

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

Научные руководители:

доктор химических наук, доцент, главный научный сотрудник
Шубин Юрий Викторович

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Плюснин Павел Евгеньевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник
Шалаева Елизавета Викторовна

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской
академии наук, г. Екатеринбург

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Домонов Денис Петрович

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В.Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федеральный
исследовательский центр «Кольский научный центр
Российской академии наук», г. Апатиты

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения
Российской академии наук, г. Новосибирск

Защита состоится «19» апреля 2023 г. в 10 часов
на заседании диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте организации по адресу:

<http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovjet/>

Автореферат разослан «28» февраля 2023 г

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, доцент



А.С. Потапов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 трудноутилизуемые 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 механи-

ческие – 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), термолит 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.

Термолит 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 $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x$ ($M = \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Mo}, \text{W}$) 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 $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x$ ($M = \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Mo}, \text{W}$) 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.% ($M = \text{Pd}, \text{Pt}$); 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 $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x$ ($M = \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Mo}, \text{W}$), $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Mo}_x\text{W}_y$. 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 $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{C}_8$ ($M = \text{Pd}, \text{Pt}$).

Теоретическая и практическая значимость работы. Разработанная в рамках диссертационной работы простая и удобная методика синтеза однофазных сплавов $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x$ ($M = \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Mo}, \text{W}$) 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 специально подобранных режимах: 30 мин ($T = 800^\circ\text{C}$), 1 час ($T = 500, 600^\circ\text{C}$), 2 часа ($T = 400^\circ\text{C}$).

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 при разложении ДХЭ проводили в проточном кварцевом реакторе, оснащенный 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 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 обсуждены 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 Чернявской 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 физико-химических методов исследования и подтверждается воспроизводимостью экспериментов. О признании информативности и значимости основных результа-

тов 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Введение содержит обоснование актуальности темы исследования, степень ее разработанности, поставленную цель работы, задачи исследования, научную новизну, практическую значимость работы и основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен литературный обзор, состоящий из четырех частей. Каждая часть литературного обзора сопровождается отдельным промежуточным выводом. В первой части описана современная проблема утилизации хлорорганических отходов производства. Рассмотрены основные методы утилизации отходов, представляющих собой смесь

хлоруглеводородов. На основании литературных данных показано, что разложение хлоруглеводородов на металлах подгруппы железа и на сплавах на их основе имеет преимущество перед другими методами утилизации, так как в результате образуется волокнистый углеродный материал с развитой поверхностью, который имеет высокий потенциал для практического применения. Вторая часть главы посвящена углеродным нановолокнам – рассмотрены методики их синтеза, описаны области применения. Показано, что синтез углеродного материала путем разложения хлоруглеводородов на никеле и его сплавах предположительно происходит по механизму карбидного цикла. Отмечено, что данный метод получения волокнистого углеродного материала требует дополнительных исследований по поиску наиболее эффективных катализаторов. В третьей части главы охарактеризованы дисперсные сплавы, описана их классификация, отражены способы их получения. Обзор литературы показал, что термическое разложение многокомпонентных предшественников как метод синтеза дисперсных сплавов является удобным и практичным подходом. Обоснован выбор микрогетерогенных смесей в качестве предшественников сплавов. Кроме того, в этой же части литературного обзора описаны работы, посвященные исследованию сплавных катализаторов в системах, к которым относятся объекты изучения в рамках настоящей диссертации – Ni-Pd, Ni-Pt, Ni-Mo, Ni-W, Ni-Mo-W. Показано, что сплавы в данных системах обладают высокой активностью в различных каталитических процессах. В четвертой части рассмотрены диаграммы состояния систем Ni-Pd, Ni-Pt, Ni-Mo, Ni-W, Ni-Mo-W. Показано, что в случае систем Ni-Pd и Ni-Pt металлы способны образовывать твердые растворы замещения во всем диапазоне концентраций. В случае систем Ni-Mo и Ni-W металлы образуют твердые растворы замещения при содержаниях металла-добавки до 10 ат.%. Согласно имеющимся представлениям о механизме карбидного цикла, для наиболее эффективного протекания реакции разложения хлоруглеводородов на металлических катализаторах с образованием углеродного материала необходимо, чтобы металлы в составе катализатора были способны образовывать карбиды, которые выполняют роль промежуточных интермедиатов в указанной реакции. Поэтому в указанной части литературного обзора подробно описаны диаграммы состояния систем Ni-C, Pd-C, Pt-C, Mo-C, W-C. Анализ литературных данных показал, что все указанные металлы способны образовывать твердые растворы замещения с углеродом при небольших его содержаниях.

На основании изученных литературных данных сформулированы задачи исследования.

Вторая глава (экспериментальная часть) содержит перечень применяемых в работе реактивов, оборудования и методов исследования. Описаны условия проведения исследования образцов методами рентгено-

фазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС), термогравиметрического анализа (ТГ). Перечислены программы, использующиеся для проведения расчетов величин параметров кристаллической решетки образцов, областей когерентного рассеяния (ОКР). Приводятся методики получения высокодисперсных сплавов на основе никеля. Описаны условия каталитических испытаний образцов высокодисперсных сплавов в реакции разложения ДХЭ.

Для получения высокодисперсных однофазных сплавов $Ni_{1-x}M_x$ ($M = Pd, Pt, Mo, W$) и $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$ применялось термическое разложение предшественников, содержащих компоненты сплава в требуемом соотношении. Предшественники в данной работе представляют собой микрогетерогенные смеси, которые получают путем совместного осаждения солей металлов из водного раствора в неравновесных условиях. В настоящей работе микрогетерогенные смеси представляют собой либо рентгеноаморфные смешанные гидроксокомплексы металлов (в случае $Ni_{1-x}Pd_x$), либо комбинацию исходных солей, в которой, согласно данным картирования методом СЭМ/ЭДС, компоненты тесно перемешаны. Такие предшественники позволяют задавать соотношение металлов в сплаве в непрерывном диапазоне составов. Кроме того, исходные соли могут быть неизоструктурными.

Фазовый состав предшественников и сплавов устанавливали методом РФА. Соотношение компонентов в сплавах определяли методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС), атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС). Карты распределения элементов в исходных сплавах и образцах, полученных после каталитических испытаний, получали при помощи комбинированного метода СЭМ/ЭДС. Микроструктуру и текстурные характеристики сплавов определяли методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии (ПЭМ, СЭМ).

Компонентный состав фаз в двойных сплавах дополнительно определяли из рентгенометрических данных. При этом использовали градуировочные зависимости удельного атомного объема (V/z) в кристаллической решетке сплава от состава (V – объем кристаллической ячейки, z – число атомов металлов, приходящихся на одну ячейку). Для каждой двойной системы была построена градуировочная зависимость с использованием литературных и полученных в работе экспериментальных данных.

Изучение каталитической активности высокодисперсных сплавов в реакции разложения ДХЭ проводили путем пропускания через кварцевый реактор, в котором находилась навеска катализатора, газовой смеси ДХЭ/ H_2 /Ar (7,5/37,5/55 об. %). С целью определения привеса получаемого углеродного материала фиксировали зависимость изменения массы продукта реакции от времени на весах Мак-Бейна. Привес массы углерод-

ного материала в расчете на один грамм катализатора был принят в качестве меры активности исследуемых катализаторов.

С целью подтверждения гипотезы о том, что реакция разложения ДХЭ протекает по механизму карбидного цикла, проведена серия экспериментов по исследованию превращений высокодисперсных сплавов $Ni_{1-x}M_x$ ($M = Pd, Pt, Mo, W$) и $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$ в ходе реакции. Для этого катализаторы извлекали из реактора через определенные промежутки времени после начала реакции и изучали методом РФА фазовый состав и рентгенометрические характеристики образцов (параметры кристаллической решетки, ОКР).

Третья глава (результаты и обсуждение) состоит из пяти частей. Каждая часть посвящена отдельной системе исследуемых сплавов ($Ni_{1-x}Pd_x$, $Ni_{1-x}Pt_x$, $Ni_{1-x}Mo_x$, $Ni_{1-x}W_x$, $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$) и содержит три раздела. Первый раздел посвящен описанию процесса разработки методики синтеза высокодисперсных сплавов, характеристики предшественника и продуктов его термолита. Второй раздел содержит результаты исследования каталитических свойств сплавов в реакции разложения ДХЭ и сравнение активности исследуемых сплавов с активностью никелевых сплавов с Co, Cu, Cr, Fe, полученных в предыдущих работах. Третий раздел освещает результаты исследования превращений катализаторов в ходе реакции разложения ДХЭ. Обсуждение полученных результатов содержит объяснение наблюдаемых изменений.

Разработка методики синтеза высокодисперсных сплавов, характеристика предшественников и продуктов их термолита. Предшественники сплавов представляли собой микрогетерогенные смеси, получаемые совместным неравновесным осаждением соединений никеля и металла-добавки из водного раствора. Так, в качестве предшественников сплавов $Ni_{1-x}Pd_x$ использовали смешанные гидроксокарбонаты никеля-палладия, получаемые совместным осаждением из водного раствора $Ni(NO_3)_2$ и $K_2[PdCl_4]$. Некоторые примеры получения предшественников сплавов совместным осаждением из водных растворов описаны в литературе [5], однако подход к синтезу предшественников в каждом конкретном случае требует подбора исходных реагентов и условий соосаждения. В случае $Ni_{1-x}Pd_x$ исходные соли образуют в щелочной среде нерастворимые осадки, что позволяет добиться их одновременного осаждения. Однако, при значении pH среды выше 11 происходит образование растворимых гидроксоформ палладия (предположительно $[Pd(OH)_4]^{2-}$), что приводит к занижению содержания палладия в предшественнике. Поэтому осаждение проводилось раствором $NaHCO_3$ при постоянном его избытке, так как водные растворы этой соли обладают слабощелочной средой и проявляют буферные свойства. При соблюдении pH в диапазоне значений 7–9 гидроксокарбонаты Ni и Pd выпадают в осадок одновремен-

но, в результате достигается высокая степень перемешивания металлов в образующемся продукте. Полученный продукт является рентгеноаморфным. Исследование термического поведения соосажденного предшественника сплава $Ni_{1-x}Pd_x$ (5,3 вес.% Pt) в восстановительной атмосфере (10 об.% H_2 в He) показало, что разложение проходит в несколько плохоразделенных между собой ступеней, сопровождаемых эндоэффектами. Основными продуктами разложения, помимо металлического сплава, являются вода и углекислый газ.

Предшественники сплавов $Ni_{1-x}M_x$ ($M = Pt, Mo, W$) и $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$ были получены соосаждением из совместного раствора солей: $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ и $[Pt(NH_3)_4]Cl_2/(NH_4)_6Mo_7O_{24}/WO_3 \cdot H_2O$ в 10% растворе аммиака. Высокая концентрация аммиака в растворе необходима для подавления побочных процессов, связанных с замещением координированных молекул аммиака вследствие высокой лабильности аммиачного комплексного соединения никеля. Полученный раствор вносили в многократный избыток охлажденного ацетона ($\sim 0^\circ C$) (метод замены растворителя). Вследствие резкого понижения растворимости солей мгновенно образуется осадок, в котором достигается высокая степень перемешивания Ni и металладобавки. Согласно РФА, предшественники содержат только фазы исходных солей.

Предшественники всех сплавов прокаливали в восстановительной атмосфере (H_2). Для каждой системы сплавов определяли условия прокаливания (продолжительность и температура) на основании данных термического анализа и результатов предыдущих исследований. Продолжительность восстановления предшественника напрямую зависела от конечной температуры прокаливания. При меньшем времени выдерживания образцов при температуре $400\text{--}500^\circ C$ образовывались неоднородные сплавы. Поэтому подбор условий каждого эксперимента с изменением температуры с целью получения однофазных сплавов в случае каждой из исследуемых систем сплавов являлся важной задачей исследования. Так, сплавы $Ni_{1-x}M_x$ ($M = Pd, Pt, Mo, W$) получали в следующих условиях:

- $T = 400^\circ C$, время прокаливания: 2 ч, скорость нагрева: $20^\circ C/\text{мин}$;
- $T = 500^\circ C$, время прокаливания: 1 ч ($Ni_{1-x}Pd_x$), 2 ч ($Ni_{1-x}Pt_x$, $Ni_{1-x}Mo_x$), скорость нагрева: $20^\circ C/\text{мин}$;
- $T = 600^\circ C$, время прокаливания: 1 ч, скорость нагрева: $20^\circ C/\text{мин}$;
- $T = 800^\circ C$, время прокаливания: 0,5 ч ($Ni_{1-x}Pd_x$, $Ni_{1-x}Pt_x$), 1 ч ($Ni_{1-x}Mo_x$, $Ni_{1-x}W_x$), скорость нагрева: $20^\circ C/\text{мин}$.

Согласно диаграммам состояния, в системах Ni–Pd и Ni–Pt металлы смешиваются во всей области составов с образованием твердых растворов. Однако в системах Ni–Mo и Ni–W металлы образуют твердые растворы в ограниченном диапазоне составов. Начальные исследования активности сплавов $Ni_{1-x}Mo_x$ в реакции разложения ДХЭ показали тенденцию к увеличению активности сплава с увеличением содержания

Mo. Для исследования активности сплавов $Ni_{1-x}Mo_x$, попадающих в область несмешиваемости фазовой диаграммы (>15 ат.% Mo), образцы получали быстрой закалкой от высоких температур (950 °C) (см. фрагмент фазовой диаграммы Ni–Mo на рис. 1). В результате образовывались однофазные образцы.

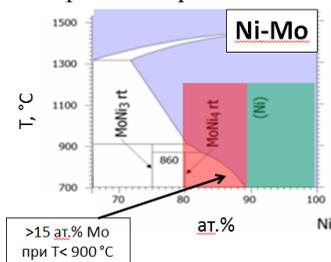


Рисунок 1. Фрагмент фазовой диаграммы Ni–Mo.

По данным элементного анализа, состав полученных образцов удовлетворительно совпадает с соотношением металлов, заданном в предшественниках. Полученные сплавы представляют собой порошки серого цвета, состоящие из металлических частиц неправильной формы. Частицы состоят из зерен, спеченных между собой, либо соединенных друг с другом перемычками с образованием пористой структуры.

Отметим, что образцы со спеченными зернами также представляют собой пористые структуры, которые не являются сплошным сплавным массивом. При анализе данных СЭМ было отмечено, что дисперсность никелевых сплавов с различными металлами-добавками, полученных при одинаковой температуре прокаливания предшественников (800 °C), различается. Чистый никель и сплав $Ni_{1-x}Pd_x$ ($5,3$ вес.% Pd) характеризуются крупными спеченными блоками, построенными из зерен диаметром $1-3$ мкм (рис. 2а, б) (ОКР $50-100$ нм). Остальные сплавы представляют собой пористые структуры, построенные из соединенных между собой зерен диаметром 500 нм– 1 мкм (рис 2в–е). (ОКР составляет $12-50$ нм для $Ni_{1-x}Pt_x$ и $Ni_{1-x}Mo_x$, $30-85$ нм для $Ni_{1-x}W_x$, $30-40$ нм для $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$). Мы предполагаем, что на размер зерен сплавов влияет природа предшественника – в случае чистого Ni и $Ni_{1-x}Pd_x$ предшественники являются рентгеноаморфными смешанными гидроксокарбонатами, а в случае остальных систем – смесью $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ и соли соответствующего металла-добавки.

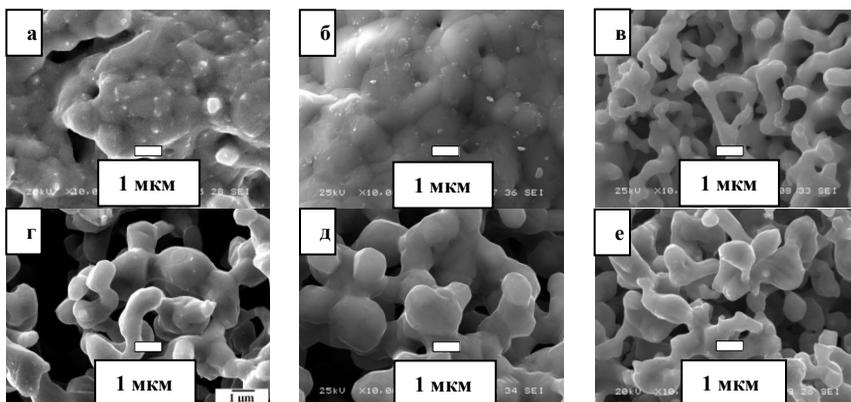


Рисунок 2. Снимки СЭМ образцов чистого никеля (а), $Ni_{1-x}Pd_x$ (5,3 вес.% Pd) (б), $Ni_{1-x}Pt_x$ (4,3 вес.% Pt) (в), $Ni_{1-x}Mo_x$ (8,3 вес.% Mo) (г), $Ni_{1-x}W_x$ (1,2 вес.% W) (д), $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$ (7 вес.% Mo, 1 вес.% W) (е) синтезированных при 800 °С.

По данным РФА полученные сплавы не содержат дополнительных примесей. На дифрактограммах в области углов 2θ 40–100° наблюдается набор рефлексов, характерных для гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки. Параметры кристаллической решетки сплавов увеличиваются с увеличением содержания металла-добавки, так как значения металлических радиусов Pd (137 пм), Pt, Mo и W (139 пм) превышают значение металлического радиуса Ni (124 пм). На дифрактограммах это свойство выражается в виде смещения положения рефлексов сплавов в сторону меньших углов по сравнению с чистым никелем. В качестве примера на рис. 3 представлены дифрактограммы сплавов $Ni_{1-x}Pd_x$.

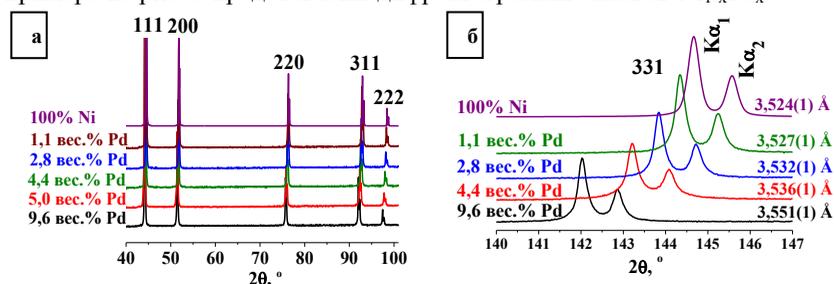


Рисунок 3. Дифрактограммы образцов сплавов $Ni_{1-x}Pd_x$ и чистого Ni: обзорная (а); фрагмент, демонстрирующий смещение рефлекса 331 (б).

Исследования каталитических свойств сплавов в реакции разложения ДХЭ. Согласно литературным данным [3], реакция разложения ДХЭ на никелевых сплавах характеризуется двумя основными стадиями (рис. 4). Первая стадия – это индукционный период (ИП). Рост углеродного материала не происходит или незначителен. Происходит диспергиро-

вание сплава под воздействием агрессивной среды с формированием отдельных сплавных частиц, катализирующих рост углеродного материала. ИП исследуемых сплавов не имеет четко выраженной границы, поэтому в качестве продолжительности ИП принято время, за которое привес углеродного материала составляет 100% от исходной навески.

На микрофотографии СЭМ (рис. 5) отчетливо наблюдаются частицы диспергированного сплава, рассеянные в массиве углеродного материала. Диаметр частиц составляет 200–500 нм.

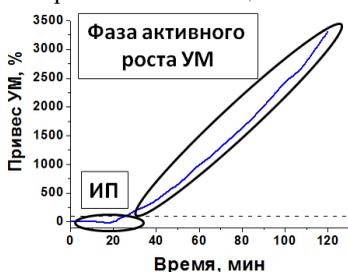


Рисунок 4. Основные стадии разложения ДХЭ на экспериментальной кинетической кривой (катализатор – 100% Ni).

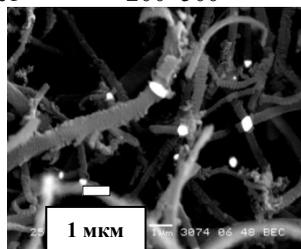


Рисунок 5. Микрофотография СЭМ частиц $Ni_{1-x}Pd_x$ в массиве углеродного материала.

Вторая стадия – это фаза активного роста углеродного материала на сформировавшихся активных центрах. Получаемый углеродный материал на катализаторе формируется в виде длинных нитей субмикронного диаметра (рис. 6). Средний диаметр углеродных волокон находится в пределах 200–900 нм для $Ni_{1-x}Pd_x$, 300–700 нм для $Ni_{1-x}Pt_x$, 200–500 нм для $Ni_{1-x}W_x$, 300–1000 нм для $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$.

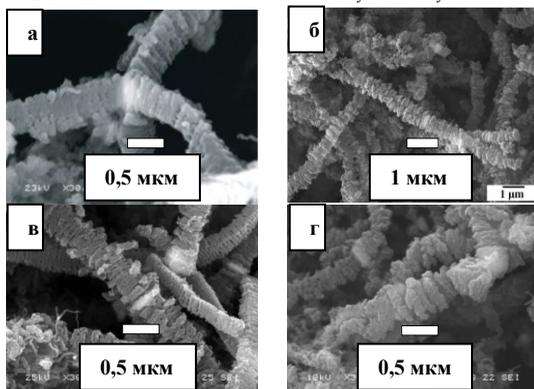


Рисунок 6. Микрофотографии СЭМ углеродного волокнистого материала, образующегося при разложении 1,2-дихлорэтана на катализаторах $Ni_{1-x}Pt_x$ (4,3 вес.% Pt) (а), $Ni_{1-x}Mo_x$ (8,3 вес.% Mo) (б), $Ni_{1-x}W_x$ (1,2 вес.% W) (в), $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$ (4% Mo+4% W) (г).

Исследование каталитической активности сплавов показало, что в системах Ni–Pd и Ni–Pt максимумы активности расположены в области составов 4–5 вес.% металла-добавки (рис. 7а). В системе Ni–Mo наиболее активный сплав содержит 8,3 вес.% Mo – выход составил 45,1 г/г_{кат.} Это значение является наибольшим среди всех серий сплавов на

основе никеля в реакции разложения ДХЭ [2, 3, 6, 7]. В системе Ni–W максимум каталитической активности лежит в области малого содержания металла-добавки – до 2 вес.% W (рис. 7б). Наличие максимума активности при небольшом содержании металла-добавки характерно для всех изученных ранее сплавов на основе никеля [2, 6]. В серии тройных сплавов наибольшую активность в реакции разложения ДХЭ проявляет сплав, обогащенный по молибдену (1 вес.% W+7 вес.% Mo), что может быть связано с увеличенной долей молибдена в тройном сплаве. Максимальные значения выхода углеродного материала в различных системах приведены в таблице 1.

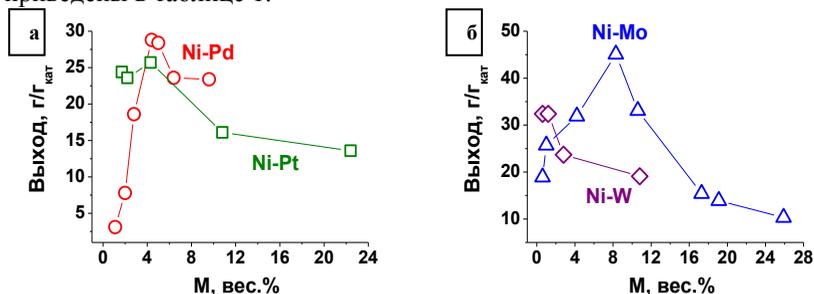


Рисунок 7. Зависимости выхода углеродного материала от состава сплавов $Ni_{1-x}M_x$ ($M = Pd, Pt$ (а), Mo, W (б)).

Т а б л и ц а 1

Выход углеродного материала и состав наиболее активных сплавов		
Сплав	Содержание металла-добавки, вес.%	Выход углеродного материала, г/г _{кат}
$Ni_{1-x}Pd_x$	4,4	28,8
$Ni_{1-x}Pt_x$	4,3	25,7
$Ni_{1-x}Mo_x$	8,3	45,1
$Ni_{1-x}W_x$	0,6; 1,2	32,4
$Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$	1% W, 7% Mo	31,8

Под влиянием различных факторов в ходе реакции катализаторы могут терять активность. Дезактивация наблюдалась ранее для никелевых сплавов в системах Ni–Cu, Ni–Co [6], Ni–Cr [2] после 2,5 часов эксперимента. Нами показано, что сплав $Ni_{1-x}Pd_x$ (4,4 вес.% Pd) обладает высокой стабильностью и сохраняет высокую каталитическую активность вплоть до 5 часов.

Отдельной частью исследования свойств сплавов $Ni_{1-x}Pd_x$ и $Ni_{1-x}Pt_x$ являлось изучение влияния температуры прокаливания предшественника на активность и размер частиц сплавов. Исследования показали, что температура прокаливания закономерно влияет на размер зерен сплавов – с увеличением температуры прокаливания размер зерен увеличивается (200–300 нм при $T=400, 500$ °C, 500–600 нм при $T= 600$ °C, 1–2 мкм при $T= 800$ °C). Однако, несмотря на малый размер зерен и, соответственно,

большую удельную поверхность, сплавы, полученные при температуре 400 и 500 °С проявляют более низкую активность по сравнению с образцами, полученными при 600 и 800 °С. Мы предполагаем, что это происходит за счет накопления углеродного материала в мелкопористой структуре сплавов, полученных при более низких температурах прокаливания, ввиду чего малые частицы покрываются слоем углерода, препятствующим доступу новой порции реакционной смеси к поверхности сплава («зауглероживание катализатора»). Эксперименты со сплавами $Ni_{1-x}Pt_x$ демонстрируют аналогичные результаты.

Исследование превращений катализаторов при их самодиспергировании в процессе разложения 1,2-дихлорэтана. С целью изучения превращения катализаторов в ходе каталитической реакции проведено *ex situ* исследование методом РФА серии образцов сплавов, отобранных из реактора через разные промежутки времени после начала каталитического эксперимента. При этом, в каждом случае загружалась новая порция катализатора, затем процесс останавливался по истечении заданного времени.

Так, на дифрактограммах образца исходного сплава $Ni_{1-x}Pd_x$ (4,8 вес.% Pd) и образца, отобранного после 6 мин выдерживания в реакционной среде, наблюдаются рефлексы ГЦК фазы твердого раствора (рис 8а). Начиная с 12 мин на дифрактограммах образцов дополнительно появляются уширенный пик углеродной фазы и пики, относящиеся к фазе оксида никеля (NiO). Интенсивность пиков углеродной фазы растет с увеличением времени выдерживания в реакционной среде ввиду увеличения привеса углеродного материала. Образование фазы оксида никеля в образцах объясняется окислением на воздухе активных частиц, обладающих пирофорными свойствами ввиду малого размера. На дифрактограммах в области углов 2θ 140–147 °, начиная с 6 мин, наблюдается смещение рефлекса 331 в область меньших углов (рис. 8б). Параметры кристаллической решетки образцов увеличились на 0,003–0,004 Å по сравнению с параметром решетки исходного сплава. Увеличение параметров решетки объясняется внедрением атомов углерода в кристаллическую решетку сплава с образованием фазы твердого раствора внедрения $Ni_{1-x}Pd_xC_\delta$.

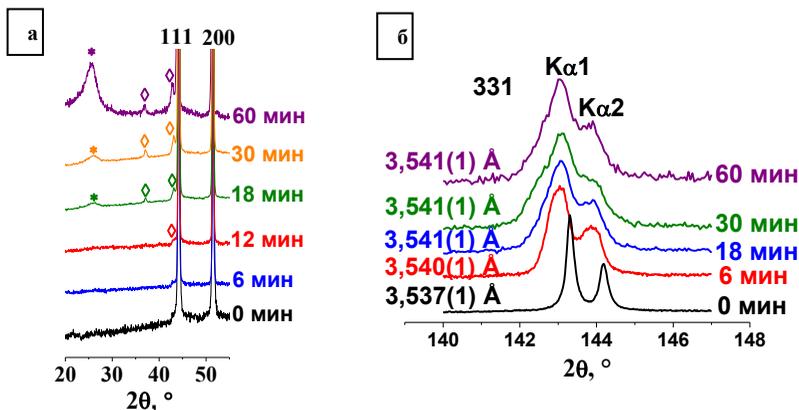


Рисунок 8. Дифрактограммы катализаторов $Ni_{1-x}Pd_x$ с временем выдерживания 0, 6, 12, 18, 30, 60 мин в реакции разложения ДХЭ: обзорная дифрактограмма (а) (* – фаза углеродного материала (ICDD PDF № 75-1621), \diamond – фаза NiO (ICDD PDF № 44-1159); профили рефлекса 331 (б).

Наличие асимметрии рефлексов 331 указывает на неоднородность исследуемого объекта (рис. 8б). Предположительно, на начальных временах реакции углерод внедряется не на всю глубину крупных частиц сплава, что сопровождается образованием промежуточного продукта, который выражается на дифрактограмме в виде дополнительной ГЦК фазы с увеличенным параметром решетки.

Аналогичное исследование сплава $Ni_{1-x}Pt_x$ (4,3 вес.% Pt) показало схожие результаты. Исходный образец, а также образец, отобранный после 2 минут выдержки в реакционной среде, содержат только фазу сплава. Начиная с 6 мин, на дифрактограммах образцов появляется уширенный пик углеродной фазы. С 18 мин рефлексы 331 образцов смещаются в область малых углов (рис. 9). Значения параметров кристаллической решетки образцов увеличены на 0,004 Å по сравнению с исходным образцом. Увеличение параметра решетки также происходит ввиду вхождения углерода в кристаллическую решетку сплава с образованием фазы твердого раствора внедрения $Ni_{1-x}Pt_xC_\delta$.

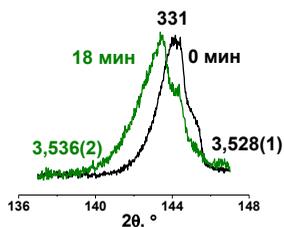


Рисунок 9. Профили рефлексов 331 для исходного сплава $Ni_{1-x}Pt_x$ (4,3 вес.% Pt) и образца с временем выдерживания в реакционной среде 18 мин.

На дифрактограммах сплава $Ni_{1-x}Mo_x$ (8,7 вес.% Mo) пики углеродной фазы и оксида никеля (NiO) появляются с 12 мин. В данной случае, в отличие от $Ni_{1-x}Pd_x$ и $Ni_{1-x}Pt_x$, наблюдается смещение пиков твердого раствора в область больших углов с уменьшением параметров кристалли-

ческой решетки образцов (рис. 10). То есть, фактически, происходит обеднение сплавов по молибдену (теоретическое положение рефлекса 331 для молибдена «со структурой ГЦК» было рассчитано для удобства восприятия полученных результатов). Согласно фазовой диаграмме для тройной системы Ni–Mo–C, введение углерода в сплав существенно понижает растворимость Mo в Ni (рис. 11).

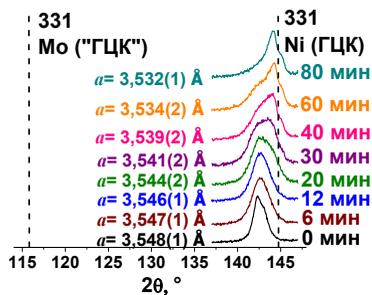


Рисунок 10. Профили рефлекса 331 для образцов $Ni_{1-x}Mo_x$ (8,7 вес.% Mo), извлеченных из реактора после 6, 12, 20, 30, 40, 60, 80 мин взаимодействия с ДХЭ.

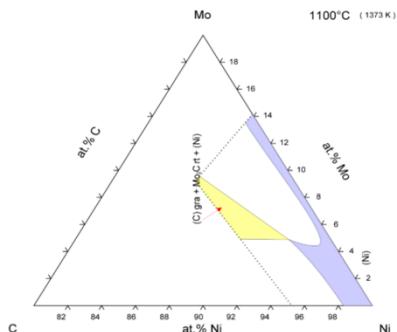


Рисунок 11. Фазовая диаграмма тройной системы Ni–Mo–C в изотермическом сечении при 1100 °C [8].

Результаты исследования образцов методом ЭДС-картирования (рис. 12а, б) согласуются с нашим предположением— никель локализован в объеме частиц, а молибден рассеян за их пределами. В исходном сплаве металлы были равномерно распределены в образце. Таким образом, сегрегация металлов произошла после каталитического эксперимента.

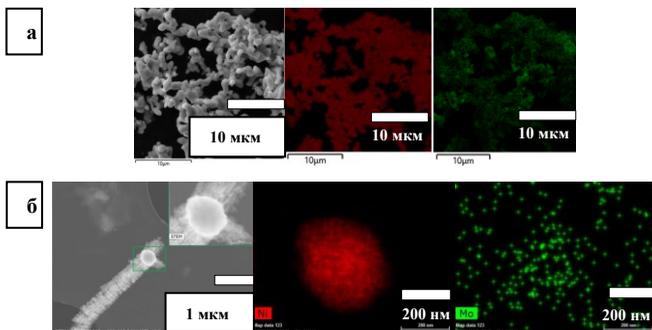


Рисунок 12. Результаты STEM/ЭДС-картирования для частиц сплава $Ni_{1-x}Mo_x$ исходных (а) и диспергированных в ходе реакции разложения ДХЭ (б).

В случае сплава $Ni_{1-x}W_x$ (1,2 вес.% W) уширенный пик углеродной фазы появляется после 6 мин реакции (рис. 13а). В образцах, отобранных после 40 мин реакции на дифрактограммах наблюдаются рефлексы фазы

со структурой карбида никеля Ni_3C . Изменения положения рефлекса 331 не наблюдается (рис. 13б). В случае тройной системы Ni–Mo–W (7% Mo+1% W) на обзорных дифрактограммах наблюдается схожая картина, однако, фаза со структурой Ni_3C отсутствует (рис. 13в). Значения параметров решетки сплавов изменяются в пределах погрешности их определения относительно значения для исходного катализатора (рис. 13г).

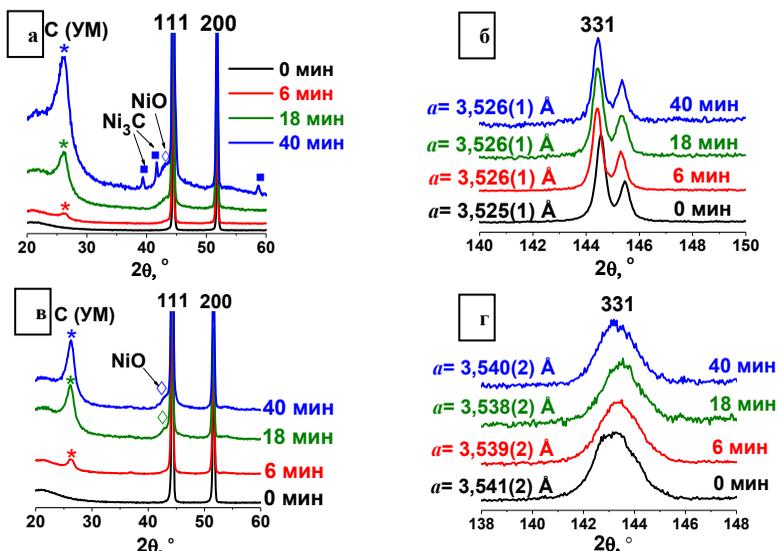


Рисунок 13. Обзорные дифрактограммы исходного и обработанного ДХЭ в течение 6, 18, 40 мин образцов $Ni_{1-x}W_x$ (1,2 вес.% W) и $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$ (7 вес.% Mo, 1 вес.% W) (а, б): * – графитоподобная фаза (ICDD PDF № 75-1621); ◊ – оксид никеля (NiO, ICDD PDF № 44-1159); ■ – фаза со структурой Ni_3C (ICDD-PDF № 6-697) (а) и профили рефлекса 331 (в, г).

Результаты ЭДС-картирования образцов обеих систем до и после каталитической реакции демонстрируют равномерное локальное распределение атомов никеля, молибдена, вольфрама и углерода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках 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. Достоинствами разработанных методик является их относительная простота и возможность надежно контролировать соотношение компонентов в сплавах.

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 ДХЭ указывают на наличие синергетического эффекта при добавлении небольшого количества металлов (Pd, Pt, Mo, W) к никелю. Полученные в

работе результаты указывают на высокую перспективу применения разработанных высокодисперсных сплавных систем в качестве эффективных катализаторов утилизации хлорорганических отходов химического производства. Образующийся при разложении ДХЭ углеродный материал обладает развитой поверхностью, что позволяет применять его в качестве носителя при приготовлении катализаторов и компонента, улучшающего прочностные и реологические свойства композитных конструкционных и смазочных материалов. Кроме того, наличие диспергированных частиц сплава, внедренных 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).

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 термоллизе 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 дисперсно-

стью: диаметр зерен составляет 200 нм при $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 1–2 мкм при $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$. В системе Ni–Mo получены также сплавы $\text{Ni}_{1-x}\text{Mo}_x$ (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 ($\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x$), 4 вес.% Pt ($\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$), 8 вес.% Mo ($\text{Ni}_{1-x}\text{Mo}_x$), 1 вес.% W ($\text{Ni}_{1-x}\text{W}_x$), 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 высокоразвитой поверхностью (300–400 м²/г).

5. Впервые показано, что процесс самодиспергирования сплавов $\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x$ и $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$ при протекании начальных стадий реакции разложения 1,2-дихлорэтана сопровождается образованием фаз внедрения – нестехиометрических карбидов $\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x\text{C}_\delta$ и $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x\text{C}_\delta$. 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.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Bauman Yu.I., Shorstkaya Yu.V. (Rudneva 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.
2. 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.
3. Rudneva Yu.V., Shubin Yu.V., Plyusnin P.E., Bauman Yu.I., Mishakov I.V., Korenev S.V., Vedyagin A.A. Preparation of highly dispersed $\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x$ alloys for the decomposition of chlorinated hydrocarbons // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V. 782. – P. 716–722.
4. 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.
5. 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.
6. 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.

7. Руднева Ю.В., Шубин Ю.В., Плюснин П.Е., Бауман Ю.И., Мишаков И.В., Ведягин А.А. Синтез и исследование сплавов $Ni_{1-x}W_x$ и $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$ – новых катализаторов разложения хлоруглеводородов // VI Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2022, г. Новосибирск, Россия, 27–30 сентября 2022. – С. 95.

8. Руднева Ю.В., Бауман Ю.И., Шубин Ю.В., Плюснин П.Е., Мишаков И.В., Ведягин А.А., Корнев С.В. Исследование превращений катализаторов $Ni_{1-x}M_x$ ($M=Pt, Pd, Mo, W$) и $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$ при их самодиспергировании в процессе разложения 1,2-дихлорэтана // XXIII Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов, г. Новосибирск, Россия, 3–7 октября 2022. – С. 127.

Благодарности

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. Корневу С.В., к.х.н. Попову А.А., Рудневу А.В., Варьгину 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.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 16-13-10192, 21-13-00414 и РФФИ (проект 18-03-00777 А).

Список цитируемой 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. Du, J. H., Zuo, Y. L., Wang, Z., Ma, J. H., Xi, L. Properties of Co_2FeAl Heusler Alloy Nanoparticles Synthesized by Coprecipitation and Thermal Deoxidation Method. // J. Mater. Sci. Technol. – 2013. – V. 29. – N. 3. – P. 245–248.
6. Руднев, А. В., Лысакова, А. С., Плюснин, 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.
7. 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.
8. 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).

РУДНЕВА Юлия Владимировна

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

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук
Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 15.02.2023

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 17

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090