, A.A. Preparation of highly dispersed Ni_{1-x}Pd_x alloys for the decomposition of chlorinated hydrocarbons // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V. 782. – P. 716–722.

247. Bauman, Yu.I., Rudneva, Yu.V., Mishakov, I.V., Plyusnin, P.E., Shubin, Yu.V., Korneev, D.V., Stoyanovskii, V.O., Vedyagin, A.A., Buyanov, R.A. Effect of Mo on the Catalytic Activity of Ni-Based Self-Organizing Catalysts for Processing of Dichloroethane into Segmented Carbon Nanomaterials // *Heliyon*. – 2019. – V. 5. – N. 9. – P. 1–10.

248. Bauman, Yu.I., Mishakov, I.V., Rudneva, Yu.V., Plyusnin, P.E., Shubin, Yu.V., Korneev, D.V., Vedyagin, A.A. Formation of Active Sites of Carbon Nanofibers Growth in Self-Organizing Ni–Pd Catalyst during Hydrogen-Assisted Decomposition of 1,2-Dichloroethane // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2019. – V. 58. – N. 2. – P. 685–694.

249. Bauman, Yu.I., Mishakov, I.V., Rudneva, Yu.V., Popov, A.A., Rieder, D., Korneev, D.V., Serkova, A.N., Shubin, Yu.V., Vedyagin, A.A. Catalytic Synthesis of Segmented Carbon Filaments via Decomposition of Chlorinated Hydrocarbons on Ni–Pt Alloys // *Catalysis Today*. – 2020. – V. 348. – P.102–110.

Приложение

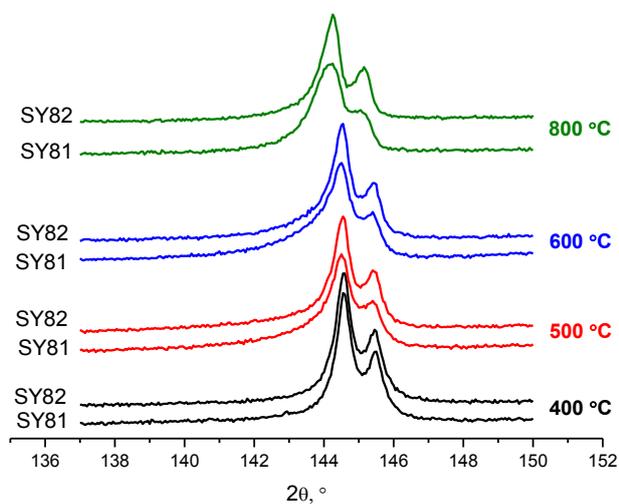


Рисунок П1. Дифрактограммы рефлекса 331 для двух серий сплавов $Ni_{1-x}Mo_x$ (SY 81 и SY82), демонстрирующие воспроизведение полученных результатов.

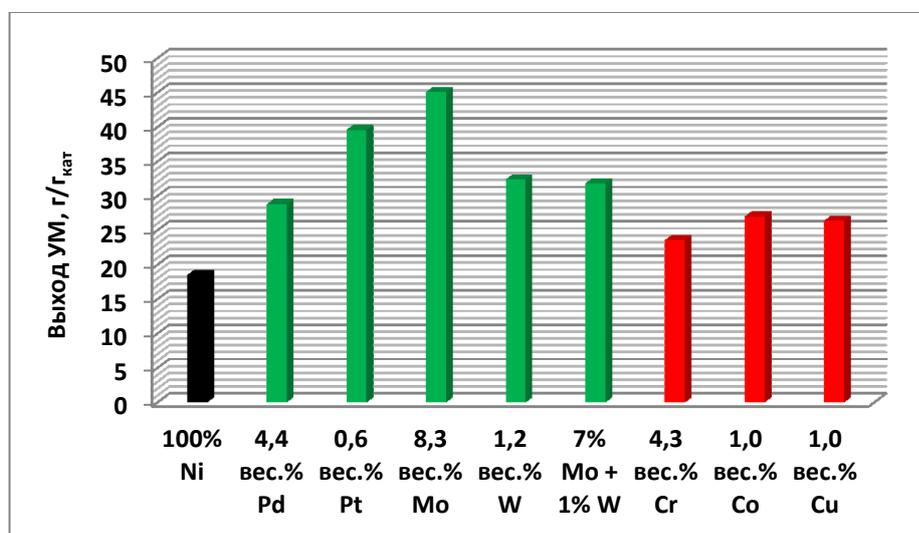


Рисунок П2. Сравнение значений выхода углеродного материала для сплавов, исследованных в настоящей диссертации ($Ni_{1-x}Pd_x$, $Ni_{1-x}Pt_x$, $Ni_{1-x}Mo_x$, $Ni_{1-x}W_x$, $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$) с результатами для чистого никеля и сплавов, полученных в предыдущих исследованиях ($Ni_{1-x}Cr_x$, $Ni_{1-x}Co_x$, $Ni_{1-x}Cu_x$).