

## *Кінетика процесу водневого відновлення нанопорошка оксиду нікелю при неізотермічних умовах*

Тієн Хієп Нгуєн, аспірант, htnru7@yandex.ru

НИТУ «МИСиС», 119049, Росія, Москва  
 ГТУ ім. Ле Куй Дона, 100000, В'єтнам, Ханой

*У даній роботі проведено вивчення кінетики процесу водневого відновлення нанопорошка оксиду нікелю при неізотермічних умовах. Нанопорошок NiO заздалегідь отримували термічним розкладанням при 300 °C гідроксиду нікелю Ni(OH)<sub>2</sub>. Нанопорошок Ni(OH)<sub>2</sub> був отриманий хімічним осадженням з водних розчинів нітрату нікелю Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (10 мас. %) і лугу NaOH (10 мас. %) при кімнатній температурі, pH=9, в умови безперервного перемішування. Процес водневого відновлення нанопорошка NiO при неізотермічних умовах проводили в режимі лінійного нагріву зі швидкістю 5 °C/хв в інтервалі температур 25–400 °C. Вивчення кристалічної структури і складу порошкових зразків виконували методом рентгенофазового аналізу. Питому поверхню S<sub>уд</sub> порошоків вимірювали методом BET по низькотемпературній адсорбції азоту. Середній розмір частинок порошоків D<sub>ср</sub> визначали за даними вимірювання величини S<sub>уд</sub>. Розмір і форму частинок вивчали скануючим електронно-мікроскопічним методом. Розрахунок кінетичних параметрів процесу відновлення оксиду нікелю в неізотермічних умовах проводили диференційно-різницеvim методом, використовуючи дані термогравіметричного аналізу і рівняння неізотермічної кінетики. Виявлено, що процес водневого відновлення нанопорошка NiO при неізотермічних умовах відбувається в інтервалі температур 240–300 °C з максимальною питомою швидкістю 13,045·10<sup>-8</sup> кг/с, зафіксованою при температурі 280 °C. Енергія активації процесу відновлення нанопорошка NiO оцінювалася в ~59 кДж/моль, що підтверджує кінетичний режим лімітування процесу. Показано, що збільшення температури до 280 °C дозволяє ефективно підвищити швидкість загального процесу водневого відновлення нанопорошка NiO при гарантії якості продукту відновлення. Отримані наночастинки нікелю головним чином мають округлу форму, розмір яких коливається від 40–80 нм.*

**Ключові слова:** кінетика, нікель, нанопорошок, водневе відновлення, неізотермічні умови, енергія активації.

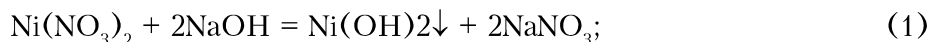
Отримання нанопорошка (НП) нікелю із заданими властивостями має велике практичне значення [1]. НП нікелю широко застосовують в різних областях техніки і промисловості: для створення магнітних матеріалів; отримання еластичних шаруватих електропровідних матеріалів; створення дрібнодисперсних покриттів на керамічних, кварцових, металевих, пластмасових, композиційних виробках будь-якої складності форми;

активації процесів спікання порошкових матеріалів; створення ефективних каталізаторів і адсорбентів і т.д. [2–5]. Отримання НП нікелю проводиться різними механічними і фізико-хімічними методами, більшість яких характеризується високими енерговитратами, зниженою продуктивністю. Хіміко-металургійний метод, що полягає в хімічному осадженні кисневмісних сполук металів з подальшим термічним розкладанням і водневим відновленням, має ряд переваг, таких як низькі витрати, екологічна чистота, можливість контролювати властивості продуктів в ході їх отримання [6–8].

Найбільш тривалою і енерговитратною стадією процесу є водневе відновлення через необхідність підтримувати задану температуру до повного протікання реакцій. Підвищення температури відновлення призводить до прискорення процесів спікання наночастинок (НЧ) і формування порошків мікронних розмірів [5, 6, 7].

Відзначимо, що широке впровадження НП нікелю стримується їх високою вартістю, яка є наслідком того, що заключний етап – водневе відновлення – йде дуже повільно за умов низьких температур для формування наночастинок. Тому вивчення кінетики процесу водневого відновлення нанопорошка оксиду нікелю в неізотермічних умовах при отриманні НП нікелю є важливим науково-практичним завданням [9–11].

Як вихідний матеріал для отримання НП нікелю використовували НП NiO, синтезований термічним розкладанням НП гідроксиду нікелю, який отримували хімічним осадженням з водних розчинів нітрату нікелю  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  (10 мас. %) і лугу NaOH (10 мас. %) при кімнатній температурі, pH=9, і безперервному перемішуванні. Отримання гідроксиду нікелю проходить по реакції:



Контроль pH здійснювали pH-метром марки «Експерт 001», похибка вимірювань становила  $\pm 0,03$ . Отриманий осад  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  промивали до повного відмивання іонів розчиненої солі, яку контролювали по pH розчину над осадом і сушили при 40 °C протягом двох діб.

Висушений  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  подрібнювали за допомогою лабораторного млина «Fritsch Pulverisette 2» і прожарювали в муфельній печі «SNOL 10/11» при температурі 300 °C протягом 3 год по реакції:



Отриманий НП NiO використовували для подальшого дослідження.

Отримання НП Ni з НП NiO водневим відновленням в неізотермічних умовах проводили на термоанализаторе SDTQ600 (США) в режимі лінійного нагрівання зі швидкістю 5 °C/хв в інтервалі температур від 25 до 400 °C. В ході процесу відновлення йде наступна реакція:



Аналіз кристалічної структури і складу порошкових зразків здійснювали методом рентгенофазового аналізу (РФА) за допомогою рентгенівського дифрактометра «Дифрей-401» (Росія) із застосуванням  $\text{CrK}_\alpha$ -випромінювання.

Питома поверхню  $S_{уд}$  ( $\text{м}^2/\text{кг}$ ) порошкових зразків вимірювали методом BET по низькотемпературної адсорбції азоту на аналізаторі NOVA 1200e (США). Середній розмір частинок порошків  $D_{cp}$  ( $\text{м}$ ) визначали з даних вимірювання питомої поверхні за виразом:

$$D_{cp} = \frac{6}{\rho \cdot S_{уд}}; \quad (4)$$

де  $\rho$  – пікнометрична щільність матеріалу,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

Розмір і форму НЧ оксиду і металевого нікелю вивчали СЕМ методом на установці JSM 7600F (Японія).

Ступінь перетворення  $\alpha$  (ч.о.) в ході відновлення визначалася формулою:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \cdot \frac{M_{\text{NiO}}}{M_{\text{O}^{2-}}} = 4.67 \cdot \frac{m_0 - m_t}{m_0}; \quad (5)$$

де  $m_0$  – вихідна маса навішування зразка  $\text{NiO}$ , г;  $m_t$  – маса зразка через час  $t$ , г;  $M_{\text{NiO}}$  – молярна маса  $\text{NiO}$ ,  $M_{\text{O}^{2-}}$  – молярна маса групи  $\text{O}^{2-}$ .

Розрахунок кінетичних параметрів процесу відновлення НП  $\text{NiO}$  в неізотермічних умовах проводили диференційно-різницеvim методом, використовуючи дані термогравіметричного (ТГ) аналізу та рівняння неізотермічної кінетики [12, 13].

Структура і морфологія вихідного матеріалу НП  $\text{NiO}$  для отримання НП нікелю водневим відновленням показані на рис. 1.

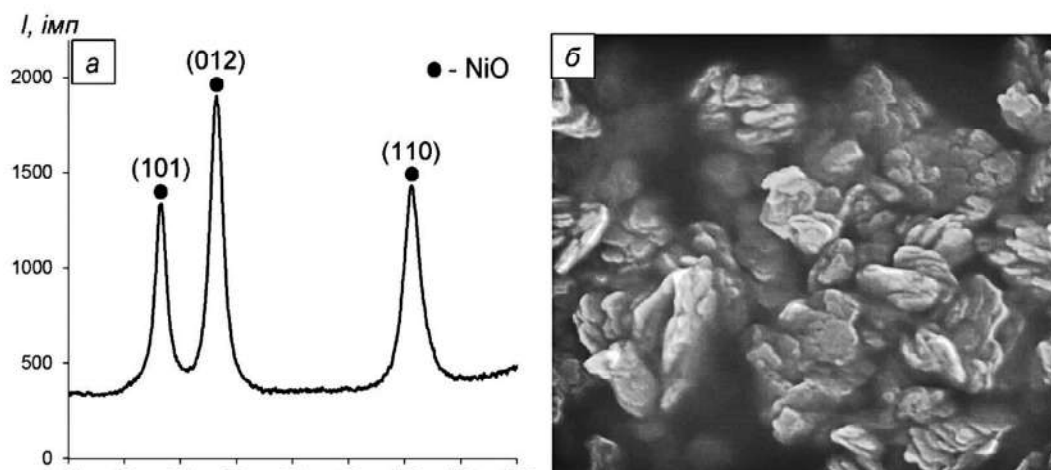


Рис. 1. Рентгенограма (а) і СЕМ-зображення (б) вихідного зразка НП  $\text{NiO}$ .

Рентгенофазовий аналіз (рис. 1 а) показав, що вихідний зразок містить кристалічну ГПУ-фазу  $\text{NiO}$ , інших фаз не виявлено. З рис. 1 б видно, що НЧ  $\text{NiO}$  мають дископодібну форму (лусочки) з дуже малою товщиною, які утворюють щільні агрегати. Значення питомої поверхні НП  $\text{NiO}$  склало  $35,6 \text{ м}^2/\text{г}$ , що відповідає величині середнього розміру частинок  $\sim 25 \text{ нм}$ .

На рис. 2 представлені термогравіметричні криві, отримані в ході водневого відновлення зразка НП NiO в неізотермічних умовах (нагрів зі швидкістю  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ ). Показано, що процес відновлення НП NiO проходить в інтервалі температур від 240 до  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , при цьому йде процес металізації NiO до Ni, максимальна питома швидкість якого досягається при температурі  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$  з величиною  $13,045 \cdot 10^{-8}\text{ кг/с}$ .

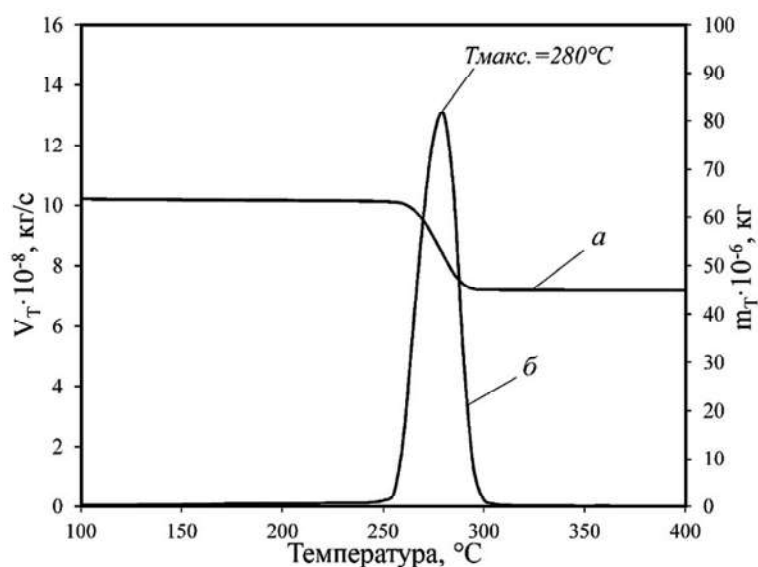


Рис. 2. Термогравіметричні криві водневого відновлення нанопорошку NiO. а – зміна маси, б – швидкість зміни маси.

За ТГ даними, використовуючи формулу (5) можна розрахувати значення ступеня перетворення ( $\alpha$ ) в ході відновлення зразка НП NiO і побудувати криву залежності  $\alpha(T)$  (рис. 3).

На основі методу математичної статистики за допомогою "Microsoft Excel" можна описати залежність  $\alpha(T)$  виразом  $y = 2 \cdot 10^{-6} \cdot e^{0,0256x}$  з досить хорошим значенням коефіцієнта детермінації  $R^2 = 0,968$ . Похідна від функції  $y = 2 \cdot 10^{-6} \cdot e^{0,0256x}$  дає значення  $d\alpha/dT$  при кожній температурі.

У таблиці наведено результат розрахунку параметрів рівняння неізотермічної кінетики для процесу отримання нанопорошку нікелю водневим відновленням його оксидної сполуки.

Для визначення енергії активації  $E_a$  процесу отримання НП Ni водневим відновленням НП NiO при неізотермічних умовах був побудований графік залежності  $\ln(X)$  за даними в таблиці (рис. 4).

Розрахована величина  $E_a$  склала  $\sim 59\text{ кДж/моль}$ . Порівнюючи отримане значення  $E_a$  з критерієм в роботах [14, 15] можна підтвердити, що досліджуваний процес протікає в кінетичному режимі реагування. В цьому випадку доцільним способом прискорення процесу є підвищення температури.

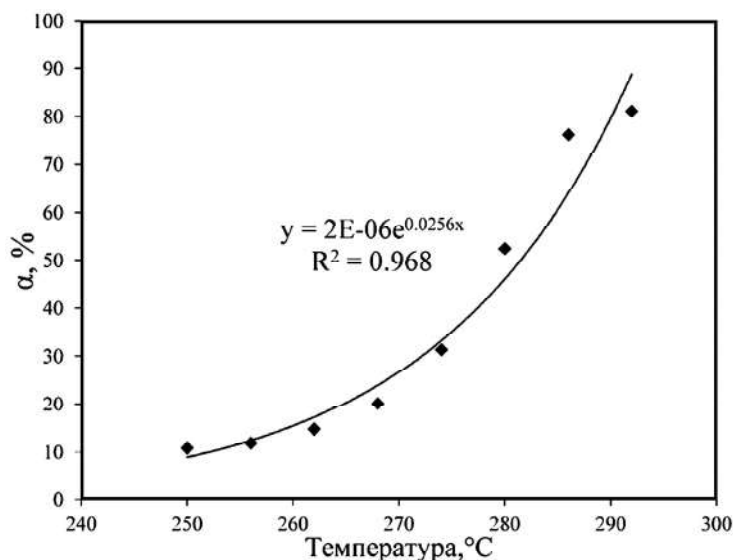


Рис. 3. Залежність  $\alpha(T)$  в ході відновлення нанопорошку NiO.

Розрахунок параметрів кінетичного рівняння при відновленні нанопорошку NiO в неізотермічних умовах

| $T$ , (°C) | $\alpha$ , (ч.о.) | $b$ , (K/c) | $d\alpha/dT$ | $\ln(1-\alpha)$ | $1/T$ , (K <sup>-1</sup> ) | $\ln(b \cdot d\alpha/dT)$ | $X$                 | $Y$     |
|------------|-------------------|-------------|--------------|-----------------|----------------------------|---------------------------|---------------------|---------|
| 250        | 0,109             | 0,083       | 0,037        | -0,116          | 0,002                      | -5,771                    | 0,002               | -13,430 |
| 256        | 0,119             |             | 0,044        | -0,127          | 0,002                      | -5,617                    | 0,001               | -4,738  |
| 262        | 0,148             |             | 0,051        | -0,160          | 0,002                      | -5,462                    | 0,000               | -2,394  |
| 268        | 0,201             |             | 0,060        | -0,224          | 0,002                      | -5,307                    | 0,000               | -1,017  |
| 274        | 0,314             |             | 0,070        | -0,377          | 0,002                      | -5,152                    | $5,4 \cdot 10^{-5}$ | -0,421  |
| 280        | 0,525             |             | 0,081        | -0,744          | 0,002                      | -4,997                    | $2,8 \cdot 10^{-5}$ | -0,222  |
| 286        | 0,764             |             | 0,095        | -1,442          | 0,002                      | -4,843                    | $8,2 \cdot 10^{-5}$ | -0,671  |
| 292        | 0,812             |             | 0,111        | -1,672          | 0,002                      | -4,688                    |                     |         |

Слід відзначити що, проведення відновлення при високих температурах прискорює процеси агрегування і спікання отриманих металевих НЧ, що може погіршити їх властивості.

Рентгенофазовий аналіз досліджуваного зразка (рис. 5 а) показав, що зразок містить тільки ГЦК-фазу Ni, тобто отриманий продукт представляє НП чистого металевого нікелю, повне відновлення НП NiO при 280 °C відбувається після 10 хв витримки.

На рис. 5 б представлено СЕМ-зображення отриманого НП нікелю. Видно, що НЧ Ni в основному мають округлу форму, розмір яких коливається від 40–80 нм, тобто всі вони фактично знаходяться в

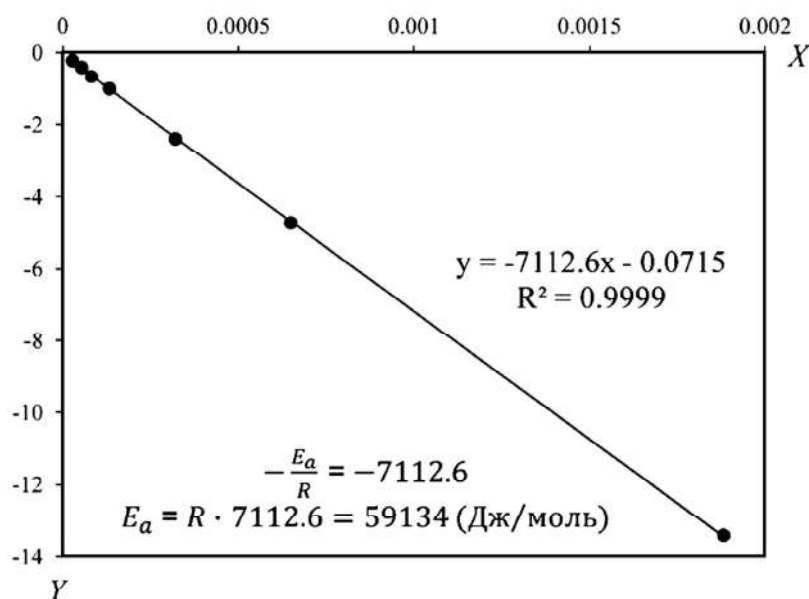


Рис. 4. Розрахунок енергії активації процесу відновлення нанопорошку NiO при неізотермічних умовах за диференційно-різницею методом.

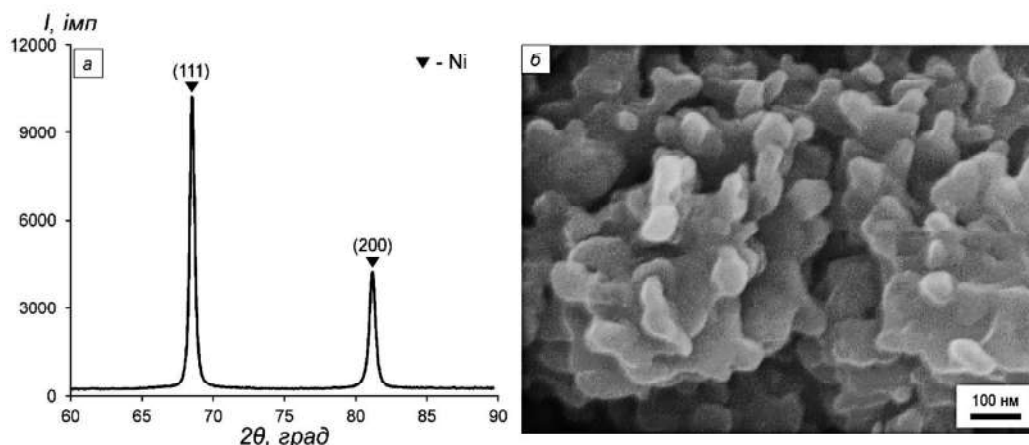


Рис. 5. Рентгенограма (а) і СЕМ-зображення (б) НП Ni при відновленні в 280 °С.

нанометровому діапазоні. Розмір утворених агрегатів за даними вимірювання величини питомої поверхні ( $S_{уд} = 15,8 \text{ м}^2/\text{г}$ ) становить 43 нм.

Отримані результати свідчать про те, що збільшення температури до 280 °С дозволяє ефективно підвищити швидкість загального процесу водневого відновлення НП NiO при гарантії потрібних властивостей щодо морфології і розмірів отриманого продукту відновлення – нанопорошку нікелю.

### Висновки

1. Виявлено, що процес отримання НП Ni водневим відновленням його оксиду НП NiO при неізотермічних умовах відбувається в інтервалі

температур від 240 до 300 °С з максимальною питомою швидкістю  $13,045 \cdot 10^{-8}$  кг/с, зафіксованою при температурі 280 °С.

2. Енергія активації процесу неізотермічного водневого відновлення НП NiO оцінювалася в ~59 кДж/моль, що підтверджує кінетичний режим лімітування процесу. В цьому випадку доцільний спосіб прискорення процесу відновлення являє собою збільшення температури.

3. Встановлено, що збільшення температури до 280 °С дозволяє ефективно підвищити швидкість загального процесу водневого відновлення НП NiO при гарантії якості продукту відновлення. Отримані НЧ Ni головним чином мають округлу форму, розмір яких коливається від 40–80 нм.

## Література

1. Bhushan B. (Ed.). Springer Handbook of Nanotechnology. 4th edition. Berlin: Springer-Verlag Heidelberg, – 2017. – 1500 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-54357-3>.
2. Alymov M.I., Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S. et al. Synthesis of Nickel Nanopowders under Dynamic Conditions // Nanotechnologies in Russia. – 2018. – Vol. 13(11-12). – P. 557-560. <https://doi.org/10.1134/S1995078018060022>.
3. Kesarla M.K., Reddy N.N.K., Ortiz-Chi F. et al. Transformation of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> into onion like carbon on nickel nanoparticles for ultrafast hydrogenation // Materials Chemistry and Physics. – 2020. – Vol. 240(122). – P. 157-162. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122157>.
4. Nguyen V.M., Karunakaran G., Nguyen T.H. et al. Enhancement of structural and mechanical properties of Fe+0.5% C steel powder alloy via incorporation of Ni and Co nanoparticles // Letters on Materials. – 2020. – Vol. 10(2). – P. 174-178. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2020-2-174-178>.
5. Сидорова Е.Н., Дзидзигури Э.Л., Левина В.В. Дисперсные характеристики нанопорошка никеля // Металлы. – 2008. – № 6. – С. 78-82. <https://doi.org/10.1134/S0036029508060104>.
6. Ryzhonkov D.I., Konyukhov Yu.V., Nguyen V.M. Kinetic Regularities and Mechanisms of Hydrogen Reduction of Nanosized Oxide Materials in Thin Layers // Nanotechnologies in Russia. – 2017. – Vol. 12(11-12). – P. 620-626. <https://doi.org/10.1134/S0036029508060104>.
7. Nguyen V.M., Konyukhov Yu.V., Ryzhonkov D.I. Influence of a Rotary Electromagnetic Field and Mechanical Stimulation on the Production of Cobalt Nanopowder by Reduction with Hydrogen // Steel in Translation. – 2018. – Vol. 48(2). – P. 73-77. <https://doi.org/10.3103/S0967091218020109>.
8. Konyukhov Yu.V., Nguyen V.M., Ryzhonkov D.I. Kinetics of Reduction of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanopowder with Hydrogen under Power Mechanical Treatment in an Electromagnetic Field // Inorganic Materials: Applied Research. – 2019. Vol. 10(3). – P. 706-712. <https://doi.org/10.1134/S2075113319030171>.
9. Шамро Э.А., Вязьмин О.А., Евланов С.Ф. Кинетика процесса газового восстановления промышленной закиси никеля в кипящем слое // Цветные металлы. – 1970. – № 12. – С. 10-14.
10. Рыжонков Д.И., Арсентьев П.П., Яковлев В.В. Теория металлургических процессов. М.: Металлургия, 1989. – 392 с.

11. Нгуен В.М., Конюхов Ю.В., Рыжонков Д.И., Котов С.И. Особенности получения нанодисперсных и микронных никелевых порошков водородным восстановлением в вихревом магнитном поле // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2016. № 1. – С. 4-11. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2016-1-4-11>.
12. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. М.: Мир, 1983. – 360 с.
13. Рыжонков Д.И., Томлянович В.Д. Теория металлургических процессов. Учебное пособие. М.: МИСиС, 1981. – 92 с.
14. Колпакова Н.А., Романенко С.В., Колпаков В.А. Сборник задач по химической кинетике. Томск: Издательство ТПУ, 2008– 280 с.
15. Schmalzried H. Chemical Kinetics of Solids. Weinheim: VCH, 1995. – 700 p. <https://doi.org/10.1002/9783527615537>.

## References

1. Bhushan B. (Ed.). *Springer Handbook of Nanotechnology*. 4th edition. Berlin: Springer-Verlag Heidelberg, 2017, 1500 p. [in English]. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-54357-3>.
2. Alymov M.I., Rubtsov N.M., Septyarskii B.S. et al. *Nanotechnologies in Russia*, 2018, vol. 13(11-12), pp. 557-560 [in English]. <https://doi.org/10.1134/S1995078018060022>.
3. Kesarla M.K., Reddy N.N.K., Ortiz-Chi F. et al. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, vol. 240(122), pp. 157-162 [in English]. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122157>.
4. Nguyen V.M., Karunakaran G., Nguyen T.H. et al. *Letters on Materials*, 2020, vol. 10(2), pp. 174-178[in English]. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2020-2-174-178>.
5. Sidorova E.N., Dzidziguri E.L., Levina V.V. *Metally*, 2008, No. 6, pp. 78-82 [in Russian]. <https://doi.org/10.1134/S0036029508060104>.
6. Ryzhonkov D.I., Konyukhov Yu.V., Nguyen V.M. *Nanotechnologies in Russia*, 2017, vol. 12(11-12), pp. 620-626 [in English]. <https://doi.org/10.1134/S0036029508060104>.
7. Nguyen V.M., Konyukhov Yu.V., Ryzhonkov D.I. *Steel in Translation*, 2018, vol. 48(2), pp. 73-77 [in English]. <https://doi.org/10.3103/S0967091218020109>.
8. Konyukhov Yu.V., Nguyen V.M., Ryzhonkov D.I. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2019, vol. 10(3), pp. 706-712 [in English]. <https://doi.org/10.1134/S2075113319030171>.
9. Shamro E.A., Vyaz'min O.A., Evlanov S.F. *Tsvetnye metally*, 1970, No. 12, pp. 10-14 [in Russian].
10. Ryzhonkov D.I., Arsent'ev P.P., Yakovlev V.V. *Teoriya metallurgicheskikh protsessov* (Theory of metallurgical processes), Moskva: Metallurgiya, 1989, 392 p. [in Russian].
11. Nguen V.M., Konyukhov Yu.V., Ryzhonkov D.I., Kotov S.I. *Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya*, 2016, No. 1, pp. 4-11 [in Russian]. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2016-1-4-11>.
12. Braun M., Dollimor D., Galvei A. *Reaktsii tverdykh tel* (Reactions of Solids), Moskva: Mir, 1983, 360 p. [in Russian].
13. Ryzhonkov D.I., Tomlyanovich V.D. *Teoriya metallurgicheskikh protsessov* (Theory of metallurgical processes), Uchebnoe posobie, Moskva: MISiS, 1981, 92 p. [in Russian].



14. Kolpakova N.A., Romanenko S.V., Kolpakov V.A. *Sbornik zadach po khimicheskoi kinetike* (Collection of problems in chemical kinetics), Tomsk: Izdatel'stvo TPU, 2008, 280 p. [in Russian].
15. Schmalzried H. *Chemical Kinetics of Solids*, Weinheim: VCH, 1995, 700 p. [in English]. <https://doi.org/10.1002/9783527615537>.

Одержано 19.08.20

Tien Hiep Nguyen

### Kinetics of the hydrogen reduction process of nickel oxide nanopowder in non-isothermal conditions

#### Summary

In this work the kinetics of the hydrogen reduction process of nickel oxide nanopowder in non-isothermal conditions were studied. NiO nanopowder was prepared in advance by thermal decomposition at 300 °C of nickel hydroxide  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  nanopowder was prepared by chemical deposition from aqueous solutions of nickel nitrate  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  (10 wt. %) and alkali NaOH (10 wt. %) at room temperature, pH=9, under the condition of continuous stirring. The hydrogen reduction process of NiO nanopowder in non-isothermal conditions was carried out in the linear heating mode at a rate of 5 °C/min in the temperature range 25 – 400 °C. The study of the crystal structure and composition of the powder samples was performed by X-ray phase analysis. The specific surface area  $S$  of the powders was measured using BET method by low-temperature nitrogen adsorption. The average particle size  $D$  of powder samples was determined via the measured  $S$  value. The size and shape of the particles were investigated by scanning electron microscopic method. The calculation of kinetic parameters of the reduction process of nickel oxide in non-isothermal conditions was carried out by the differential-difference method using the data of thermogravimetric analysis and the equation for non-isothermal kinetics. It was revealed that the hydrogen reduction process of NiO nanopowder in non-isothermal conditions occurs in the temperature range 240 – 300 °C with a maximum specific rate of  $13,045 \cdot 10^{-8}$  kg/s recorded at 280 °C. The activation energy for the reduction process of NiO nanopowder was estimated at ~59 J/mol, which confirms the kinetic mode of limiting the process. It is shown that an increase in temperature to 280 °C can effectively increase the rate of the overall hydrogen reduction process of NiO nanopowder while guaranteeing the quality of the reduction product. The obtained Ni nanoparticles mainly have a rounded shape, their size ranges from 40 – 80 nm.

**Keywords:** kinetics, nickel, nanopowder, hydrogen reduction, non-isothermal conditions, activation energy.