

УДК 544.478 + 661.961 + 661.572 + 546.74

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2024.75.136>

*Лілія БАЗИЛЯК^{1,2}, Ярослав ПІЛЮК¹, Ігор ГАЛАТИН¹,
Андрій КИЦЯ^{1,2}, Ігор ЗАВАЛІЙ²*

КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ НАНОЧАСТИНОК НІКЕЛЮ В ПРОЦЕСІ ОТРИМАННЯ ВОДНЮ РОЗКЛАДОМ ГІДРАЗИНУ

¹*Відділення фізико-хімії горючих копалин
Інституту фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка
Національної академії наук України,
вул. Наукова, 3а, 79060 Львів, Україна
e-mail: bazylyak.liliya@gmail.com*

²*Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка
Національної академії наук України,
вул. Наукова, 5, 79060, м. Львів, Україна*

Відновлення ацетату нікелю гідразином у лужному розчині етиленгліколю за відсутності поверхнево-активних речовин синтезовані наночастинки нікелю (NiNPs). З використанням методів сканівної електронної мікроскопії (SEM), енергодисперсійного X-променевого мікроаналізу (EDX) та порошкової дифракції X-променів (XRD) підтверджено, що отримані NiNPs є кулеподібної форми з розміром 150 – 200 нм і не містять залишків гідроксиду нікелю. Методом волюметрії досліджено каталітичну активність NiNPs у процесі генерації водню розкладом лужного розчину гідразину в етиленгліколі. З'ясовано, що швидкість виділення водню становить 130 мл/хв в перерахунку на 1 грам каталізатора, а енергія активації каталітичного розкладу гідразину – 65 ± 2 кДж/моль.

Ключові слова: наночастинки нікелю, генерування водню, гідразин, каталіз.

Вступ

Початком досліджень нанокаталізу за участі нікелю можна вважати винахід Мюрреєм Ренеєм в 1926 році способу отримання високопористого нікелю [1], який отримав назву за прізвищем винахідника – «нікель Ренея». Незважаючи на досить довгу історію таких досліджень, механізми каталітичних реакцій за участі нікелю Ренея активно досліджують і сьогодні. Зокрема, композити на основі нікелю Ренея виявляють високу каталітичну активність у реакціях гідрування ацетону [2], відновлення глюкози до сорбітолу [3] тощо. З розвитком нанохімії, наночастинки нікелю (NiNPs) почали досліджувати як каталізатори різноманітних процесів за участі водню. Зокрема, каталітичні системи на основі NiNPs можуть бути використані для відновлення нітроароматичних сполук борогідридом натрію [4], для отримання синтез-газу з відновлювальної сировини [5, 6] тощо. Механізм каталі-

тичної дії нікелю в таких процесах аналогічний до механізму дії нікелю *Ренея*, однак нанорозмірність частинок нікелю дає можливість створювати набагато ширший спектр каталітичних систем завдяки використанню різних носіїв. На особливу увагу заслуговують дослідження використання NiNPs у процесах генерування водню. Зокрема, в працях [7, 8] з'ясовано, що NiNPs є ефективним каталізатором розкладу лужних розчинів NaNH_4 . Ще одним перспективним джерелом водню є гідразин гідрат [9, 10], який володіє високою водневою ємністю, під час його розкладу не утворюються тверді продукти реакції, до того ж він також економічно вигідніший порівняно з NaNH_4 . Водночас, оскільки розклад гідразину може відбуватися за двома механізмами (брутто реакції 1 і 2), то надзвичайно актуальною є проблема пошуку відповідних каталізаторів реакції для селективного повного розкладу N_2H_4 (реакція 1) та мінімізації виділення аміаку (реакція 2) [10, 11].



У попередній праці [12] ми з'ясували, що в лужних розчинах етиленгліколю за присутності NiNPs гідразин розкладається за реакцією (1), тобто продуктами реакції є лише азот і водень. Тому мета нашої праці – дослідити каталітичну активність NiNPs у процесі генерування водню розкладом гідразину.

Вихідні речовини та методики проведення досліджень

Для синтезу NiNPs використовували: ацетат нікелю $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ марки х. ч., замовлений за каталогом фірми «Сфера Сім» (Україна) з вмістом основної речовини $\geq 99,8\%$; гідразин гідрат $\text{N}_2\text{H}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ марки х. ч., замовлений за каталогом фірми «Сфера Сім» (Україна) масовою часткою основної речовини 99%. Регулятором рН середовища під час синтезу наночастинок нікелю слугував натрій гідроксид (стандарт-титр, «Харківреахім»).

Як розчинник під час синтезу наночастинок нікелю використовували етиленгліколь («Система Оптимум», Україна, 98%), який переганяли за атмосферного тиску. Для проведення досліджень використовували фракцію з температурою перегонки 197°C , $n_{\text{D}20} = 1,431(1)$.

NiNPs отримували за методикою, аналогічною до описаної в [8, 12–15] за 70°C за таких умов: $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_0 = 0,25$ моль/л, $[\text{NaOH}]_0 = 0,8$ моль/л, $[\text{N}_2\text{H}_4] = 3$ моль/л. Отриманий осад відділяли декантуванням з використанням неодимового магніту, промивали дистильованою водою та етанолом, висушували та зберігали в атмосфері азоту для запобігання окиснення поверхні.

Форму та розмір наночастинок металів оцінювали з використанням сканівного електронного мікроскопа (SEM) EVO-40XVP (Carl Zeiss) із системою енергодисперсійного X-променевого мікроаналізу INCA Energy 350 (з опцією кількісного аналізу елементів в діапазоні від бору до плутонію). Розмір наночастинок оцінювали з використанням програми AxioVision V 4.8.2.0.

Структуру та фазовий склад отриманих наночастинок металів досліджували з використанням методу порошкової дифракції X-променів (X-променевої аналіз) з використанням X-променевого порошкового дифрактометра Aeris-Malvern Panalytical (Cu K α випромінювання, напруга 40 кВ, струм 15 мА, початковий кут 35° (2 θ), кінцевий кут 105° , крок 0.0217). Отримані дані аналізували повнопрофільним

уточненням за методом Рітвельда з використанням програмного пакета FullProf (Version June-2015) [16].

Кінетику розкладу гідразину досліджували з використанням волюметричної установки, аналогічної до описаної в [8] (рис. 1).

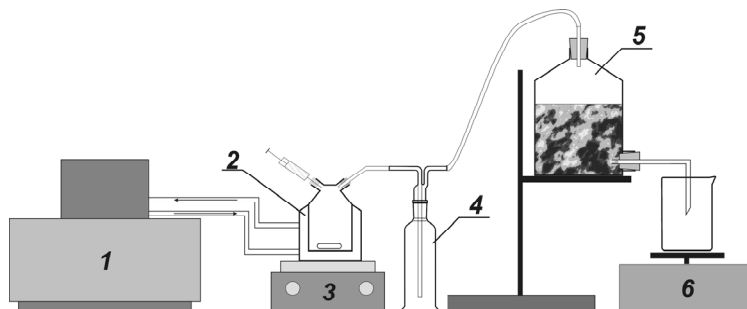


Рис. 1. Принципова схема волюметричної установки: 1 – циркуляційний термостат; 2 – реактор з термостатованою оболонкою та інжектором; 3 – магнітна мішалка; 4 – склянка Дрекселя; 5 – бутель з нижнім тубусом; 6 – електронна вага.

Fig. 1. Scheme of the volumetric installation: 1 – circulating thermostat; 2 – reactor with a thermostated shell and injector; 3 – magnetic stirrer; 4 – Drexel beaker; 5 – bottle with lower tube; 6 – electronic balance.

Для дослідження кінетики розкладу гідразину наважку NiNPs в інертній атмосфері поміщали в реактор (2) та додавали 50 мл $C_2H_6O_2$ і 10 мл водного розчину NaOH (5 моль/л). Після цього реактор герметизували та підключали до термостата (1). Після досягнення визначеної температури додавали 10 мл гідразин гідрату. Реакцію проводили за постійного перемішування (750 хв^{-1}). Об'єм газу фіксували за об'ємом витісненої з тубуса (5) води. Для побудови кінетичних кривих об'єм газу приводили до нормальних умов за рівнянням стану ідеального газу. Для кожної з умов проведення експерименту знімали 5 кінетичних кривих, а отримані дані усереднювали. Для оцінки селективності розкладу гідразину газову суміш барботували через 100 мл води (4), після чого визначали рН отриманого розчину з використанням рН-метра Adwa AD1000. Перед кожним дослідженням електрод калібрували з використанням стандартних буферних розчинів за рН = 6,86, 9,18 і 12,45. Об'єм аміаку розраховували за рівняннями:

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{pK}_B + \frac{1}{2} \log(C) \quad (3)$$

$$V(\text{NH}_3) = C \cdot V \cdot 22400 \quad (4)$$

Тут $\text{pK}_B = 4,75$ – константа основності NH_4OH ; C – концентрація NH_4OH ; $V = 0,1$ – об'єм розчину в склянці Дрекселя; 22400 – молярний об'єм ідеального газу.

Результати досліджень та обговорення

Наночастинки нікелю отримували відновленням іонів нікелю гідразинном у лужному розчині етиленгліколю. З використанням SEM з'ясовано (рис. 2), що отримані NiNPs кулеподібної форми розміром 100 – 200 нм.

Аналіз результатів EDX (рис. 2) підтверджує незначний вміст елементів карбону (8,3 % ат.) та кисню (7,8 % ат.) в отриманому зразку. Водночас, зважаючи на те,

що на дифрактограмі (рис. 3) немає неідентифікованих піків, можна вважати, що отримані NiNPs не містять залишків гідроксиду нікелю, а наявність карбону та кисню у співвідношенні 1 / 1 спричинена адсорбцією етиленгліколю ($C_2H_6O_2$) на поверхні NiNPs [17].

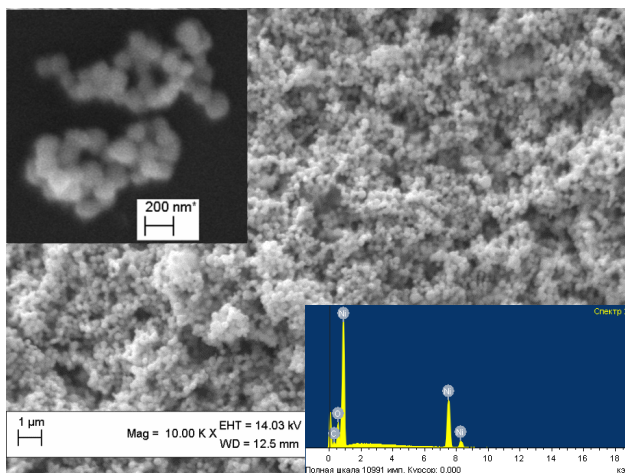


Рис. 2. SEM-зображення та EDX-спектр NiNPs.

Fig. 2. SEM-images and EDX spectrum of NiNPs.

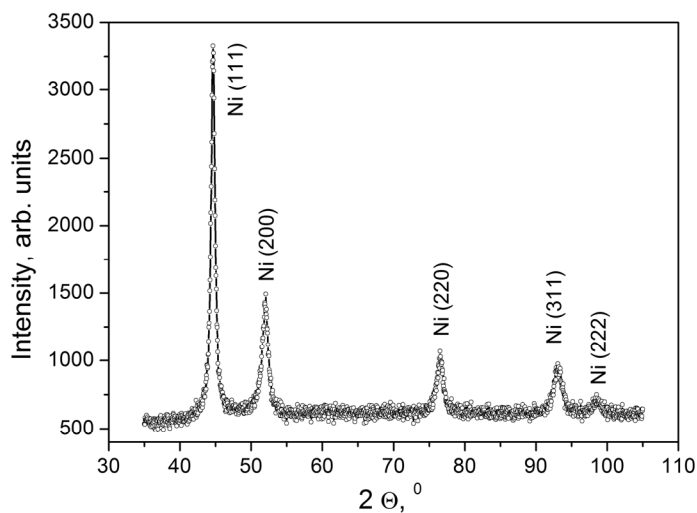


Рис. 3. X-променева дифрактограма NiNPs.

Fig. 3. X-ray diffractogram of NiNPs.

За значенням півширини піка рефлексу (111) розрахований середній розмір кристалітів NiNPs [18], який становить 13,5 нм. Такий факт може свідчити про коагуляцію зародків або частинок нікелю на стадії їх росту [13, 14].

З метою перевірки селективності розкладу гідразину в присутності NiNPs газову суміш барботували через воду, після чого вимірювали значення рН утвореного розчину. Виявлено, що на відміну від біметалевих наночастинок Ni–Co [12], значення рН розчину після барботування газу, виділеного за присутності NiNPs, дорівнює $7,5 \pm 0,1$. Згідно з рівняннями (3) і (4), об'єм виділеного аміаку становить $(1-2) \times 10^{-5}$ мл, або, з врахуванням загального об'єму виділеного газу, 0,1–0,2 ppm. Отже, можна припустити, що розклад гідразину за досліджуваних умов відбувається за реакцією (1).

Досліджений вплив концентрації наночастинок нікелю на швидкість виділення газової суміші $N_2 + H_2$ (рис. 4, а).

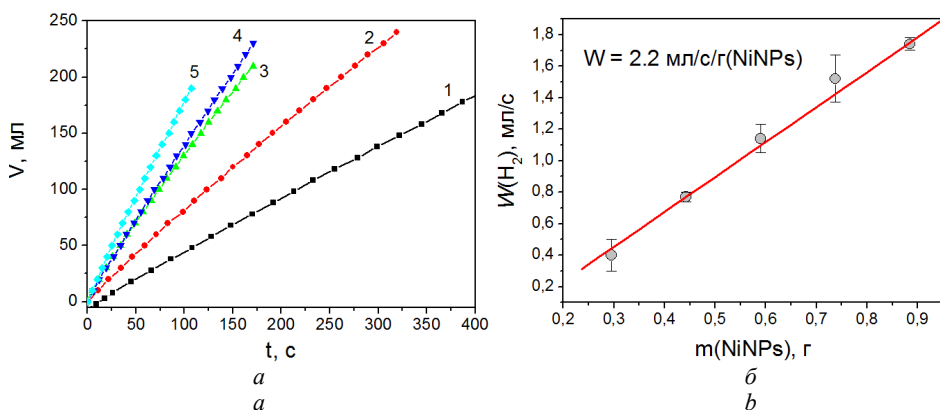


Рис. 4. Кінетичні криві виділення газової суміші $N_2 + H_2$ під час розкладу гідразину за 70°C (а) за присутності різних наважок NiNPs (1 – 0,29 г; 2 – 0,44 г; 3 – 0,59 г; 4 – 0,74 г; 5 – 0,90 г) і залежність швидкості виділення водню від маси каталізатора (б).

Fig. 4. Kinetic curves of the evolution of a gas mixture of $N_2 + H_2$ during the decomposition of hydrazine at 70°C (a) in the presence of different concentrations of NiNPs (1 – 0,29 g; 2 – 0,44 g; 3 – 0,59 g; 4 – 0,74 g; 5 – 0,90 g) and the dependence of the rate of hydrogen evolution on the mass of the catalyst (b).

Підтверджено, що у всіх досліджених випадках швидкість виділення газу постійна, тобто процес описується кінетичним рівнянням нульового порядку за гідразиним. Таке явище надзвичайно важливе з практичного погляду, адже стабільність процесу виділення газу значно спрощує розрахунки при проектуванні установок для генерації водню. Додатково варто зазначити, що швидкість виділення газової суміші лінійно залежить від кількості каталізатора (рис. 4, б), а швидкість виділення водню досить суттєва і становить 2,2 мл/с (130 мл/хв) в перерахунку на 1 грам каталізатора.

Додатково досліджені активаційні параметри процесу (рис. 5, а).

З'ясовано, що значення енергії активації каталітичного розкладу гідразину становить 65 ± 2 кДж/моль і незначно перевищує таке для випадку використання

чи бікомпонентного каталізатора «нікель – вуглецеві нанотрубки» (51 кДж/моль, [9]).

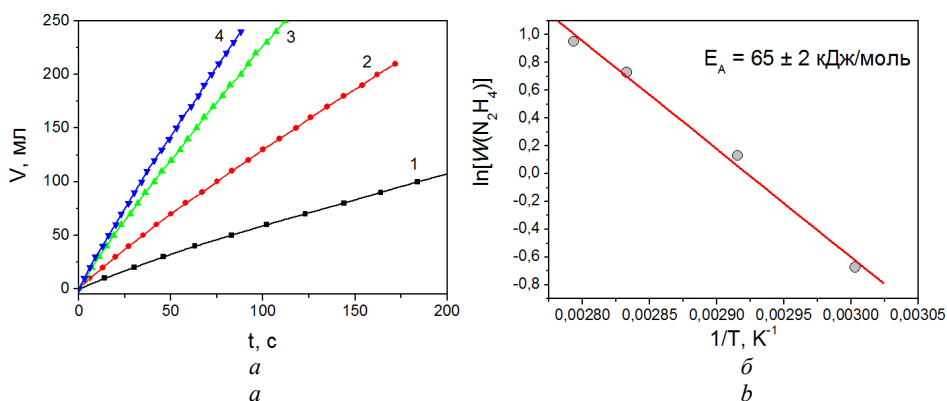


Рис. 5. Кінетичні криві виділення газової суміші $N_2 + H_2$ (а) за різних температур (1 – 60; 2 – 70; 3 – 80; 4 – 85 °С) і залежність швидкості каталітичного розкладу гідразину від температури в координатах рівняння Арреніуса (б).

Fig. 5. Kinetic curves of the evolution of the gas mixture $N_2 + H_2$ (a) at different temperatures (1 – 60; 2 – 70; 3 – 80; 4 – 85 °C) and the dependence of the rate of catalytic decomposition of hydrazine on temperature in the coordinates of the Arrhenius equation (b).

Висновки

Підтверджено, що нанопорошки нікелю з розміром частинок 150 – 200 нм можуть слугувати селективними каталізаторами реакції розкладу гідразину. Швидкість генерування водню становить 130 мл/хв у перерахунку на 1 грам каталізатора. Отже, зважаючи на невисоку вартість отримання NiNPs, а також на той факт, що в лужному середовищі за присутності NiNPs гідразин розкладається лише на водень і азот, нанопорошки нікелю можуть розглядатися як перспективні каталізатори генерування водню розкладом гідразину для живлення портативних пристроїв енергозабезпечення.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Raney M.* Method of producing finely-divided nickel. USA Patent No 1628190A. Publ. 10. 05. 1927.
2. *Lu S., Wu J., Peng H., Chen Y.* Carbon-supported Raney nickel catalyst for acetone hydrogenation with high selectivity. *Molecules*. 2020. Vol. 25(4). P. 803. <https://doi.org/10.3390/molecules25040803>.
3. *García B., Moreno J., Iglesias J., Melero J. A., Morales G.* Transformation of glucose into sorbitol on Raney nickel catalysts in the absence of molecular hydrogen: Sugar disproportionation vs catalytic hydrogen transfer. *Top. Catal.* 2019. Vol. 62(5–6). P. 570–578. <https://doi.org/10.1007/s11244-019-01156-3>.

4. Zhang K., Suh J. M., Choi J. W., Jang H. W., Shokouhimehr M., Varma R. S. Recent advances in the nanocatalyst-assisted NaBH_4 reduction of nitroaromatics in water. *ACS Omega*. 2019. Vol. 4(1). P. 483–495. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b03051>.
5. Gai C., Zhu N., Hoekman S.K., Liu Z., Jiao W., Peng N. Highly dispersed nickel nanoparticles supported on hydrochar for hydrogen-rich syngas production from catalytic reforming of biomass. *Energ. Convers. Manag.* 2019. Vol. 183. P. 474–484. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.12.121>.
6. Huang J., Zhu C., Lian X., Feng H., Sun J., Wang L., Jin H. Catalytic supercritical water gasification of glucose with in-situ generated nickel nanoparticles for hydrogen production. *Int. J. Hydrogen. Energ.* 2019. Vol. 44(38). P. 21020–21029. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.184>.
7. Lee J., Shin H., Choi K. S., Lee J., Choi J. Y., Yu H. K. Carbon layer supported nickel catalyst for sodium borohydride (NaBH_4) dehydrogenation. *Int. J. Hydrogen. Energ.* 2019. Vol. 44(5). P. 2943–2950. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.218>.
8. Kytsya A., Berezovets V., Verbovytskyi Y., Bazylyak L., Kordan V., Zavalij I., Yartys V. Bimetallic Ni-Co nanoparticles as an efficient catalyst of hydrogen generation via hydrolysis of NaBH_4 . *J. Alloys Compd.* 2022. Vol. 908. Article ID 164484. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164484>.
9. Yang P., Yang L., Gao Q., Luo Q., Zhao X., Mai X., Guo Z. Anchoring carbon nanotubes and post-hydroxylation treatment enhanced Ni nanofiber catalysts towards efficient hydrous hydrazine decomposition for effective hydrogen generation. *Chem. Commun.* 2019. Vol. 55(61). P. 9011–9014. <https://doi.org/10.1039/C9CC04559G>.
10. Qiu Y. P., Shi Q., Zhou L. L., Chen M. H., Chen C., Tang P. P., Wang P. NiPt nanoparticles anchored onto hierarchical nanoporous N-doped carbon as an efficient catalyst for hydrogen generation from hydrazine monohydrate. *ACS Appl. Mater. Interf.* 2020. Vol. 12. P. 18617–18624. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c03096>.
11. Qin S. H., Qiu Y. P., Chen M. H., Wang P. Noble-metal-free Ni₁₀MoCo_x/Mo–Ni–O as an active and durable catalyst for hydrogen generation from hydrazine monohydrate. *J. Mater. Chem. A*. 2023. Vol. 11(39). P. 21411–21419. <https://doi.org/10.1039/D3TA04602H>.
12. Kytsya A. R., Verbovytskyi Y. V., Vlad H. I., Bazylyak L. I., Kordan V. M., Berezovets V. V., Zavalij I. Y. Synthesis and hydrogenation properties of Ni–Co bimetallic nanoparticles. *Appl. Nanosci.* 2023. Vol. 13(7). P. 5265–5276. <https://doi.org/10.1007/s13204-022-02752-8>.
13. Kytsya A., Pobigun-Halaiska O., Bazylyak L., Berezovets V., Verbovytskyi Y. Synthesis of nickel nanopowders in water/ethylene glycol solutions. The influence of the solution composition on the particles' size. *Visnyk Lviv Univ., Ser. Chem.* 2018. Vol. 59(2). P. 460–466 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.30970/vch.5902.460>.
14. Kytsya A., Pobigun-Halaiska O., Bazylyak L., Zasadnyy T., Verbovytskyi Y., Luty P. Synthesis of nickel nanopowders in water/ethylene glycol solutions. The influence of precursor concentration and temperature on the particles' size. *Visnyk Lviv Univ., Ser. Chem.* 2019. Vol. 60(2). P. 421–427 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.30970/vch.6002.421>.
15. Kytsya A. R., Bazylyak L. I., Zavalij I. Y., Verbovytskyi Y. V., Zavalij P. Synthesis, structure and hydrogenation properties of Ni–Cu bimetallic nanoparticles. *Appl. Nanosci.* 2022. Vol. 12(4). P. 1183–1190. <https://doi.org/10.1007/s13204-021-01742-6>.
16. Rodriguez-Carvajal J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Phys. B: Condens.* 1993. Vol. 192. P. 55–69. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-1](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-1).
17. Wu S. H., Chen D. H. Synthesis and characterization of nickel nanoparticles by hydrazine reduction in ethylene glycol. *J. Colloid Interface Sci.* 2003. Vol. 259. P. 282–286. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(02\)00135-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(02)00135-2).

18. *Monshi A., Foroughi M. R., Monshi M. R.* Modified Scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD. WJNSE. 2012. Vol. 2(3). P. 154–160. <https://doi.org/10.4236/wjnse.2012.23020>.

SUMMARY

Liliya BAZYLYAK¹, Yaroslav PILYUK¹, Ihor HALATYN¹, Andriy KYTSYA^{1,2}, Ihor ZAVALIY²

CATALYTIC ACTIVITY OF NICKEL NANOPARTICLES IN THE PROCESS OF HYDROGEN GENERATION BY THE DECOMPOSITION OF HYDRAZINE

¹*Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels of the
Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry named after L. M. Lytvynenko
of the National Academy of Ukraine,
Naukova Str. 3a, 79060, Lviv, Ukraine
e-mail: bazylyak.liliya@gmail.com*

²*Physico-Mechanical Institute named after G. V. Karpenko
National Academy of Sciences of Ukraine
5 Naukova Str., Lviv, 79060, Ukraine*

Catalytic systems based on nickel nanoparticles (NiNPs) can be used to reduce the nitroaromatic compounds with sodium borohydride, to obtain synthesis gas from reducing raw materials, etc. The mechanism of catalytic action of nickel in such processes is similar to the mechanism of action of Raney nickel, however, the nanosize of nickel particles makes it possible to create a much wider range of catalytic systems due to the use of various carriers. Research into the use of NiNPs in hydrogen generation processes deserves the special attention. In particular, it is known that the NiNPs are an effective catalyst for the decomposition of alkaline NaBH₄ solutions. Another promising source of hydrogen is hydrazine hydrate, which has a high hydrogen capacity, solid reaction products are not formed during its decomposition, and it is also economically more profitable compared to NaBH₄. Recently it was shown that in alkaline solutions of ethylene glycol in the presence of NiNPs, hydrazine is decomposed according to the reaction $N_2H_4 \rightarrow N_2 \uparrow + 2H_2 \uparrow$, i. e., only nitrogen and hydrogen are reaction products. Therefore, the purpose of this work is to investigate the catalytic activity of NiNPs in the process of generating hydrogen by the decomposition of hydrazine. NiNPs were synthesized by the reduction of nickel acetate with hydrazine in an alkaline solution of ethylene glycol in the absence of surfactants. Using the SEM, EDX and XRD it was shown that the obtained NiNPs are spherical in shape with a size of 150-200 nm and do not contain nickel hydroxide residues. The catalytic activity of NiNPs in the process of hydrogen generation by decomposition of an alkaline solution of hydrazine in ethylene glycol was investigated using the volumetric method. It was shown that the rate of hydrogen evolution is 130 ml/min per 1 gram of catalyst, and the activation energy of the catalytic decomposition of hydrazine is 65 ± 2 kJ/mol.

Keywords: nickel nanoparticles, hydrogen generation, hydrazine, catalysis.

Стаття надійшла: 09.05.2024.
Після доопрацювання: 28.07.2024.
Прийнята до друку: 04.10.2024.