

УДК 669.243.45

DOI 10.62595/1819-5245-2025-1-68-75

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВОДОРОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ ГИДРОКСИДА НИКЕЛЯ В ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

ТИЕН ХИЕП НГУЕН¹, НГУЕН ВАН МИНЬ², ДО ВАН МИНЬ¹

¹Государственный технический университет
имени Ле Куй Дона, г. Ханой, Социалистическая
Республика Вьетнам

²Технологический институт, г. Ханой,
Социалистическая Республика Вьетнам

Проведено исследование кинетики процесса получения нанопорошка металлического никеля путем водородного восстановления гидроксида никеля $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в изотермических условиях. Исходный $\text{Ni}(\text{OH})_2$ получен методом химического осаждения из водных растворов нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (10 мас. %) и гидроксида натрия NaOH (10 мас. %) при комнатной температуре и $\text{pH} = 9$ с непрерывным перемешиванием реакционной смеси. Процесс водородного восстановления проведен в трубчатой печи в температурном интервале от 275 до 300 °C. Установлено, что константа скорости процесса восстановления гидроксида никеля при температуре 300 °C примерно в 1,86 раза выше, чем при 275 °C. Соответственно за 60 мин восстановления степень превращения при 300 °C оказывается на 1,4 раза больше, что свидетельствует о существенном влиянии температуры на скорость процесса. Рассчитанная энергия активации процесса составляет около 68 кДж/моль, что указывает на кинетический режим реагирования. Показано, что наночастицы никеля, синтезированные водородным восстановлением нанопорошков гидроксида никеля при 300 °C, представляют собой преимущественно плоские чешуйки (средний размер – около 96 нм) со значительной агломерацией.

Ключевые слова: наночастицы никеля, кинетика, водородное восстановление, изотермические условия, константа скорости, энергия активации.

Для цитирования. Тиен Хиеп Нгуен. Исследование кинетики водородного восстановления нанопорошков гидроксида никеля в изотермических условиях / Тиен Хиеп Нгуен, Нгуен Ван Минь, До Ван Минь // Вестник Гомельского государственного технического университета имени П. О. Сухого. – 2025. – № 1 (100). – С. 68–75. – DOI 10.62595/1819-5245-2025-1-68-75

STUDY OF THE KINETICS OF HYDROGEN REDUCTION OF NICKEL HYDROXIDE NANOPOWDERS UNDER ISOTHERMAL CONDITIONS

TIEN HIEP NGUYEN¹, NGUYEN VAN MINH², DO VAN MINH^{1*}

¹Le Quy Don Technical University, Hanoi,
Socialist Republic of Vietnam

²Institute of Technology, Hanoi, Socialist Republic
of Vietnam

A study was conducted on the kinetics of obtaining metallic nickel nanopowder through the hydrogen reduction of nickel hydroxide ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) under isothermal conditions. The initial $\text{Ni}(\text{OH})_2$ was obtained by chemical precipitation from aqueous solutions of nickel nitrate ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 10 wt. %) and sodium hydroxide (NaOH , 10 wt. %) at room temperature and $\text{pH} = 9$, with continuous stirring of the reaction mixture. The hydrogen reduction process was carried out in a tubular furnace within a temperature range of 275–300 °C. It was found that the rate constant for nickel hydroxide reduction at 300 °C is approximately

1.86 times higher than at 275 °C. Accordingly, after 60 minutes of reduction, the degree of conversion at 300 °C is 1.4 times greater, indicating a significant effect of temperature on the reaction rate. The calculated activation energy of the process is about 68 kJ/mol, suggesting a kinetic-controlled reaction mechanism. It was shown that nickel nanoparticles synthesized by hydrogen reduction of nickel hydroxide nanopowders at 300 °C predominantly form flat flakes (average size ~96 nm) with significant agglomeration.

Keywords: nickel nanoparticles, kinetics, hydrogen reduction, isothermal conditions, rate constant, activation energy.

For citation. Tien Hiep Nguyen, Nguyen Van Minh, Do Van Minh. Study of the kinetics of hydrogen reduction of nickel hydroxide nanopowders under isothermal conditions. *Vestnik Gomel'skogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta imeni P. O. Sukhogo*, 2025, no. 1 (100), pp. 68–75 (in Russian). DOI 10.62595/1819-5245-2025-1-68-75

Введение

Наночастицы никеля (НЧ Ni) получают все большее признание в связи с их значительной ролью в различных областях, включая магнитные материалы, катализ, промышленное использование и электронику. Благодаря своим ультрамалым размерам НЧ Ni обладают уникальными свойствами, которые способствуют улучшению характеристик продуктов [1].

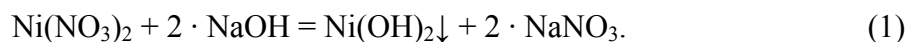
Например, НЧ Ni находят широкое применение в магнитных материалах: способствуют разработке магнитных материалов нового поколения; в катализе – обеспечивают производство высокоэффективных катализаторов для химических реакций; в промышленности – используются в качестве важных добавок для масел, красок и композитных материалов, улучшая их общие свойства; в электронике – применяются при производстве конденсаторов и электродов; для покрытий – используются при создании проводящих покрытий с целью повышения долговечности изделий и т. д. [2–10].

Химико-металлургический метод – один из наиболее распространенных методов синтеза НЧ Ni, предпочтительный за счет таких преимуществ, как высокое качество частиц и экологическая безопасность. Этот процесс обычно включает два основных этапа: химическое осаждение оксидных соединений никеля с последующей дегидрированием этих соединений. Стадия восстановления является критическим и сложным этапом. Часто она протекает медленно при низких температурах и подвержена агломерации частиц при повышенных температурах. Для преодоления этих ограничений необходимо глубокое понимание кинетики процесса восстановления [11–14].

Цель исследования – выявление влияния таких факторов, как температура и время на восстановление гидроксида никеля в изотермических условиях. Исследуя эти факторы, мы можем определить оптимальные условия для быстрого восстановления при одновременном сохранении желаемого размера и качества наночастиц. Более глубокое понимание механизма реакции позволит обеспечить более точный и эффективный контроль производственного процесса. Результаты этого исследования будут способствовать оптимизации процессов производства НЧ Ni, обеспечивая создание высококачественных продуктов, отвечающих строгим требованиям различных отраслей промышленности.

Материалы и методы исследования

Для синтеза наночастиц никеля был выбран гидроксид никеля Ni(OH)₂, полученный путем осаждения из раствора нитрата никеля в щелочной среде при комнатной температуре и постоянном перемешивании. Оптимальные условия процесса: концентрация исходных растворов – 10 мас. %; pH – 9. Получение гидроксида никеля проходит по реакции



Контроль pH осуществляли с помощью pH-метра «Эксперт-001» (Россия) с погрешностью измерений $\pm 0,03$ единицы pH. Полученный осадок гидроксида никеля тщательно промывали на воронке Бюхнера до полной отмывки от ионов исходной соли, контролируя процесс по изменению pH промывных вод. После этого осадок сушили при температуре 40 °C в течение 48 ч. Высушенный гидроксид никеля измельчали в лабораторной мельнице «Fritsch Pulverisette 2» (Германия) до получения порошка необходимой дисперсности. Полученный нанопорошок гидроксида никеля использовали для последующих исследований.

Кинетику процесса восстановления наночастиц гидроксида никеля $\text{Ni}(\text{OH})_2$ исследовали в трубчатой печи «Carbolite HZS» (Великобритания) в атмосфере водорода при различных температурах. В ходе эксперимента протекала следующая реакция:



В качестве источника водорода использовался генератор водорода «САМ-1» (Россия). Относительная влажность полученного водорода не превышала 1 %. Для предотвращения самовозгорания на воздухе восстановленных порошков проводилась их пассивация в атмосфере жидкого азота.

Степень превращения α (в долях единицы) определяли как отношение количества прореагировавшего вещества к его исходному количеству и рассчитывали по следующей формуле:

$$\alpha = \frac{M_{\text{Ni}(\text{OH})_2}}{2M_{\text{OH}^-}} \frac{m_0 - m_t}{m_0} = 2,726 \frac{m_0 - m_t}{m_0}, \quad (3)$$

где m_0 – исходная масса навески образца, кг; m_t – масса образца через время t , кг; M – молярная масса вещества.

Для изучения кинетики процесса получения наночастиц никеля (Ni) методом водородного восстановления была применена модель «сокращающейся сферы» Грея–Веддингтона [15]. Эта модель позволила вычислить константы скорости процесса по уравнению:

$$kt = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}, \quad (4)$$

где k – константа скорости, с^{-1} ; t – время протекания реакции, с.

Энергию активации (E_a , Дж/моль) процесса рассчитывали по экспериментальным данным, полученным в изотермических условиях, с использованием уравнения Аррениуса:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A, \quad (5)$$

где R – газовая постоянная, Дж/(моль · К); T – температура, К; A – константа, называемая предэкспоненциальным множителем.

Фазовый состав порошковых образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре «Дифрей-401» (Россия) при комнатной температуре. Морфологию полученных наночастиц исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе JEOL JSM 7600F (Япония).

Результаты и обсуждение

Для изучения кинетических закономерностей восстановления нанопорошков $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в изотермических условиях получены кинетические кривые $\alpha(t)$ в диапазоне температур от 275 до 300 °С (см. таблицу). Приведенные данные были взяты из результатов термогравиметрического анализа (ТГА), представленных в работах [16].

Значения степени превращения α и константы скорости k

$T_{\text{восст.}}, ^\circ\text{C}$		275	280	285	290	300
		α , доли ед.				
t , мин	15	0,04	0,05	0,06	0,07	0,09
	30	0,2	0,25	0,35	0,37	0,4
	45	0,39	0,48	0,59	0,62	0,66
	60	0,59	0,61	0,72	0,79	0,83
$k \cdot 10^4, \text{c}^{-1}$		0,6028	0,6907	0,9046	1,0218	1,1238

Показано, что процесс существенно ускоряется при температуре выше 285 °С. При температуре 300 °С степень превращения за 60 мин достигает 83 %, что значительно превышает аналогичный показатель при 275 °С (59 %). Полученные результаты были использованы для расчета констант скорости по уравнению Грея–Веддингтона (рис. 1).

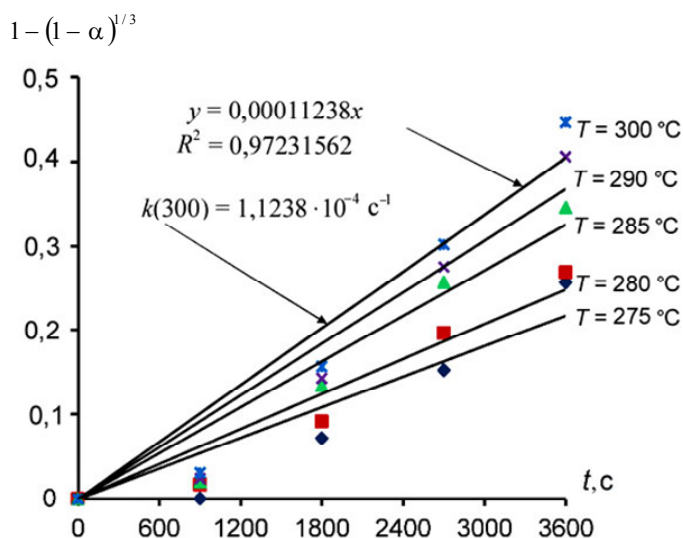


Рис. 1. Расчет констант скорости при различных температурах

Значения констант скорости $k(T)$ были рассчитаны путем графической обработки экспериментальных данных в соответствии с моделью Грея–Веддингтона. Полученные результаты кинетических исследований даны в таблице.

Как следует из данных таблицы, константа скорости восстановления при температуре 300 °С примерно в 1,86 раза превышает значение при 275 °С. Соответственно степень превращения за 60 мин при 300 °С выше на 1,4 раза по сравнению со степенью превращения при 275 °С, что подтверждается экспериментальными данными, представленными на рис. 1. Для количественной оценки температурной зависимости константы скорости восстановления было построено уравнение Аррениуса в координатах $\ln k - 1/T$. Полученная зависимость приведена на рис. 2.

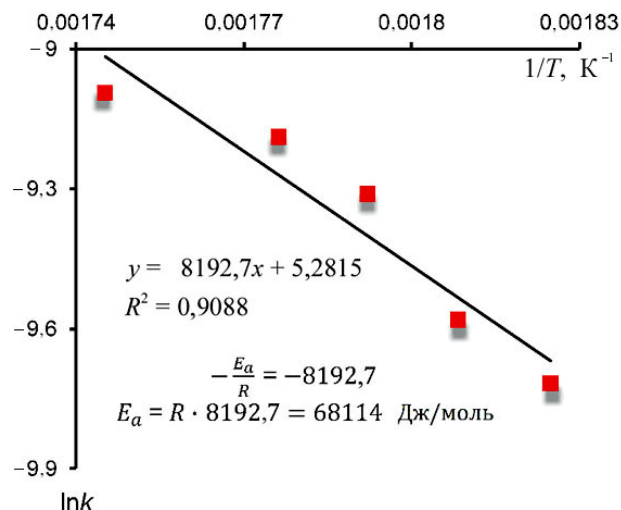


Рис. 2. Расчет энергии активации в координатах уравнения Аррениуса

Рассчитанная величина энергии активации составила около 68 кДж/моль. Сравнивая полученное значение E_a с критерием в работах [17], можно подтвердить, что исследуемый процесс протекает в кинетическом режиме реагирования. В этом случае целесообразным способом ускорения процесса является повышение температуры. Необходимо отметить: проведение восстановления при высоких температурах ускоряет процессы агрегирования и спекания полученных металлических НЧ, что может ухудшить их свойства. В данной работе в результате анализа кинетических данных установлено, что при температуре 300 °С процесс водородного восстановления нанопорошков $\text{Ni}(\text{OH})_2$ идет с максимальной константой скорости.

Результаты исследования свойств наночастиц металлического никеля, полученных путем восстановления гидроксида никеля при температуре 300 °С в течение 1 ч, проиллюстрированы на рис. 3.

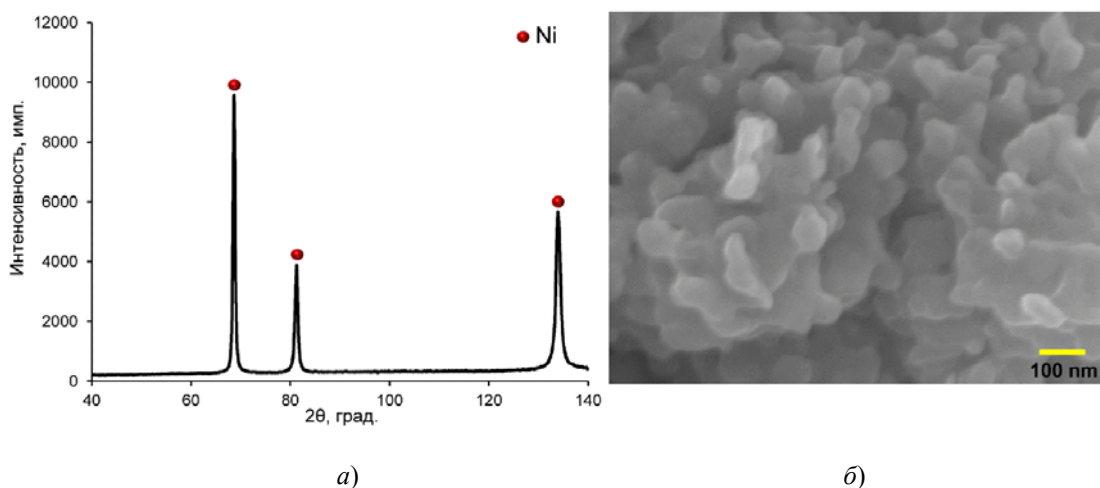


Рис. 3. Рентгенограмма (а) и СЭМ-изображения (б) продукта восстановления нанопорошков $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в 300 °С

Анализ данных рентгеновской дифракции (рис. 3, а) подтвердил, что полученный в результате восстановления продукт представляет собой фазово-чистый металлический никель с гранецентрированной кубической (ГЦК) структурой. Все дифрак-

ционные пики на рентгенограмме были однозначно идентифицированы и отнесены к фазе никеля, что свидетельствует об отсутствии примесей других фаз.

Исследование методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, рис. 3, б) показало, что синтезированные наночастицы никеля преимущественно имеют форму тонких плоских чешуек со средним диаметром около 96 нм. Однако наблюдается выраженная тенденция к агрегации частиц, приводящая к образованию агрегатов различной формы и размера.

Заключение

Исследованы кинетические характеристики процесса получения наночастиц никеля путем водородного восстановления его гидроксида в изотермических условиях в температурном интервале от 275 до 300 °С. Выявлено, что константа скорости восстановления при температуре 300 °С примерно в 1,86 раза выше, чем при 275 °С. Поэтому за 60 мин восстановления степень превращения при 300 °С становится в 1,4 раза больше, что подтверждает существенное влияние температуры на скорость процесса.

Определенная энергия активации процесса восстановления гидроксида никеля (около 68 кДж/моль) указывает на кинетический режим реагирования. Для ускорения процесса в этом случае рекомендуется повышать температуру.

Наночастицы никеля, полученные водородным восстановлением нанопорошков гидроксида никеля при 300 °С, представляют собой преимущественно тонкие чешуйки (средний размер – около 96 нм) со значительной степенью агрегации.

Литература

1. Bhushan, B. Springer Handbook of Nanotechnology / B. Bhushan. – 4th ed. – Berlin : Springer-Verlag Heidelberg, 2017. – 1500 p.
2. Using nickel nanopowders with different morphologies for fabrication of highly porous nickel materials / V. A. Zelensky, A. B. Ankudinov, M. I. Alymov [et al.] // Inorganic Materials: Applied Research. – 2019. – Vol. 10, iss. 3. – P. 652–657.
3. Synthesis and biological function of nickel and copper nanoparticles / Jyoti Chaudhary, Giriraj Tailor, B. L. Yadav, Oshon Michael // Heliyon. – 2019. – Vol. 5, iss. 6. – P. 1878–1882.
4. Libor, Z. The synthesis of nickel nanoparticles with controlled morphology and SiO₂/Ni core-shell structures / Z. Libor, Q. Zhang // Materials Chemistry and Physics. – 2009. – Vol. 114, iss. 2-3. – P. 902–907.
5. Сидорова, Е. Н. Дисперсные характеристики нанопорошка никеля / Е. Н. Сидорова, Э. Л. Дзидзигури, В. В. Левина // Металлы. – 2008. – № 6. – С. 78–82.
6. Banik, S. Size control synthesis of pure Ni nanoparticles and anodic-oxidation of Butan-1-ol in alkali / S. Banik, A. Mahajan // Materials Chemistry and Physics. – 2019. – Vol. 235 (121). – P. 747–756.
7. Obtaining of Ni/NiO nanopowder from aqua solutions of Ni(CH₃COO)₂ ammonia complexes / I. Dulina, T. Lobunets, L. Klochkov, A. Ragulya // Nanoscale Research Letters. – 2015. – Vol. 10, N 156. – DOI 10.1186/s11671-015-0841-3
8. Wei Zhiqiang. Microstructural characterization of Ni nanoparticles prepared by anodic arc plasma / Wei Zhiqiang, Yan Pengxun, Feng Wangjun // Materials characterization. – 2006. – N 57. – P. 176–181.
9. Preparation of solid nickel nanoparticles by large-scale spray pyrolysis of Ni(NO₃)₂·6H₂O precursor: effect of temperature and nickel acetate on the particle morphology / Kyeong Youl Jung, Jong Ho Lee, Hye Young Koo [et al.] // Materials Science & Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology. – 2007. – Vol. 137, iss. 1-3. – P. 10–19.

10. Кошелев, В. Я. Влияние атмосферы хранения на адсорбционную способность гранул жаропрочных никелевых сплавов / В. Я. Кошелев, Д. А. Егоров // Технология легких сплавов – 2010. – № 4. – С. 41–45.
11. Рыжонков, Д. И. Наноматериалы : учеб. пособие / Д. И. Рыжонков, В. В. Левина, Э. Л. Дзидзигури. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 365 с.
12. Шамро, Э. А. Кинетика процесса газового восстановления промышленной закисы никеля в кипящем слое / Э. А. Шамро, О. А. Вязьмин, С. Ф. Евланов // Цветные металлы. – 1970. – № 12. – С. 10–14.
13. Рыжонков, Д. И. Теория металлургических процессов / Д. И. Рыжонков, П. П. Арсентьев, В. В. Яковлев. – М. : Металлургия, 1989. – 392 с.
14. Особенности получения нанодисперсных и микронных никелевых порошков водородным восстановлением в вихревом магнитном поле / В. М. Нгуен, Ю. В. Конюхов, Д. И. Рыжонков, С. И. Котов // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2016. – № 1. – С. 4–11.
15. Колпакова, Н. А. Сборник задач по химической кинетике / Н. А. Колпакова, С. В. Романенко, В. А. Колпаков. – Томск : Изд-во ТПУ, 2008. – 280 с.
16. Nguyen, V. M. Investigation of the Process of Synthesizing Nanosized Nickel Powders by Hydrogen Reduction Under Nonisothermal Conditions / V. M. Nguyen, T. H. Nguyen // Metallurgist. – 2021. – Vol. 65. – P. 206–213. – DOI 10.1007/s11015-021-01149-2
17. Schmalzried, H. Chemical Kinetics of Solids. / H. Schmalzried. – Weinheim : VCH, 1995. – 700 p.

References

1. Bhushan B. *Springer Handbook of Nanotechnology*. Berlin, Springer-Verlag Heidelberg, 2017. 1500 p.
2. Zelensky V. A., Ankudinov A. B., Alymov M. I., Rubtsov N. M., Tregubova I. V., Petrakova N. V. Using nickel nanopowders with different morphologies for fabrication of highly porous nickel materials. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2019, vol. 10, iss. 3, pp. 652–657.
3. Chaudhary Jyoti, Tailor Giriraj, Yadav B. L., Michael Oshon. Synthesis and biological function of nickel and copper nanoparticles. *Heliyon*, 2019, vol. 5, iss. 6, pp. 1878–1882.
4. Libor Z., Zhang Q. The synthesis of nickel nanoparticles with controlled morphology and SiO₂/Ni core-shell structures. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, vol. 114, iss. 2-3, pp. 902–907.
5. Sidorova E. N., Dzidziguri E. L., Levina V. V. Dispersnye kharakteristiki nanoporoshka nikelya. *Metally = Russian Metallurgy (Metally)*, 2008, no. 6, pp. 78–82 (in Russian).
6. Banik S., Mahajan A. Size control synthesis of pure Ni nanoparticles and anodic-oxidation of Butan-1-ol in alkali. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, vol. 235 (121), pp. 747–756.
7. Dulina I., Lobunets T., Klochkov L., Ragulya A. Obtaining of Ni/NiO nanopowder from aqua solutions of Ni(CH₃COO)₂ ammonia complexes. *Nanoscale Research Letters*, 2015, vol. 10, no. 156, p. DOI 10.1186/s11671-015-0841-3
8. Zhiqiang Wei, Pengxun Yan, Wangjun Feng. Microstructural characterization of Ni nanoparticles prepared by anodic arc plasma. *Materials characterization*, 2006, no. 57, pp. 176–181.
9. Kyeong Youl Jung, Jong Ho Lee, Hye Young Koo, Yun Chan Kang, Seung Bin Park. Preparation of solid nickel nanoparticles by large-scale spray pyrolysis of Ni(NO₃)₂·6H₂O precursor: Effect of temperature and nickel acetate on the particle morphology. *Materials Science & Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 2007, vol. 137, iss. 1-3, pp. 10–19.
10. Koshelev V. Ya., Egorov D. A. Influence of storage atmosphere on adsorption capacity of heat-resistant nickel alloy pellets. *Tekhnologiya legkikh splavov*, 2010, no. 4, pp. 41–45 (in Russian).

11. Ryzhonkov D. I., Levina V. V., Dzidziguri E. L. *Nanomaterials*. Moscow, BINOM. Laboratoriya znaniy Publ., 2012. 365 p. (in Russian).
12. Shamro E. A., Vyaz'min O. A., Evlanov S. F. Kinetics of gas reduction process of industrial nickel oxide in a fluidised bed. *Tsvetnye metally = Non-ferrous metals*, 1970, no. 12, pp. 10–14 (in Russian).
13. Ryzhonkov D. I., Arsent'ev P. P., Yakovlev V. V. *Theory of metallurgical processes*. Moscow, Melallurgiya Publ., 1989. 392 p.
14. Nguyen V. M., Konyukhov Yu. V., Ryzhonkov D. I., Kotov S. I. Features of production of nanodisperse and micron nickel powders by hydrogen reduction in a vortex magnetic field. *Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya = Powder Metallurgy and Functional Coatings*, 2016, no. 1, pp. 4–11 (in Russian).
15. Kolpakova N. A., Romanenko S. V., Kolpakov V. A. *Collection of problems on chemical kinetics*. Tomsk, Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta, 2008. 280 p. (in Russian).
16. Nguyen V. M., Nguyen T. H. Investigation of the Process of Synthesizing Nanosized Nickel Powders by Hydrogen Reduction Under Nonisothermal Conditions. *Metallurgist*, 2021, vol. 65, pp. 206–213. DOI 10.1007/S11015-021-01149-2
17. Schmalzried H. *Chemical Kinetics of Solids*. Weinheim, VCH Publ., 1995. 700 p.

Поступила 24.01.2025 г.