

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАССИВНЫХ СПЛАВОВ $(1-x)\text{Ni}-x\text{W}$ В РАЗЛОЖЕНИИ 1,2-ДИХЛОРЭТАНА С ПОЛУЧЕНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

© 2022 г. И. В. Мишаков^{a, *}, Ю. И. Бауман^a, А. Р. Потылицына^{a, b}, Ю. В. Шубин^{b, c},
П. Е. Плюсин^{b, c}, В. О. Стояновский^a, А. А. Ведягин^a

^aФБГУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

^bФГАОУВО Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 Россия

^cФБГУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: mishakov@catalysis.ru

Поступила в редакцию 26.08.2021 г.

После доработки 07.09.2021 г.

Принята к публикации 07.09.2021 г.

Работа посвящена поиску эффективных катализаторов для переработки хлорзамещенных углеводородов с получением углеродных наноматериалов. Методом соосаждения синтезирована серия пористых наносплавов $(1-x)\text{Ni}-x\text{W}$ с содержанием вольфрама от 0.5 до 10 мас. %. Все образцы представляют собой однофазные твердые растворы на основе гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки никеля и имеют губчатую структуру. Изучена кинетика углеродной эрозии сплавов $(1-x)\text{Ni}-x\text{W}$ в ходе взаимодействия с реакционной средой, содержащей пары 1,2-дихлорэтана при 600°C. Данный процесс сопровождается быстрой дезинтеграцией сплавов с образованием активных частиц роста углеродных нановолокон (УНВ). Добавление вольфрама приводит к увеличению активности никеля в синтезе УНВ на 10–70%. Наибольший выход УНВ за 2 ч реакции (29.8 г/г_{Ni}) наблюдается на сплаве Ni–W (4 мас. %). Исследованы структурные и морфологические особенности полученного углеродного продукта. Данные электронной микроскопии свидетельствуют о формировании углеродных нитей с выраженной сегментированной структурой. Согласно результатам спектроскопии комбинационного рассеяния добавление вольфрама способствует снижению доли аморфного углерода в составе продукта. По данным низкотемпературной адсорбции азота удельная поверхность углеродного наноматериала составляет 300–400 м²/г.

Ключевые слова: никель, вольфрам, пористые наносплавы, 1,2-дихлорэтан, углеродные нановолокна, сегментированная структура, механизм карбидного цикла

DOI: 10.31857/S0453881122010038

ВВЕДЕНИЕ

Имя Романа Алексеевича Буянова широко известно ученым, работающим в области синтеза и

практического использования углеродных наноматериалов (УНМ). Цикл фундаментальных работ, выполненных под его руководством, позволил сформулировать механизм “карбидного цикла” (МКЦ), лежащий в основе синтеза нановолокнистых углеродных материалов путем каталитического разложения углеводородов на металлах подгруппы железа (Fe, Co, Ni) [1–5]. Знание особенностей функционирования МКЦ позволяет целенаправленно получать углеродные наноматериалы с желаемыми структурными свойствами, текстурными характеристиками и функциональным “покрывом” [5, 6].

Сокращения и обозначения: УНВ – углеродные нановолокна; МКЦ – механизм “карбидного цикла”; ХОО – хлороорганические отходы; ВХМ – винилхлорид мономер; ГДХ – гидродегидрохлорирование; ДХЭ – 1,2-дихлорэтан; АЭС-ИСП – атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой; РФА – рентгенофазовый анализ; ОКР – область когерентного рассеяния; РЭМ – растровая электронная микроскопия; ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия; КР – комбинационное рассеяние; БЭТ – метод низкотемпературной адсорбции азота Брунауэра–Эммета–Теллера; ИП – индукционный период; УЭ – углеродная эрозия.

Впоследствии выяснилось, что источником углерода в синтезе УНМ по МКЦ могут выступать не только обычные углеводороды C_xH_y , но также и их галогензамещенные аналоги. Это открыло перспективу для создания нового эффективного метода каталитической переработки хлорорганических отходов (ХОО), который был запатентован в 1997 г. [7]. Проблема утилизации ХОО, накопленных за долгие годы работы предприятий химической промышленности, уже давно требует решения, угрожая перерасти в масштабную экологическую катастрофу. В качестве примера можно привести отходы, образующиеся в результате крупнотоннажного промышленного процесса синтеза алифатических хлорзамещенных углеводородов (1,2-дихлорэтан, трихлорэтилен, перхлорэтилен и др.). На стадии пиролиза 1,2-дихлорэтана, которая применяется для получения винилхлорид мономера (ВХМ), на 1 тонну продукта образуется порядка 30–50 кг отходов, представляющих собой трудно утилизируемую многокомпонентную смесь полихлорированных углеводородов [8, 9]. Следует отметить, что ежегодно наблюдается рост потребления ВХМ: по прогнозам, в 2023 г. мировое производство ПВХ-пластика достигнет 53 миллионов тонн [10].

Для решения данной проблемы необходимо принятие кардинальных мер. Одним из наиболее эффективных способов переработки хлорзамещенных углеводородов следует признать метод гидродегидрирования (ГДХ) [11–14]. Однако такой подход в основном применим для обезвреживания индивидуальных хлоруглеводородов, в то время как ХОО представляют собой сложную смесь как алифатических, так и ароматических хлорзамещенных углеводородов. В качестве альтернативы методу ГДХ научным коллективом под руководством Романа Алексеевича был предложен способ каталитической переработки ХОО по механизму карбидного цикла с получением УНМ.

Среди дисперсных металлических катализаторов, традиционно используемых в синтезе УНМ, наилучшим образом для разложения хлорированных углеводородов подходят сплавы на основе никеля как наиболее устойчивого металла по отношению к дезактивирующему воздействию хлора [15]. Следует также упомянуть о работах нескольких зарубежных авторских коллективов в области каталитического разложения хлоруглеводородов, где наиболее часто в качестве катализатора изучались нанесенные системы на основе никеля [16–19]. Было показано, что преимущественным продуктом каталитического разложения хлорзамещенных углеводородов являются нитевидные углеродные наноструктуры, имеющие необычно рыхлую упаковку (перистые нити) [20–23]. В то же время оказалось, что производительность нанесенных никелевых катализаторов

редко достигает отметки в $10 \text{ г/г}_{\text{кат}}$ вследствие высокой подверженности наноразмерных частиц никеля к дезактивации.

В дальнейших работах Буянова Р.А. и соавт. был предложен подход, позволяющий значительно увеличить производительность катализаторов на основе никеля в разложении хлоруглеводородов с получением УНМ [24–26]. Подход основан на использовании явления быстрой углеродной эрозии массивных сплавов Ni–M, выступающих в роли предшественников активного катализатора. На примере H_2 -сопряженного разложения 1,2-дихлорэтана было продемонстрировано, что в результате быстрой дезинтеграции массивных сплавов Ni–M происходит спонтанное формирование активных частиц оптимального размера, катализирующих дальнейший рост углеродных наноструктур [27]. Изучение модифицирующего воздействия второго элемента M показало, что добавка небольшого количества (~5%) таких металлов как Cr, Pd, Pt и, в особенности, Mo способствует значительному увеличению активности никеля и практически сводит к нулю вероятность его дезактивации. Позитивное действие молибдена в составе сплава Ni–Mo часто объясняют возникновением синергизма между этими металлами, что позволяет значительно повысить производительность катализатора по углеродному продукту (нанотрубки, нановолокна) [28–30].

В то же время в современной литературе практически отсутствуют сведения об использовании вольфрама в качестве промотирующей сплавной добавки к никелевым катализаторам, применяемым в синтезе УНМ. С другой стороны, опубликовано много примеров успешного применения сплавных металлических катализаторов Ni–W в таких каталитических процессах, как гидрирование ароматических углеводородов [31], переработка природного сырья в биотопливо [32], конверсия целлюлозы [33], сухой риформинг метана [34–36]. Авторы связывают промотирующее действие вольфрама на каталитическую активность никеля с повышением термической стабильности [35, 37], и стабилизацией дисперсности биметаллических частиц Ni–W [32, 35], а также с усилением способности никеля к разрыву C–C-связей [38].

В настоящей работе представлены результаты исследования процесса каталитического разложения 1,2-дихлорэтана по механизму карбидного цикла на массивных сплавах $(1-x)Ni-xW$ с различным содержанием вольфрама (от 0.5 до 10 мас. %). В качестве модельного хлоруглеводорода был традиционно взят 1,2-дихлорэтан, составляющий основу отходов производства винилхлорида. Разработанная методика синтеза позволила обеспечить получение однофазных твердых растворов Ni–W (сплавов) во всем диапазоне концентраций вольфрама. Изучено влияние содержания воль-

фрама на кинетику углеродной эрозии пористых наносплавов Ni–W и скорость последующего роста углеродного наноматериала (гравиметрия *in situ*), а также структурные особенности и спектральные характеристики полученного углеродного продукта.

Посвящаем эту работу памяти выдающегося ученого, нашего учителя и вдохновителя, Буянова Романа Алексеевича, который во многом предопределил успех работ в этой области катализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные реагенты

Для приготовления сплавов $(1-x)\text{Ni}-x\text{W}$ применяли следующие реактивы: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ (“х. ч.”), H_2WO_4 (“ч.”), ацетон (“х. ч.”) и аммиак в концентрации 25% (“ос. ч.”). $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ синтезировали по методике [39]. При проведении каталитических экспериментов использовали 1,2-дихлорэтан (ДХЭ, “х. ч.”), а также аргон и водород высокой чистоты.

Синтез и исследование сплавов $(1-x)\text{Ni}-x\text{W}$

Пористые наносплавы $(1-x)\text{Ni}-x\text{W}$ получали методом соосаждения солей из совместного раствора с последующим восстановлением осадка в атмосфере водорода. Необходимое количество H_2WO_4 растворяли в концентрированном аммиаке при нагревании. К приготовленному раствору добавляли рассчитанное количество $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ при постоянном перемешивании до полного растворения. Полученный совместный раствор приливали к 15-кратному объему охлажденного до 5°C ацетона при интенсивном перемешивании. Выпавший осадок отфильтровывали и сушили в течение нескольких часов при комнатной температуре, а затем нагревали в атмосфере водорода со скоростью 20°C/мин до 800°C и выдерживали при этой температуре в течение 1 ч. Образцы сплавов обозначали $(1-x)\text{Ni}-x\text{W}$, где x – расчетное содержание вольфрама (мас. %). Монометаллический образец сравнения (100Ni) был синтезирован аналогичным образом.

Химический состав и чистоту полученных сплавов $(1-x)\text{Ni}-x\text{W}$ контролировали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) на приборе iCAP-6500 (“Thermo Scientific”, США).

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (“Shimadzu”, Япония) с излучением CuK_α (Ni-фильтр) при длине волны 1.54178 Å. Для определения фазового состава выполняли сканирование в диапазоне углов 2θ от 10° до 100° с шагом 0.05°. Идентификацию фаз осуществляли с использованием данных из картотеки PDF [40]. Для более точного расчета

параметров ячейки проводили сканирование в диапазоне углов $2\theta = 140^\circ-147^\circ$ с шагом 0.02° и временем накопления в одной точке 10 с. Параметры кристаллической ячейки твердых растворов определяли по положению рефлекса (331), пользуясь программой PowderCell 2.4 [41]. Средний размер кристаллитов (областей когерентного рассеяния, ОКР) вычисляли по уширению рефлексов 111, 200 и 220, используя уравнение Шеррера [42]. Расчет ОКР и описание дифракционных рефлексов функцией Пирсона выполняли с помощью программы WinFit 1.2.1 [43].

Кинетические эксперименты

Кинетику каталитического разложения ДХЭ с образованием углеродных нановолокон (УНВ) изучали в проточном кварцевом реакторе, оснащенном микровесами Мак-Бена, что позволяло регистрировать накопление углеродного продукта в режиме реального времени [15]. Навеска исходного образца сплава составляла 2.00 ± 0.02 мг. Процесс проводили при температуре 600°C. Продолжительность каждого эксперимента составляла 2 ч. Реакционная смесь содержала пары ДХЭ (7 об. %), водород (37 об. %) и аргон (остальное). Избыток водорода был необходим для эффективного протекания углеродной эрозии пористых наносплавов и стабилизации работы формирующихся активных частиц катализатора. По окончании эксперимента полученный углеродный продукт охлаждали в потоке аргона до комнатной температуры. Образцы УНВ обозначали УНВ- $(1-x)\text{Ni}-x\text{W}$, где x – расчетное содержание вольфрама (мас. %).

Физико-химические методы исследования углеродного материала

Структуру и морфологию углеродного продукта изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на электронном микроскопе JSM-6460 (“JEOL”, Япония) при увеличении от 8 до 100000 раз. Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили с использованием прибора Hitachi HT7700 (“Hitachi”, Япония, ускоряющее напряжение 100 кВ, вольфрамовый электрод), оснащенного системой STEM.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) сняты на Рамановском спектрометре Horiba Jobin Yvon LabRAM HR UV-VIS-NIR Evolution (“Horiba”, Япония), оснащенном микроскопом Olympus BX41 и аргоновым лазером с длиной волны 514.5 нм. Мощность лазерного излучения в фокусном пятне диаметром ~2 мкм составляла менее 0.8 мВт для предотвращения перегрева образца.

Текстуальные характеристики полученных углеродных материалов определяли методом низко-

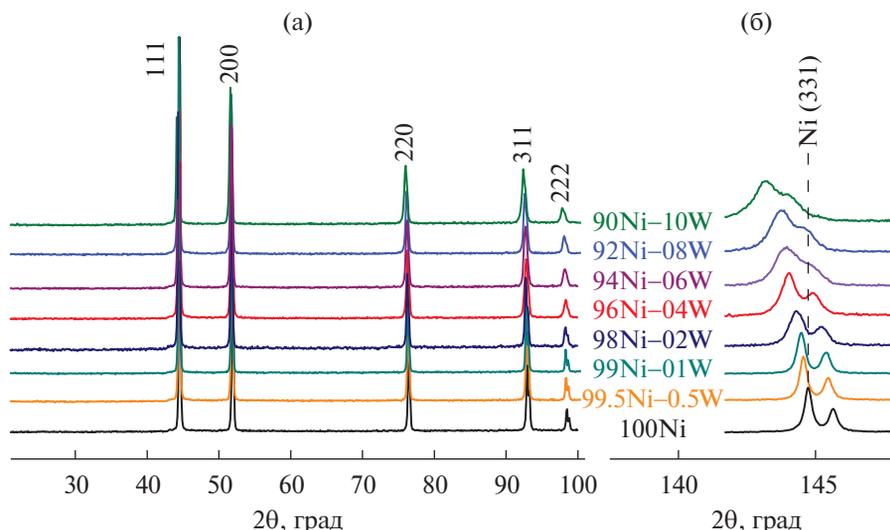


Рис. 1. Дифрактограммы синтезированных образцов $(1-x)\text{Ni}-x\text{W}$: (а) – область $2\theta = 20^\circ-100^\circ$; (б) – область дальних углов в районе $2\theta \sim 145^\circ$.

температурной адсорбции азота (БЭТ). Изотермы адсорбции снимали при 77 К на автоматизированном приборе ASAP-2400 (“Micromeritics”, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование сплавов $(1-x)\text{Ni}-x\text{W}$ методом РФА

Фазовый состав синтезированных образцов пористых наносплавов $(1-x)\text{Ni}-x\text{W}$ был детально изучен методом РФА. В качестве образца сравнения был взят монометаллический образец 100Ni. На рис. 1а представлены дифрактограммы полученных образцов в диапазоне углов $2\theta = 20^\circ-100^\circ$. Все образцы характеризуются одинаковым набором пиков, которые соответствуют гцк-решетке никеля. Также на рис. 1б отдельно представлен рефлекс никеля (331) в дальней области ($2\theta \sim 145^\circ$), на примере которого отчетливо видно, что с ростом доли вольфрама в сплаве наблюдается характерный сдвиг дифракционных пиков в сторону малых углов. Такое смещение пиков объясняется увеличением параметра ячейки ГЦК-фазы, что связано с вхождением в кристаллическую решетку никеля атомов вольфрама, имеющих больший радиус. Учитывая отсутствие на дифрактограмме дополнительных пиков, принадлежащих вольфраму, можно сделать вывод о том, что все синтезированные образцы представляют собой однофазные твердые растворы замещения (сплавы $(1-x)\text{Ni}-x\text{W}$) на основе ГЦК-решетки никеля.

В табл. 1 представлены основные рентгенометрические характеристики полученных сплавов. Рассчитанные параметры ячейки позволили установить истинный состав полученных твердых

растворов, который незначительно отличается от заданного при синтезе.

Также следует отметить, что добавление вольфрама влияет на размер первичного кристаллита (ОКР). Из табл. 1 видно, что средний размер кристаллитов находится в диапазоне от 30 до 70 нм и имеет тенденцию к уменьшению с ростом содержания вольфрама.

Вторичная структура синтезированных сплавов была исследована методом РЭМ. Характерные микроснимки представлены на рис. 2 для твердых растворов с содержанием вольфрама 2, 4 и 10 мас. %. Образцы представляют собой совокупность сплавленных между собой частиц, составляющих единую пористую матрицу. Синтезированные сплавы имеют “губчатую” структуру и характеризуются достаточно развитой внешней поверхностью. Видно, что введение вольфрама (вне зависимости от его концентрации) практически не сказывается на структуре образцов. Их удельная поверхность достигает $10 \text{ м}^2/\text{г}$, что обеспечивает повышенную реакционную способность по сравнению с непористыми массивными аналогами [27].

Каталитическое разложение 1,2-дихлорэтана

Синтезированные пористые наносплавы были использованы в качестве предшественников катализаторов в реакции разложения ДХЭ. На рис. 3а представлены кинетические кривые накопления углеродного продукта в ходе реакции разложения ДХЭ. Помимо ДХЭ реакционная смесь содержала избыток водорода, необходимый для эффективного протекания углеродной эрозии и стабилизации работы катализатора, и

Таблица 1. Рентгенометрические характеристики и химический состав исследованных образцов $(1-x)\text{Ni}-x\text{W}^*$

Образец	Заданный состав сплава, мас. % W	Параметр ячейки, Å	Истинный состав сплава, мас. %/ат. % W	ОКР, нм
100Ni	0	3.525	0	70
99.5Ni–0.5W	0.5	3.525	0.6/0.2	60
99Ni–1W	1	3.526	1.1/0.4	72
98Ni–2W	2	3.527	2.1/0.7	56
96Ni–4W	4	3.529	4.4/1.4	53
94Ni–6W	6	3.532	6.3/2.1	35
92Ni–8W	8	3.535	9.0/3.1	37
90Ni–10W	10	3.542	11.0/3.8	30

* По данным РФА и АЭС-ИСП.

аргон для разбавления. Видно, что начальный участок кривой характеризуется достаточно длительной “задержкой”, которая в дальнейшем будет называться “индукционным периодом” (ИП) [24]. В качестве критерия окончания ИП условно принято значение привеса образца 100%. Для большей наглядности начальный участок кинетических кривых показан на рис. 3б. Увеличение

массы образца в ходе индукционного периода происходит в результате дезинтеграции массивного наносплава с образованием дисперсных частиц, катализирующих рост углеродного продукта. Как можно видеть, продолжительность ИП зависит от состава сплава: добавление вольфрама способствует его увеличению. Следует отметить, что введение даже малого количества вольфрама

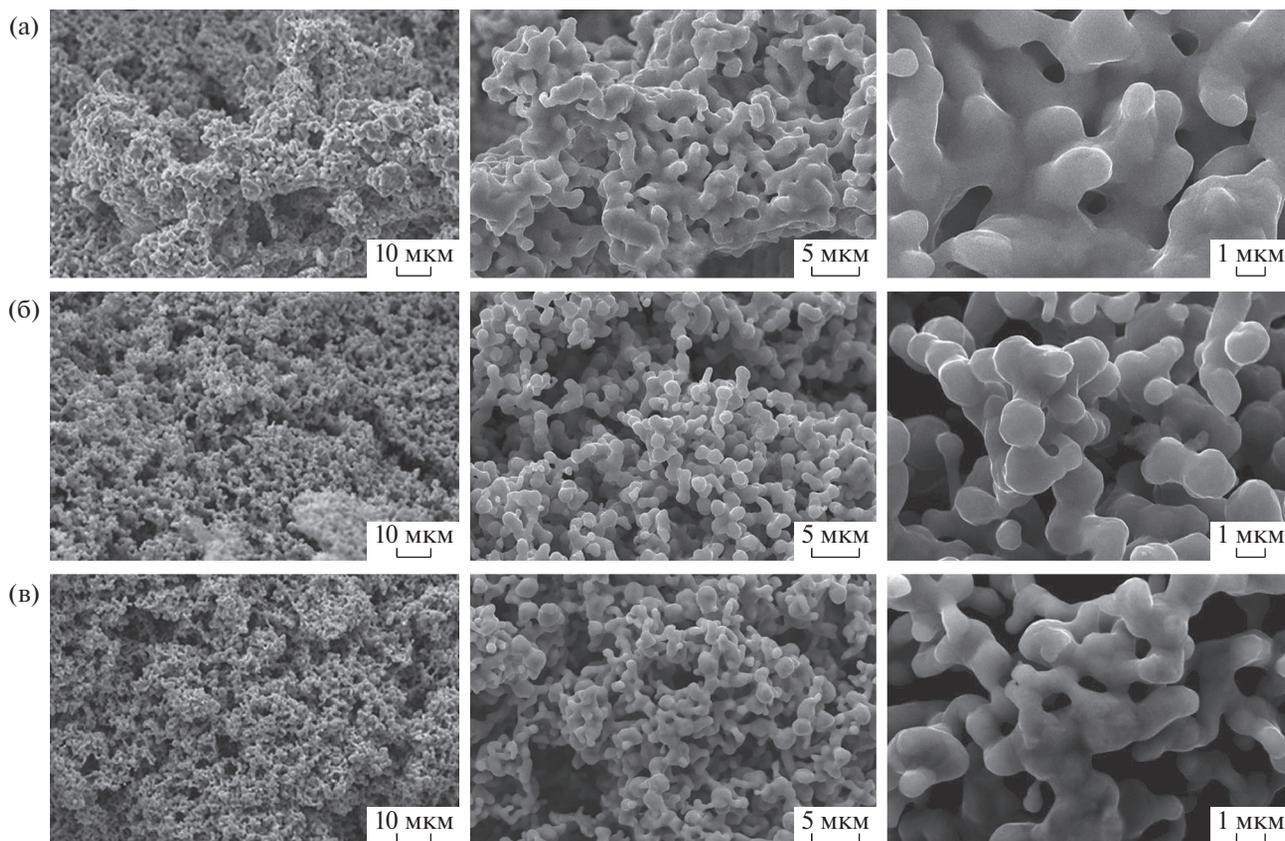


Рис. 2. Вторичная структура образцов пористых наносплавов $\text{Ni}_{1-x}\text{W}_x$: (а) – 98Ni–2W; (б) – 96Ni–4W; (в) – 90Ni–10W по данным РЭМ.

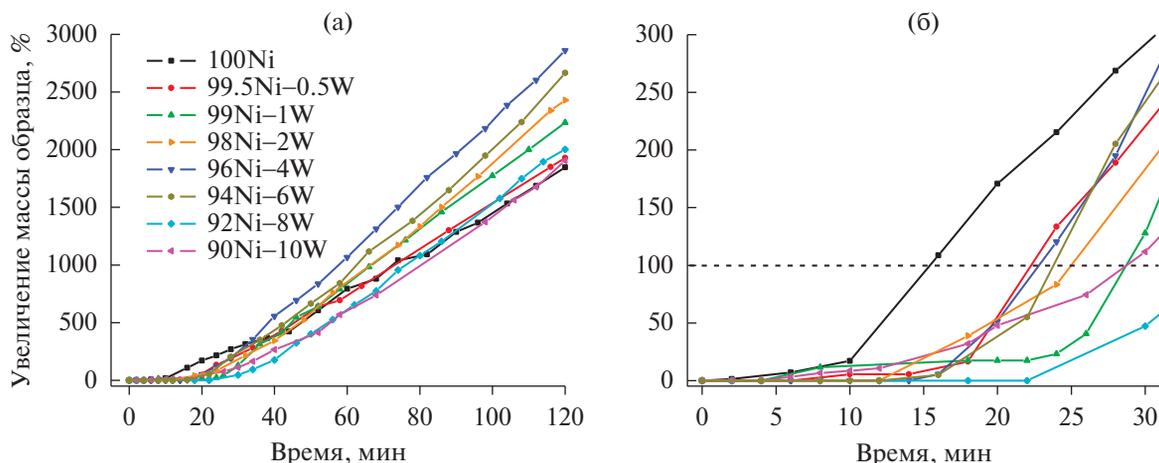


Рис. 3. Кинетика накопления углеродного продукта в реакции разложения 1,2-дихлорэтана при 600°C на образцах с различным содержанием вольфрама: (а) – полные кинетические кривые; (б) – начальный участок кривых, демонстрирующий продолжительность индукционного периода до увеличения массы образца на 100% (пунктирная линия).

(0.5 мас. %) приводит к заметному замедлению процесса углеродной эрозии и увеличению продолжительности ИП на ~8 мин.

В табл. 2 сопоставлены результаты измерения продолжительности ИП для образцов с различным содержанием вольфрама. Наши предыдущие исследования показали, что наличие ИП связано с протеканием процесса углеродной эрозии (УЭ) массивного сплава предшественника катализатора [44]. По мнению исследователей, процесс УЭ начинается с растворения углерода, освобождающегося в результате разложения углеродсодержащего субстрата на поверхности сплава. В дальнейшем происходит зарождение и рост фазы графита в области межзеренных границ сплава, что приводит к его быстрой фрагментации (дизинтеграции) с образованием дисперсных частиц, катализирующих рост углеродного продукта [45–47]. Интенсивное накопление углеродного структури-

рованного продукта на катализаторе приводит к резкому увеличению массы образца, что и наблюдается на кинетической кривой. Вторая фаза данного процесса связана с отложением углеродного материала, и ее анализ позволяет рассчитать удельную скорость накопления продукта. Из табл. 2 следует, что добавление вольфрама во всех случаях приводит к увеличению скорости отложения углеродного продукта на 10–70%, по сравнению с реперным образцом 100Ni.

Для наглядности на рис. 4 показано, как влияет содержание вольфрама в сплаве на продолжительность ИП. Видно, что данная зависимость не является линейной и характеризуется выраженным минимумом в области 4–6 мас. %. В этом диапазоне процесс УЭ для сплавов Ni–W протекает наиболее эффективно. Дальнейшее повышение концентрации вольфрама до 8–10 мас. % приводит к увеличению ИП почти в 2 раза, что го-

Таблица 2. Кинетические характеристики процесса накопления УНМ на модельных сплавах $(1-x)\text{Ni}-x\text{W}$ в реакции разложения ДХЭ при 600°C

Образец	Продолжительность ИП – 100%, мин	Удельная скорость накопления УНМ*, мг/мин	Выход УНВ, г/г _{Ni}
100Ni	16	17.4	18.5
99.5Ni–0.5W	22	19.1	19.4
99Ni–1W	29	23.2	22.5
98Ni–2W	25	25.6	24.8
96Ni–4W	22	28.9	29.8
94Ni–6W	24	26.6	28.4
92Ni–8W	34	23.0	21.7
90Ni–10W	28	20.2	21.1

* Измерена в интервале 30–120 мин.

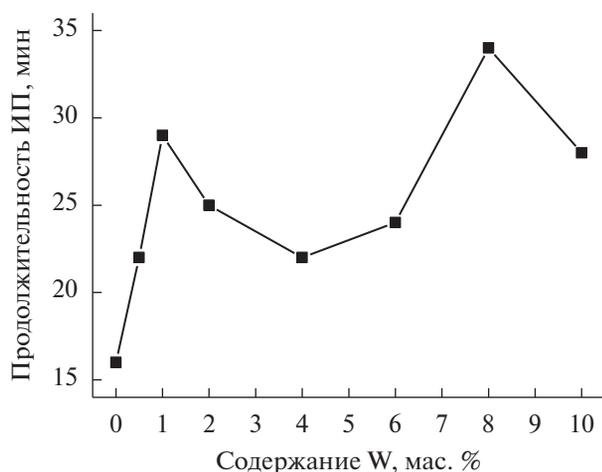


Рис. 4. Зависимость продолжительности ИП от содержания вольфрама в исходном сплаве.

ворит о затрудненном характере протекания дезинтеграции сплава.

На рис. 5 приведена диаграмма, демонстрирующая зависимость скорости накопления углеродного продукта в ходе фазы интенсивного роста УНВ (30–120 мин). Как следует из диаграммы, добавление вольфрама оказывает промотирующий эффект на каталитическую активность никеля, увеличивая скорость роста УНВ на 10–70%. Обращает на себя внимание экстремальный характер зависимости скорости роста УНВ от содержания вольфрама. Максимальная скорость зафиксирована для образца 96Ni–4W. Этот образец также демонстрирует наибольший удельный выход углеродного продукта, отнесенный к количеству никеля в сплаве (29.8 г/г_{Ni}). Это практически в 1.5 раза превышает производительность образца сравнения 100Ni (18.5 г/г_{Ni}). Дальнейшее увеличение концентрации вольфрама приводит к обратному эффекту снижения выхода углеродного материала. Таким образом, на основании кинетических данных можно заключить, что существует оптимальный диапазон содержания вольфрама в составе сплава Ni–W с максимумом около 4 мас. %. Подобная картина, свидетельствующая о промотирующем эффекте малых концентраций второго металла, также наблюдалась нами для других бинарных сплавах никеля, например, Ni_{1-x}–Mo_x [48] и Ni_{1-x}–Pt_x [49].

Следует отметить, что в литературе практически отсутствуют сведения о синтезе углеродных материалов с использованием никель-вольфрамовых катализаторов. В то же время в работе [34] были охарактеризованы углеродные наноструктуры, полученные на катализаторе Ni–W/SiO₂ в качестве побочного продукта в реакции сухого риформинга метана. Материал был представлен длинными нитями, по структуре представляю-

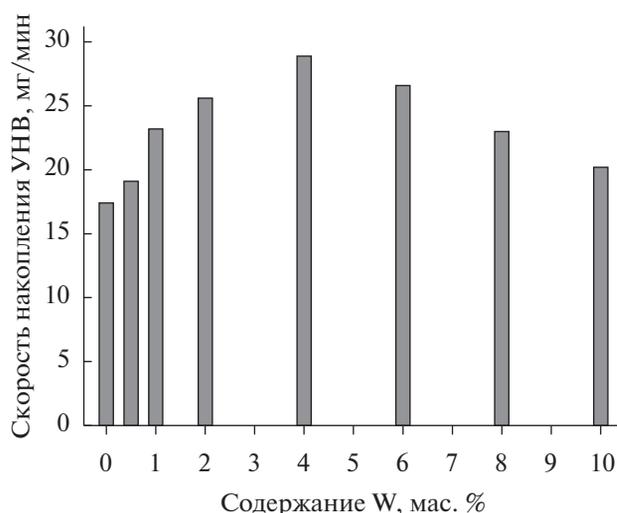


Рис. 5. Зависимость скорости накопления УНВ в ходе разложения ДХЭ при 600°C от содержания вольфрама в сплаве (1-x)Ni-xW.

щими собой многостенные углеродные нанотрубки. Однако в данном примере вольфрам играл роль добавки, подавляющей процесс отложения углерода. В нашем же случае введение вольфрама в небольшой концентрации способствовало заметному усилению каталитической способности никеля в синтезе углеродного материала как целевого продукта. Полученный результат позволяет поставить вольфрам в один ряд с такими эффективными промотирующими добавками как палладий, хром и молибден [48, 50, 51].

Исследование образцов УНВ методами РЭМ и ПЭМ

Анализ морфологии и вторичной структуры углеродных материалов был произведен при помощи методов электронной микроскопии. На рис. 6 приведена подборка снимков РЭМ синтезированных углеродных наноматериалов. В качестве примера показаны образцы УНВ, полученные на сплавах Ni–W с содержанием вольфрама 1, 4 и 8 мас. %. Для оставшихся образцов данные не приводятся, поскольку они не имеют значительных отличий. Из снимков видно, что морфология образцов представлена преимущественно углеродными нитями разной длины. Диаметр нитей находится в диапазоне 200–500 нм.

Вторичная структура углеродных образцов во всех случаях является сегментной. Термин “сегментированные” был предложен ранее для углеродных нитей с регулярным чередованием графеновых пакетов, имеющих различную плотность упаковки [27, 52]. На снимках можно также видеть металлические частицы, встроенные в структуру углеродных нитей. Наблюдаемые частицы выполняют функцию активных центров, на кото-

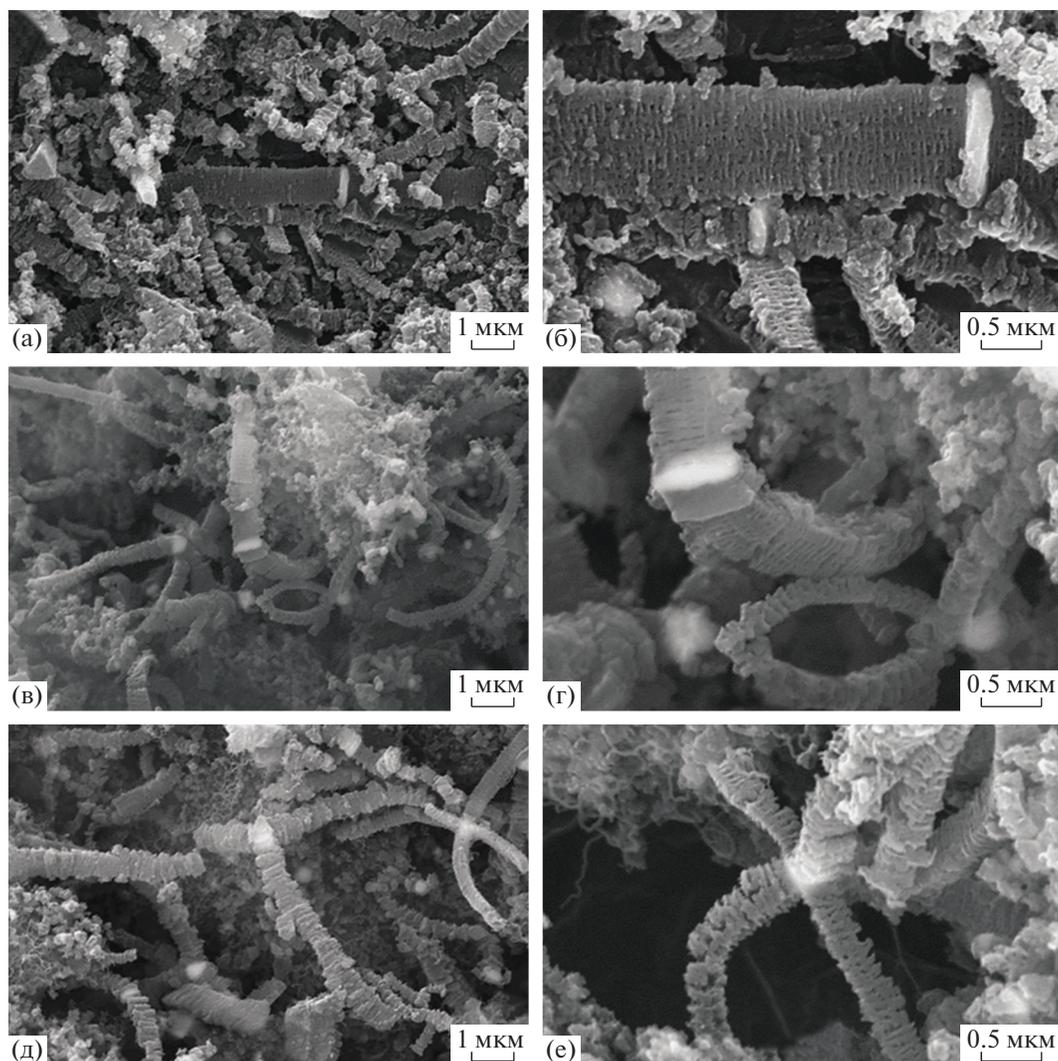


Рис. 6. Снимки РЭМ образцов УНВ–99Ni–1W (а, б), УНВ–96Ni–4W (в, г) и УНВ–92Ni–8W (д, е), полученных при разложении ДХЭ (600°С, 2 ч) на соответствующих сплавах.

рых происходит рост углеродных наноструктур. Формирование каталитических частиц произошло спонтанно в ходе дезинтеграции исходного сплава под действием углеродной эрозии. Каждая дисперсная частица сплава Ni–W, отделившаяся от массивного предшественника, впоследствии служит катализатором разложения молекул ДХЭ с образованием HCl и твердофазного продукта – УНВ.

Сравнивая структуру и устройство образцов УНВ, полученных на катализаторах с разным содержанием вольфрама, следует отметить, что принципиальной разницы между ними не наблюдается (рис. 6). Заметим, что углеродные нити могут одновременно расти в нескольких направлениях – от двух до четырех и даже более. В таких случаях одна частица является центром зарождения и формирования сразу нескольких углеродных нановолокон. Все наблюдаемые нити имеют сегмент-

ную структуру, при этом некоторые характеризуются весьма рыхлой упаковкой (рис. 6е).

Для детального исследования первичной структуры углеродных нановолокон был использован метод просвечивающей электронной микроскопии. На рис. 7 представлены характерные снимки углеродного материала, синтезированного на наиболее активном сплаве 96Ni–4W. На снимках ПЭМ также хорошо видна сегментная структура нитей, представленная массивом из параллельных “чешуек”, между которыми располагается графитоподобная масса с более рыхлой упаковкой. На рис. 7б–7г крупным планом показаны металлические частицы размером 200–300 нм, имеющие различную геометрическую форму. Очевидно, что морфология активной частицы зависит от количества углеродных нитей, одновременный рост которых она осуществляет.

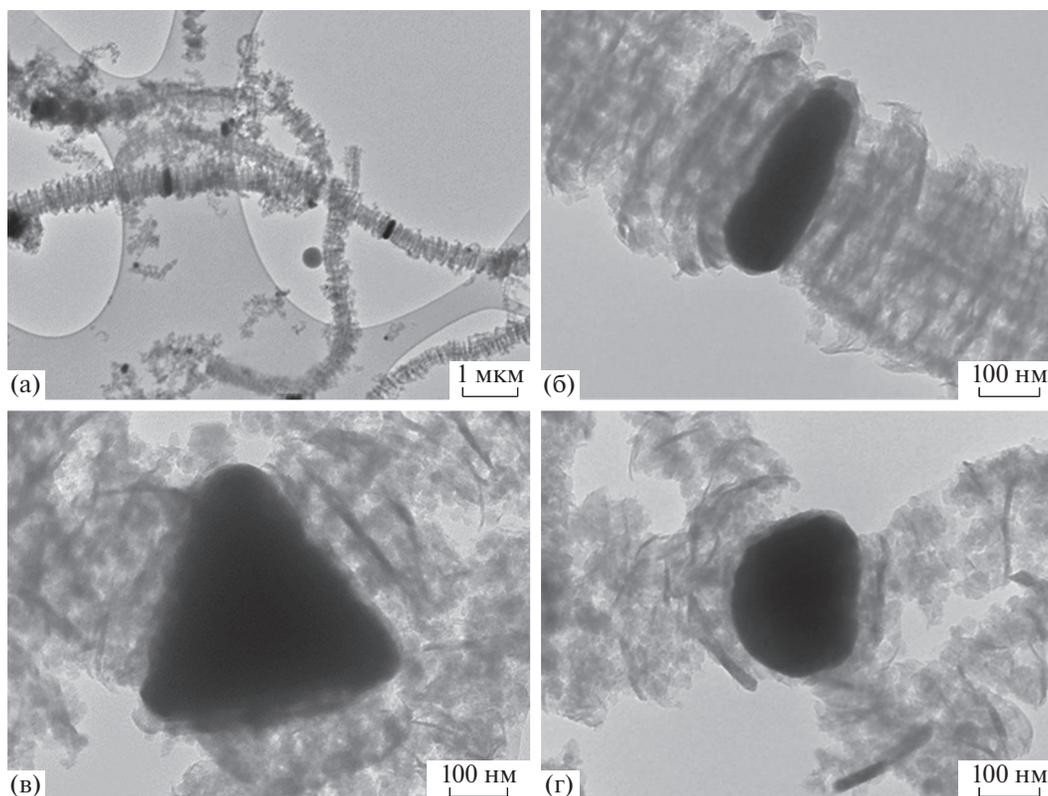


Рис. 7. Морфология активных частиц и первичная структура углеродных нитей в осевом образце УНВ, полученного в результате разложения ДХЭ на сплаве 96Ni–4W (600°C, 2 ч).

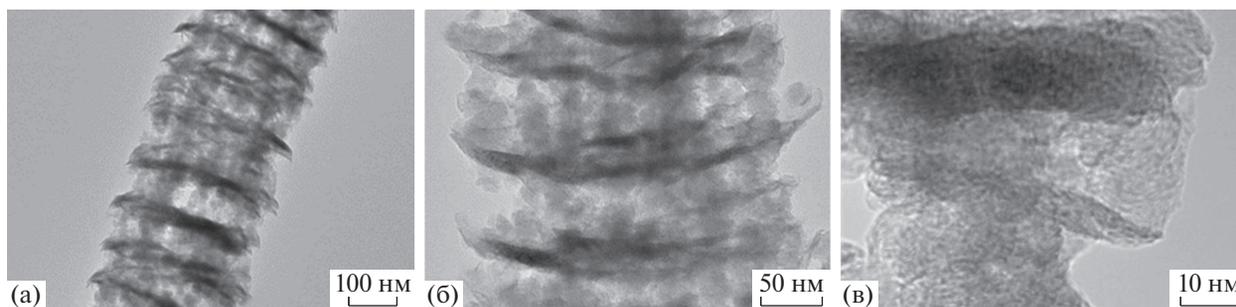


Рис. 8. Тонкая структура углеродных нановолокон в составе образца УНВ–96Ni–4W.

Тонкое устройство сегментированных углеродных нитей можно наблюдать на рис. 8. Хорошо видно, что структура углеродных нитей сформирована из набора плотных графеновых пакетов (“чешуек”), между которыми располагается более рыхлый графитоподобный материал. Толщина чешуек, рассчитанная из снимков ПЭМ, варьирует в диапазоне от 15 до 40 нм, что соответствует примерно 45–120 слоям графена. На рис. 8б также стоит отметить флуктуацию плотности графитоподобной структуры не только в продольном, но и поперечном направлении. Таким образом, неравномерность упаковки графита

в теле нитей проявляется в двух взаимно перпендикулярных направлениях.

Наличие характерных флуктуаций плотности упаковки графита свидетельствует об импульсном характере отложения углерода на поверхности активной частицы. В свою очередь, периодичность отложения графита связан с протеканием процессов хлорирования/дехлорирования на поверхности активных металлических частиц [27, 53]. Механизм карбидного цикла для случая разложения $C_2H_4Cl_2$ можно описать следующим образом:

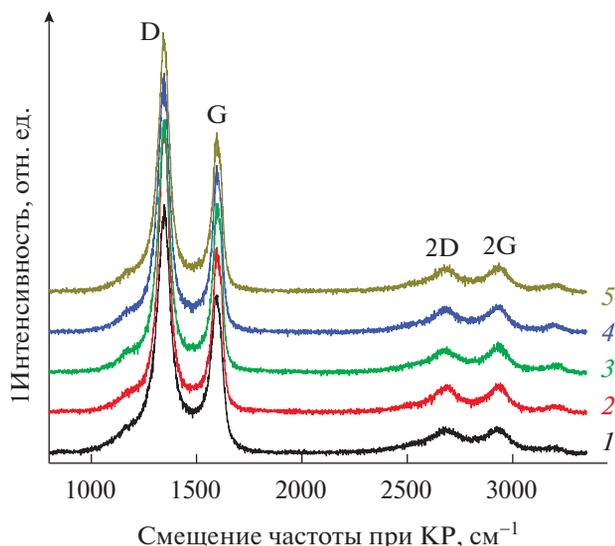
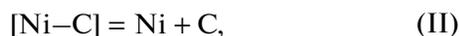
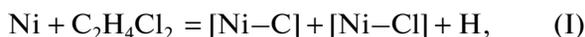


Рис. 9. Обзорные спектры комбинационного рассеяния (КР) образцов УНВ, полученных при разложении ДХЭ за 2 ч при 600°C на сплавах: 1 – 100Ni; 2 – 98Ni–2W; 3 – 96Ni–4W; 4 – 94Ni–6W; 5 – 92Ni–8W.



На первом этапе происходит разложение молекул ДХЭ на поверхности каталитических частиц никеля (I), сопровождающееся образованием метастабильного карбидоподобного соединения $[\text{Ni}-\text{C}]$ [15, 54]. Последующее разложение метастабильного карбидоподобного соединения (II) обуславливает диффузионный перенос атомов углерода в объеме металлической частицы к месту роста графитоподобных нитей. Протекание реакции (I) сопровождается появлением хемосорбированного хлора $[\text{Ni}-\text{Cl}]$, который блокирует поверхность никеля, препятствуя дальнейшей хемосорбции молекул субстрата. На следующем этапе процесса (III) происходит “очистка” поверхности от хлора (дехлорирование) в результате его связывания с водородом, который присутствует в избытке в реакционной системе. Дехлорирование поверхности приводит к ее реактивации, тем самым обеспечивая возможность для разложения последующих “порций” углеродсодержащего субстрата. Побочная реакция (IV) представляет собой частичную газификацию углерода с образованием примеси метана в составе газофазных продуктов.

Чередование процессов хлорирования/дехлорирования, протекающих на поверхности катализатора, объясняет возникновение дискретного (прерывистого) характера диффузии атомов угле-

рода к местам формирования фазы графита [53, 55, 56]. Таким образом, наличие хлора в реакционной системе является основной причиной формирования углеродных нитей с ярко выраженной сегментированной структурой [20, 27].

Исследование образцов УНВ методом КР-спектроскопии

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР), в отличие от методов микроскопии, позволяет получить усредненную, объемную информацию о структуре углеродных материалов. КР-спектры первого порядка образцов УНВ, полученных в результате разложения ДХЭ (рис. 9), характеризуются наличием линий G в области $\sim 1597 \text{ см}^{-1}$, соответствующих разрешенным колебаниям E_{2g} гексагональной решетки графита [57]. Также в спектрах присутствуют линии D $\sim 1344 \text{ см}^{-1}$ и $D_2 \sim 1617 \text{ см}^{-1}$, связанные с “дыхательной” модой A_{1g} , которая становится КР-активной в результате двухэтапного процесса рассеяния электронов с участием дефектов или границ кристалла [58–60].

Линии $D_3 \sim 1540 \text{ см}^{-1}$ и $D_4 \sim 1200 \text{ см}^{-1}$, соответствующие аморфному углероду и разупорядоченной решетке графита или полиенов [61] и характерные для сажи и родственных углеродсодержащих материалов, имеют средние относительные интенсивности $I_{D_3/G} \sim 0.2$ и $I_{D_4/G} \sim 0.15$. Для описания линий второго порядка использовали стандартный набор линий 2D, D + D_2 , $2D_2$ и $G^* \sim D_4 + D$. Каждая из линий 2D, D + D_2 аппроксимируется двумя линиями с сильно отличающейся полушириной $\text{HWHM} \sim 100$ и $\sim 320 \text{ см}^{-1}$, что может коррелировать как с неоднородностью структуры углеродного нановолокна, так и характеризовать процесс его роста.

Как видно из табл. 3, при увеличении концентрации вольфрама в составе сплава $(1-x)\text{Ni}-x\text{W}$ меняется соотношение интенсивностей I_D/I_G , однако эти изменения происходят в небольшом интервале: от 1.62 до 1.93. Соотношение I_D/I_G определяет латеральный размер кластеров (L_a), который можно оценить, исходя из известного соотношения $I_D/I_G \sim C_1 L_a^2$, где коэффициент $C_1 = 0.0055$ (514.5 нм) [59]. Результаты расчетов показывают, что размеры кластеров L_a варьируют в очень узком диапазоне 17.1–18.7 Å (табл. 3). Это позволяет заключить, что введение вольфрама в состав сплава не оказывает существенного влияния на характер отложения каталитического углерода.

Следует отметить, что доля аморфного углерода при введении вольфрама в состав сплава значительно снижается, о чем можно судить по заметному уменьшению соотношения $I_{D_3/G}$ (с 0.23

Таблица 3. Зависимость параметров I_D/I_G , I_{D_3}/I_G и I_{2D}/I_G от содержания вольфрама в составе исходных сплавов $(1-x)\text{Ni}-x\text{W}$

Образец УНВ	Соотношение интенсивностей полос			Латеральный размер кластера (L_a), Å
	I_D/I_G	I_{D_3}/I_G	I_{2D}/I_G	
УНВ–100Ni	1.82	0.23	0.16	18.2
УНВ–98Ni–2W	1.93	0.10	0.23	18.7
УНВ–96Ni–4W	1.62	0.10	0.21	17.1
УНВ–94Ni–6W	1.69	0.14	0.22	17.5
УНВ–92Ni–8W	1.78	0.15	0.23	18.0

до 0.10–0.15) при синхронном увеличении интенсивности линий второго порядка I_{2D}/I_G (табл. 3). Таким образом, введение вольфрама в малой концентрации (2–4 мас. %) в состав сплава Ni–W приводит к подавлению параллельного процесса образования некаталитических форм углерода, который преимущественно является аморфным. Этот вывод хорошо согласуется с литературными данными [35, 36], где было показано, что добавление вольфрама к никелю (катализатор $\text{Ni}_{17}\text{W}_3/\text{SiO}_2$) подавляет нежелательный процесс отложения аморфного углерода (снижение количества кокса в 77 раз по сравнению с катализатором Ni/SiO₂).

Высокая степень разупорядоченности структуры углеродных нитей и большое количество дефектов и “пропусков” в упаковке графеновых слоев во многом определяют текстурные характеристики получаемого углеродного материала. По данным метода низкотемпературной адсорбции/десорбции азота (БЭТ) удельная поверхность полученных образцов УНВ находится в диапазоне 300–400 м²/г, при этом объем пор достигает значения 0.8 см³/г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе были синтезированы образцы пористых сплавов $(1-x)\text{Ni}-x\text{W}$ с содержанием вольфрама от 0.5 до 10 мас. % и изучены в качестве предшественников катализатора для разложения ДХЭ по механизму карбидного цикла. Установлено, что добавление вольфрама приводит к некоторому замедлению процесса углеродной эрозии сплава Ni–W, протекающей в ходе индукционного периода реакции. В то же время введение вольфрама ведет к интенсификации роста углеродного продукта во второй фазе процесса, когда завершается стадия дезинтеграции сплава и формирования активных частиц, играющих роль активных центров роста УНВ. Найдено, что добавление малых количеств вольфрама к никелю способствует увеличению его производительности до 1.5 раз. Отмечается выраженная куполообразная зависимость скорости накопления УНВ от концентрации вольфрама, имеющая максимум в области

4 мас. %. Таким образом, вольфрам следует отнести к числу эффективных добавок М, используемых в составе сплавов Ni–М для повышения активности никеля и стабилизации его работы.

Примечательно, что добавление вольфрама в состав катализатора практически не влияет на морфологию и структуру получаемого углеродного материала. Во всех случаях углеродный продукт представлен нитями субмикронного диаметра с ярко выраженной сегментированной структурой. Возникновение столь необычной структуры объясняется наличием хлора в реакционной системе, который привносит периодические пертурбации в характер диффузии и отложения углерода. По данным КР-спектроскопии добавка вольфрама приводит к снижению доли аморфного углерода, имеющего некаталитическое происхождение. Углеродный продукт, образующийся в результате каталитической переработки 1,2-дихлорэтана на сплавном катализаторе Ni–W, характеризуется развитой поверхностью и пористостью ($S_{\text{БЭТ}} = 300\text{--}400$ м²/г, $V_{\text{пор}} = 0.5\text{--}0.8$ см³/г), что делает его привлекательным компонентом для создания функциональных материалов и композитов.

Таким образом, цикл работ в области каталитической переработки хлоруглеводородов, начатый под руководством Буянова Романа Алексеевича, продолжается и сегодня. Мы верим, что в скором будущем практически важным результатом этих работ явится создание эффективного катализатора и технологии утилизации многокомпонентных хлорорганических отходов с получением ценного углеродного наноматериала, востребованного на рынке наукоемкой продукции.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390054-1). Синтез и рентгенофазовый анализ образцов пористых наносплавов произведен при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 21-13-00414).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят А.Н. Серкову и М.Н. Волочаева за помощь в исследовании образцов методами электронной микроскопии.

Анализ физико-химических свойств образцов был проведен с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Национальный центр исследования катализаторов”. Исследование образцов методом ПЭМ было проведено с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Буянов Р.А., Чесноков В.В., Афанасьев А.Д., Бабенко В.С. // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. № 4. С. 1021.
2. Буянов Р.А., Чесноков В.В., Афанасьев А.Д. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 1. С. 207.
3. Чесноков В.В., Буянов Р.А., Афанасьев А.Д. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 2. С. 477.
4. Буянов Р.А., Чесноков В.В. // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т. 13. № 1. С. 37.
5. Чесноков В.В., Буянов Р.А. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 7. С. 675.
6. Чесноков В.В., Буянов Р.А. // Серия. Критические технологии. Мембраны. 2005. Т. 4. С. 75.
7. Пат. RU 2093228 С1, 1997.
8. Карташов Л.М., Коблов А.А., Ткач Д.В. // Вестник МИТХТ. 2007. № 6. Т. 2. С. 35
9. Демина Т.Я., Шаяхметова Л.Р. // Вестник ОГУ. 2005. Т. 2. С. 10.
10. Garside M. Global production capacity of vinyl chloride monomer 2018 and 2023. Режим доступа: <https://www.statista.com/statistics/1063677/global-vinyl-chloride-monomer-production-capacity/>
11. Flid M.R., Kartashov L.M., Treger Y.A. // Catalysts. 2020. V. 10. P. 216.
12. Голубина Е.В., Локтева Е.С., Кавалерская Н.Е., Маслаков К.И. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 3. С. 410.
13. Генцлер А.Г., Симагина В.И., Нецкина О.В., Комова О.В., Цыбуля С.В., Абросимов О.Г. // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 1. С. 66.
14. Рябошапка Д.А., Локтева Е.С., Голубина Е.В., Харланов А.Н., Маслаков К.И., Камаев А.О., Шумянец А.В., Липатова И.А., Школьников Е.И. // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 1. С. 55.
15. Мишаков И.В., Чесноков В.В., Буянов Р.А., Пахомов Н.А. // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. № 4. С. 598.
16. Liu S., Martin-Martinez M., Alvarez-Montero M., Arevalo-Bastante A., Rodriguez J.J., Gomez-Sainero L.M. // Catalysts. 2019. V. 9. № 9. P. 733.
17. Martino M., Rosal R., Sastre H., Diez F.V. // Appl. Catal. B: Environ. 1999. V. 20. P. 301.
18. Legawiec-Jarzyna M., Srebrowata A., Juszczyk W., Karpinski Z. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2004. V. 224. P. 171.
19. Srebrowata A., Juszczyk W., Kaszkur Z., Sobczak J.W., Kepinski L., Karpinski Z. // Appl. Catal. A: General. 2007. V. 319. P. 181.
20. Мишаков И.В., Чесноков В.В., Буянов Р.А., Чувилин А.Л. // Докл. АН. 2002. Т. 386. № 1. С. 65.
21. Мишаков И.В., Буянов Р.А., Зайковский В.И., Стрельцов И.А., Ведягин А.А. // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 6. С. 916.
22. Mishakov I.V., Chesnokov V.V., Buyanov R.A., Chuvilin A.L. // React. Kinet. Catal. Lett. 2002. V. 76. № 2. P. 361.
23. Keane M.A., Jacobs G., Patterson P.M. // J. Colloid Interface Sci. 2006. V. 302. P. 576.
24. Бауман Ю.И., Мишаков И.В., Буянов Р.А., Ведягин А.А., Володин А.М. // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. № 4. С. 557.
25. Бауман Ю.И., Мишаков И.В., Ведягин А.А., Дмитриев С.В., Мельгунов М.С., Буянов Р.А. // Катализ в промышленности. 2012. № 2. С. 18.
26. Бауман Ю.И., Кенжун Р.М., Володин А.М., Мишаков И.В., Ведягин А.А. // Химия в интересах устойчивого развития. 2012. № 20. С. 157.
27. Mishakov I.V., Vedyagin A.A., Bauman Y.I., Shubin Y.V., Buyanov R.A. // Carbon Nanofibers: Synthesis, Applications and Performance. 2018. P. 77.
28. Lobiak E.V., Shlyakhova E.V., Bulusheva L.G., Plyusnin P.E., Shubin Yu.V., Okotrub A.V. // J. Alloys Compounds. 2015. V. 621. P. 351.
29. Jang E., Park H.K., Choi J.H., Lee C.S. // Bull. Korean Chem. Soc. 2015. V. 36. P. 1452.
30. Zhang Q., Liu Y., Hu L., Qian W., Luo G., Wei F. // New Carbon Mater. 2008. V. 23. P. 319.
31. Sheng J., Yi X., Li F., Fang W. // Reac. Kinet. Mech. Catal. 2010. V. 99. P. 371.
32. Yang R., Du X., Zhang X., Xin H., Zhou K., Li D., Hu C. // ACS Omega. 2019. V. 4. № 6. P. 10580.
33. Li M.Q., Ma Y.L., Ma X.X., Sun Y.G., Song Z. // RSC Adv. 2018. V. 8. № 20. P. 10907.
34. Yusuf M., Farooqi A.S., Alam M.A., Keong L.K., Hellgardt K., Abdullah B. // Int. J. Hydrogen Energy. 2021.
35. Zhang S., Shi C., Chen B., Zhang Y., Qiu J. // Catal. Commun. 2015. V. 69. P. 123.
36. Vroulias D., Gkoulemani N., Papadopoulou C., Matralis H. // Catal. Today. 2020. V. 355. P. 704.
37. Allahyarzadeh M.H., Aliofkhaezrai M., Rezyanian A.R., Torabinejad V., Sabour Rouhaghdam A.R. // Surf. Coat. Technol. 2016. V. 307. P. 978.
38. Pan G.Y., Ma Y.L., Ma X.X., Sun Y.G., Lv J.M., Zhang J.L. // Chem. Eng. J. 2016. V. 299. P. 386.
39. Brauer G. / Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie: In Drei Bänden. 1978. 2113 p.
40. Powder Diffraction File. PDF_2/Release 2009: International Centre for Diffraction Data, USA.
41. Nolze G., Kraus W. // Powder Diffr. 1998. V.13. P. 256.

42. *Cullity B.D.* Elements of X-Ray Diffraction. 2nd ed. Massachusetts, USA: Addison–Wesley Publishing Company, 1978.
43. *Krumm S.* // Mater. Sci. Forum. 1996. V. 228–231. № 1. P. 183.
44. *Mishakov I.V., Bauman Yu.I., Korneev D.V., Vedyagin A.A.* // Top. Catal. 2013. V. 56. № 11. P. 1026.
45. *Grabke H.J.* // Mater. Corros. 2003. V. 54. № 10. P. 736.
46. *Jarrah N.A., Li F., van Ommen J.G., Lefferts L.* // J. Mater. Chem. 2005. V. 5. P. 1946.
47. *Slabbert G.A., Mulaudzi F.M.L., Cornish L.A., Papo M.J., Morudu V., Zhang J.* // J. S. Afr. Inst. Min. Metall. 2013. V. 113. P. 81.
48. *Bauman Y.I., Rudneva Y.V., Mishakov I.V., Plyusnin P.E., Shubin Y.V., Korneev D.V., Stoyanovskii V.O., Vedyagin A.A., Buyanov R.A.* // Heliyon. 2019. V. 5. P. e02428.
49. *Bauman Y.I., Mishakov I.V., Rudneva Y.V., Popov A.A., Rieder D., Korneev D.V., Serkova A.N., Shubin Y.V., Vedyagin A.A.* // Catal. Today. 2020. V. 348. P. 102.
50. *Бауман Ю.И., Мишаков И.В., Ведягин А.А., Серкова А.Н., Громов А.А.* // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 4. С. 473.
51. *Rudneva Y.V., Shubin Y.V., Plyusnin P.E., Bauman Y.I., Mishakov I.V., Korneev D.V., Vedyagin A.A.* // J. Alloys Compounds. 2019. V. 782. P. 716.
52. *Бауман Ю.И., Руднева Ю. В., Мишаков И.В., Плюснин П.Е., Шубин Ю.В., Ведягин А.А.* // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 3. С. 371.
53. *Бауман Ю.И., Лысакова А.С., Руднев А.В., Мишаков И.В., Шубин Ю.В., Ведягин А.А., Буянов Р.А.* // Российские нанотехнологии. 2014. Т. 9. № 7–8. С. 31.
54. *Буянов Р.А., Мишаков И.В.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2019. Т. 27. № 2. С. 219.
55. *Chambers A., Baker R.T.K.* // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 1621.
56. *Bauman Y.I., Shorstkaya Y.V., Mishakov I.V., Plyusnin P.E., Shubin Y.V., Korneev D.V., Stoyanovskii V.O., Vedyagin A.A.* // Catal. Today. 2017. V. 293–294. P. 23.
57. *Nemanich R.J., Solin S.A.* // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. P. 392.
58. *Tuinstra F., Koenig J.L.* // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. P. 1126.
59. *Ferrari A.C., Robertson J.* // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 14095.
60. *Wang Y., Alsmeyer D.C., McCreery R.L.* // Chem. Mater. 1990. V. 2. P. 557.
61. *Sadezky A., Muckenhuber H., Grothe H., Niessner R., Pöschl U.* // Carbon. 2005. V. 43. P. 1731.

Catalytic Properties of Bulk Alloys (1 – x)Ni–xW in the Decomposition of 1,2-Dichloroethane to Obtain the Carbon Nanomaterials

I. V. Mishakov^{1, *}, Y. I. Bauman¹, A. R. Potylitsyna^{1, 2}, Y. V. Shubin^{2, 3}, P. E. Plyusnin^{2, 3}, V. O. Stoyanovskii¹, and A. A. Vedyagin¹

¹Borsovsk Institute of Catalysis, Lavrent'eva Ave, 5, 630090 Novosibirsk, Russia

²Novosibirsk State University, str. Pirogova, 2, 630090 Novosibirsk, Russia

³Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Lavrent'eva Ave, 3, 630090 Novosibirsk, Russia

*e-mail: mishakov@catalysis.ru

The work is devoted to the search for effective catalysts for the processing of chlorine-substituted hydrocarbons to obtain carbon nanomaterials. A series of porous nanoalloys (1 – x)Ni–xW with a tungsten content from 0.5 to 10 wt % was synthesized by the coprecipitation method. All samples are single-phase solid solutions based on a face-centered cubic (fcc) nickel lattice and have a spongy structure. The kinetics of carbon erosion of bulk alloys (1 – x)Ni–xW during interaction with a reaction medium containing 1,2-dichloroethane vapors at 600°C has been studied. This process is accompanied by rapid disintegration of alloys with the formation of active particles of the growth of carbon nanofibers (CNFs). The addition of tungsten leads to an increase in the activity of nickel in the synthesis of CNFs by 10–70%. The highest yield of CNFs for 2 h of reaction (29.8 g/g_{Ni}) is observed for the Ni–W alloy (4 wt %). The structural and morphological features of the obtained carbon product have been investigated. Electron microscopy data indicate the formation of carbon filaments with a pronounced segmented structure. Raman spectroscopy data revealed that the addition of tungsten helps to reduce the fraction of amorphous carbon in the product. According to the data of low-temperature nitrogen adsorption, the specific surface area of the carbon nanomaterial is 300–400 m²/g.

Keywords: nickel, tungsten, porous nanoalloys, 1,2-dichloroethane, carbon nanofibers, segmented structure, carbide cycle mechanism