

УДК 537.528+541.15

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПЛАЗМОРАСТВОРНОГО
СИНТЕЗА ОКСИДА НИКЕЛЯ© 2025 г. К. В. Смирнова¹, А. В. Сунгурова¹, А. Н. Иванов¹,
Д. А. Шутов¹, *, В. В. Рыбкин¹, **, П. А. Игнатьева¹¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*E-mail: shutov@isuct.ru

**E-mail: rybkin@isuct.ru

Поступила в редакцию 22.10.2024 г.

После доработки 20.11.2024 г.

Принята к публикации 21.11.2024 г.

Изучена кинетика образования нерастворимых гидроксосоединений никеля, инициируемого действием разряда постоянного тока атмосферного давления в воздухе на водные растворы $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Было обнаружено, что эти соединения образуются в виде коллоидных систем только в том случае, когда раствор является анодом разряда. В случае, когда раствор служит катодом, образования коллоидных растворов не наблюдается. Исследуемый диапазон концентраций раствора составлял (20–60) ммоль/л, а токи разряда – (20–60) мА. Установлено, что кинетика убыли концентрации ионов Ni^{2+} зависела от концентрации (нулевой/первый кинетический порядок реакции) и не зависела от тока разряда. Были определены константы скоростей и скорости убыли ионов Ni^{2+} , степени их конверсии, а также найдена энергетическая эффективность процесса конверсии ионов. Степень конверсии и энергетическая эффективность зависели от тока разряда и начальной концентрации и составляли 4–25% и 0.1–0.5 ионов на 100 эВ соответственно. Рентгенографические исследования показали, что образовавшиеся осадки представляют собой порошок $\text{Ni}(\text{OH})_2$, а его прокаливание приводит к образованию кристаллического $\beta\text{-NiO}$.

Ключевые слова: плазма, раствор, оксид никеля, кинетика

DOI: 10.31857/S0023119325020094 EDN: AMHMRH

ВВЕДЕНИЕ

Ультрадисперсные частицы оксида никеля обладают рядом уникальных свойств, определяющих его применение в самых разных областях. Оксид никеля используется в производстве солнечных элементов [1], датчиков контроля содержания сероводорода и метана в атмосфере [2, 3], а также биосенсоров ацетилхолина [4] и глюкозы [5], электрохромных устройств [6], металлокерамических электродов для высокотемпературных электрохимических устройств [7], анодов для литий-ионных аккумуляторов [8], суперконденсаторов [9], магнитных наноматериалов [10, 11], нефтехимических катализаторов, в частности для производства спиртов, паровой конверсии метана [12–15], для создания антиферромагнитных покрытий и полупроводниковых слоев *p*-типа [16].

В настоящее время для получения оксида никеля преимущественно используют методы, которые можно отнести к химическим. Среди этих методов можно отметить золь-гель метод [17], синтез с использованием ПАВ [18], термическое разложение [19], синтез с использованием полимерной матрицы [20] и распылительный пиролиз [21]. Основным

недостатком этих методов является их многостадийность и, как следствие, длительность процесса (в ряде случаев десятки часов). Использование химических реагентов также приводит к загрязнению целевого продукта.

Ранее [22] мы обнаружили, что воздействие разряда постоянного тока на водный раствор нитрата никеля приводит к быстрому образованию коллоидного раствора гидроксосоединений никеля. Путем прокаливания последнего можно получить ультрадисперсный порошок оксида никеля. Однако характеристики этого процесса (скорости образования коллоидных частиц, выходы целевого продукта, энергетические затраты) и их зависимость от концентрации растворов и тока разряда не установлены. Определение этих параметров и являлось целью данной работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления растворов использовали кристаллогидраты нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а.) с концентрацией в диапазоне 20–60 ммоль/л $((1.2\text{--}3.6) \times 10^{19}) \text{ см}^{-3}$ и дистиллированную воду.

Реактор представлял собой H-образную ячейку из двух цилиндрических сосудов объемом 80 мл, разделенных мембраной. Над каждым из сосудов в газовой фазе располагались титановые электроды, т.е. между электродом и поверхностью раствора горело два разряда. Для одного из разрядов поверхность раствора была анодом, для другого — катодом. Расстояние электрод-раствор составляло 5 мм. Подробно конструкция реактора описана в работе [23]. Постоянный ток разряда изменялся в диапазоне от 20 до 60 мА. Падение напряжения на разрядных промежутках измерялось прецизионным вольтметром TrueRMSFluke 280.

Образовавшуюся в растворе коллоидную суспензию собирали и центрифугировали в течение 15 мин при 15 000 об/мин. После этого полученный порошок сушили до постоянной массы при температуре 50°C.

После фиксированного времени выдержки в разряде измеряли концентрацию ионов Ni^{2+} и pH раствора. pH раствора определяли монитором качества воды РНТ-028 (Kelilong, Китай). А концентрация Ni^{2+} находилась спектрофотометрически с использованием спектрофотометра Hitachi U-2001 (Япония). Измерения проводились по поглощению на длине волны 390 нм.

Для анализа фазового состава полученных порошков использовали рентгеноструктурный анализ (рентгеновский дифрактометр ДРОН 3М, Буревестник, Россия, $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Обработка дифрактограмм проводилась с использованием программного обеспечения QualX2 [24] и открытой кристаллографической базы данных COD [25].

Полученное вещество также исследовали методами термогравиметрии (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Для этого использовали прибор термического анализа STA 449 F1 Jupiter (Netzsch, Германия). Диапазон температур составлял 20–900°C. Скорость нагрева составляла 5°C/мин в токе аргона в платиновом тигле.

Измеряя ток разряда и падение напряжения между внешним электродом и раствором, мы также определяли мощности, вкладываемые в разряд для его катодной и анодной частей. Оказалось, что эти мощности линейно зависят от тока разряда. При изменении тока от 20 до 60 мА мощность возрастала с 20 до 58 Вт для катодного разряда и с 21 до 33 Вт для анодного разряда.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Действие разряда приводило к образованию светло-зеленых коллоидных частиц в верхней части

раствора. Через некоторое время раствор потерял агрегативную устойчивость и образовался осадок указанного цвета. Это явление наблюдалось только для анодной части. В катодной части видимых изменений не наблюдалось.

Измерения показали, что в катодной части концентрация ионов Ni^{2+} не менялась, тогда как в анодной ячейке она уменьшалась. Кинетические закономерности расходования ионов Ni^{2+} зависели от исходной концентрации растворов. При концентрациях 40–60 ммоль/л и всех изученных токах кинетика подчинялась нулевому порядку (рис. 1). При концентрации 20 ммоль/л кинетический закон уже другой (рис. 1). Оказалось, что кинетические кривые хорошо описываются (коэффициент детерминации $R^2 = 0.95$ и выше) следующим выражением:

$$\frac{dC}{dt} = -K_D \times C + W, \quad (1)$$

где C — концентрация, t — время, K_D — эффективная константа скорости расходования ионов Ni^{2+} , W — скорость поступления ионов в зону реакции из глубины раствора. Скорость W определяется диффузией и дрейфом ионов Ni^{2+} в электрическом поле. Причем при заданной концентрации дрейфовая составляющая должна увеличиваться с ростом тока разряда. Это действительно наблюдается (рис. 1).

Решение (1) с начальным условием $C = C_0$ при $t = 0$ имеет вид:

$$C(t) = \frac{W}{K_D} - \left(\frac{W - K_D \times C_0}{K_D} \right) \cdot \exp(-K_D \times t). \quad (2)$$

Отметим, что в случае $K_D \times t \ll 1$ уравнение (2) приводит к кинетике нулевого порядка:

$$C(t) = C_0 - (K_D \times C_0 - W) \times t. \quad (3)$$

Найденные путем обработки экспериментальных данных значения K_D и W для концентрации 20 ммоль/л приведены в подписях к рис. 1. Эти же результаты показывают, что для концентраций более 20 ммоль/л константы скорости K_D должны быть меньше $1 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. На основании кинетических данных определены скорость потери (конверсии) ионов V при $t \rightarrow 0$, энергетические выходы γ при $t \rightarrow 0$ (число прореагировавших ионов на 100 эВ вложенной энергии) и степень конверсии ϕ ионов Ni^{2+} при времени обработки 1200 с:

$$V = K_D \times C_0 - W, \quad (4)$$

$$\phi = \frac{C_0 - C(t=1200 \text{ с})}{C_0}, \quad (5)$$

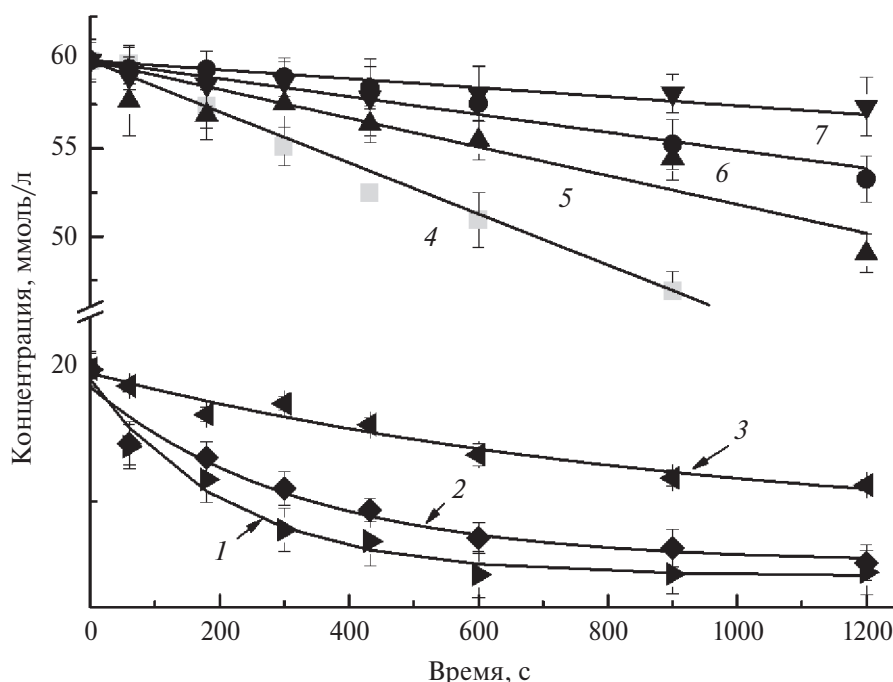


Рис. 1. Зависимость концентрации ионов Ni^{2+} от времени. Токи разряда для 1–3 составляют 20, 40 и 60 мА соответственно. Начальная концентрация 20 ммоль/л. Параметры кинетической кривой: 1 – $W = 0.021 \pm 0.008$ ммоль/(л·с), $K_D = 0.0012 \pm 0.0004$ с $^{-1}$, 2 – $W = 0.062 \pm 0.013$ ммоль/(л·с), $K_D = 0.0038 \pm 0.0008$ с $^{-1}$, 3 – $W = 0.081 \pm 0.011$ ммоль/(л·с), $K_D = 0.0051 \pm 0.0007$ с $^{-1}$. Токи разряда для 4–7 составляют 20, 40, 60 и 80 мА соответственно. 4–7 скорости убывания ионов составляют $(2.6 \pm 0.4) \times 10^{-3}$, $(5.1 \pm 0.3) \times 10^{-3}$, $(8.2 \pm 0.7) \times 10^{-3}$, $(1.5 \pm 0.08) \times 10^{-2}$ ммоль/(л·с). Точки – эксперимент. Линии – расчет по (2).

$$\gamma = \frac{V \times V_c \times N_{AB} \times e \times 100}{P}, \quad (6)$$

где V – скорость конверсии (моль/(л·с)), N_{AB} – число Авогадро, V_c – объем ячейки (л), e – заряд электрона (Кл), P – мощность, вводимая в разряд (Вт).

Результаты определения V , ϕ и γ представлены на рис. 2, 3. Отметим, что полученные значения энерговых существенно превышают соответствующие значения при разложении органических соединений в их водных растворах [26, 27].

Воздействие разряда приводило к изменениям pH как в анодной, так и катодной частях. Основные изменения pH наблюдались для времен обработки до 200 с и слабо зависели от тока разряда. Так, при концентрации 20 ммоль/л pH увеличивался от 5.5 до 7.3 в анодной части, тогда как в катодной pH уменьшался от 5.5 до 2.5 за то же время. Произведение растворимости $\text{Ni}(\text{OH})_2$ составляет 2×10^{-15} [28]. Следовательно, чтобы $\text{Ni}(\text{OH})_2$ при наших концентрациях начал кристаллизоваться, pH раствора должен быть ~7–7.3. По этой причине образование коллоидного раствора наблюдается только в анодной части. Различные величины pH в катодной и анодной частях обусловлены различиями в механизмах образования ионов OH^- [29, 30]. Анодная часть рас-

творя подвергается бомбардировке электронами. В катодной части этого процесса нет. Приходящие из разряда электроны сольватируются и быстро реагируют с молекулами воды по реакции $e_{\text{solv}} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}$, образуя ионы OH^- и повышая pH раствора. По этой причине образование коллоидного раствора наблюдается только в анодной части по реакции $\text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 \downarrow$. Действительно, рентгеноструктурный анализ показал (рис. 4), что образующийся осадок представляет собой кристаллическую модификацию гидроксида никеля со средним размером области кристалличности по Шереру ~9 нм. Данные ДСК и ТГА (рис. 5) подтверждают этот вывод. Видно, что разлагается только одно вещество. Температура разложения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ по литературным данным лежит в диапазоне 230–260°C, что соответствует результатам рис. 5. Начальная потеря массы ~6%, по-видимому, обусловлена удалением адсорбированной воды. А расчет потери массы по реакции $\text{Ni}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{NiO} + \text{H}_2\text{O}$ дает 19%, что близко к измеренному значению (21%). По данным рентгенофазового анализа (рис. 4), полученный в результате прокаливании порошок представляет собой β -кристаллическую модификацию оксида никеля со средним размером области кристалличности по Шереру ~4 нм.

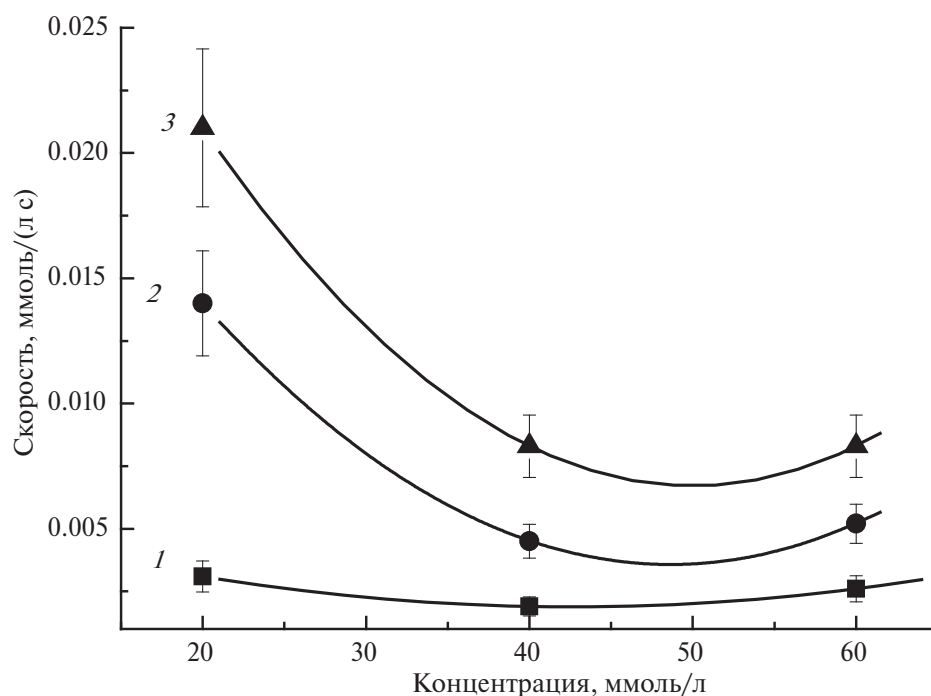


Рис. 2. Скорости расходования ионов в зависимости от их начальной концентрации. 1 – 20 мА, 2 – 40 мА, 3 – 60 мА.

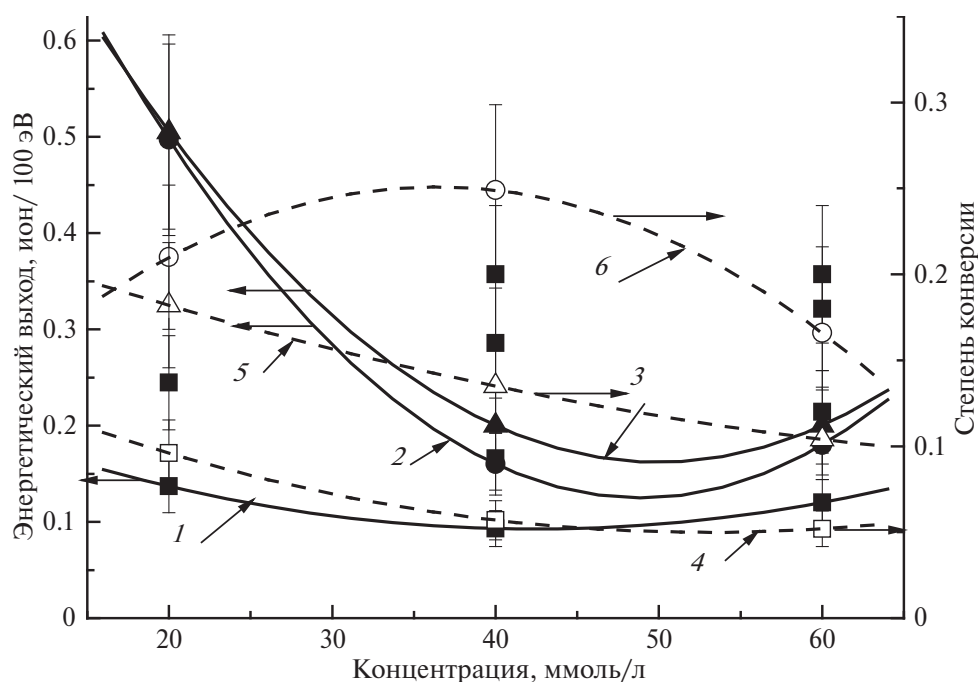


Рис. 3. Энергетические выходы и степени конверсии в зависимости от начальной концентрации ионов. 1, 4 – 20 мА, 2, 5 – 40 мА, 3, 6 – 60 мА.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе показана возможность синтеза кристаллических частиц оксида никеля в двухстадийном процессе. На первом этапе воздействие тлеющего разряда в воздухе на водный раствор нитрата никеля инициирует образование коллоидного раствора, коагуляция которого приводит к

появлению осадка наноразмерных частиц кристаллического гидроксида никеля. На скорость процесса, его энергетическую эффективность и выход продукта можно влиять, изменяя ток разряда и начальную концентрацию раствора. Прокаливание осадка приводит к образованию β -кристаллического оксида никеля с частицами нанометрового

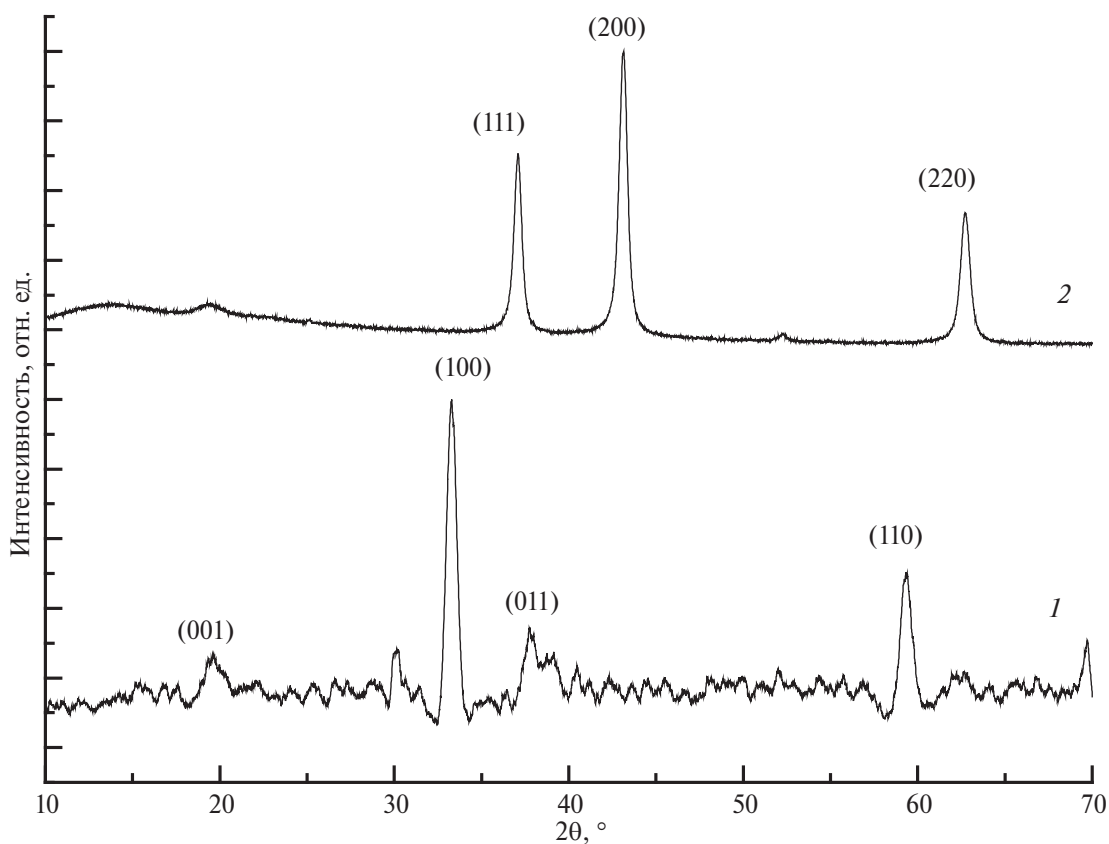


Рис. 4. Рентгенограмма осажденного вещества $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (1) и порошка прокаленного гидроксида никеля $\beta\text{-NiO}$ (2).

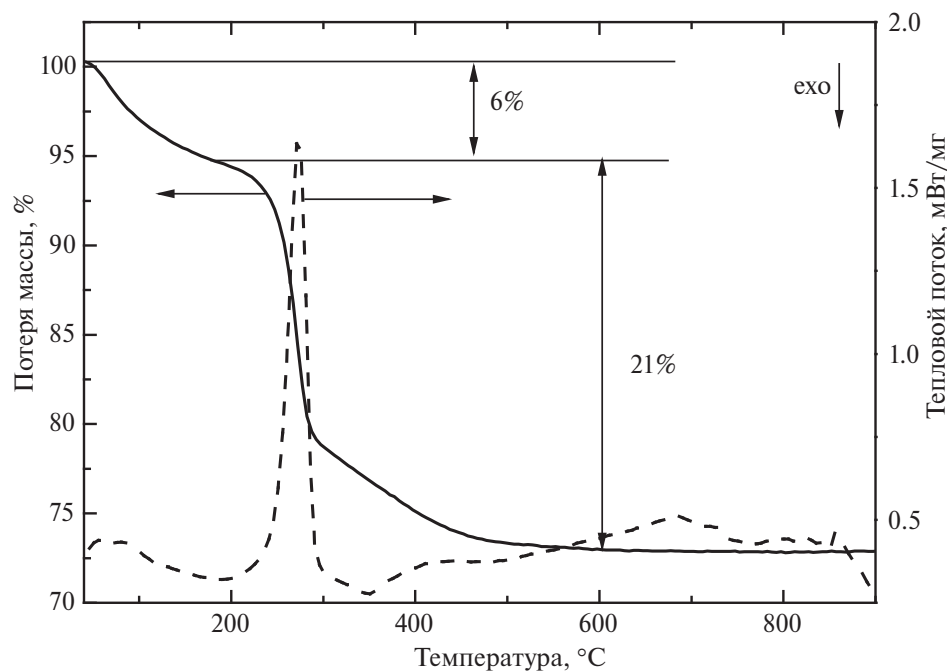


Рис. 5. Результаты ТГ и ДСК анализов.

размера. Кроме того, никель относится к тяжелым и токсичным элементам. Поэтому рассмотренный процесс может быть также использован для очистки воды от ионов Ni^{2+} .

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа финансировалась проектом № FZZW-2023-0010 (АИ) Министерства высшего образования и науки РФ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. He J., Lindström H., Hagfeldt A., Lindquist S.E. // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. № 42. P. 8940; <https://doi.org/10.1021/jp991681r>
2. Hotovy I., Huran J., Siess L. // Sens. Actuators B Chem. 1999. V. 57. № 1-3. P. 147; [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(00\)00182-2](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(00)00182-2)
3. Tao D., Wei F. // Mater. Lett. 2004. V. 58. P. 3226; <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.06.015>
4. Shibli S.M.A., Beenakumari K.S., Suma N.D. // Biosens. Bioelectron. 2006. V. 22. № 5. P. 633; <https://doi.org/10.1016/j.bios.2006.01.020>
5. Mu Y., Jia D., He Y., Miao Y., Wu H.L. // Biosens. Bioelectron. 2011. V. 26. № 6. P. 2948; <https://doi.org/10.1016/j.bios.2010.11.042>
6. Jiao Z., Wu M., Qin Z., Xu H. // Nanotechnology. 2003. V. 14. № 4. P. 458; <https://doi.org/10.1088/0957-4484/14/4/310>
7. Verma C., Ebenso E.E., Quraishi M.A. // J. Mol. Liq. 2019. V. 276. P. 826; <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.12.063>
8. Mai Y.J., Shi S.J., Zhang D., Lu Y., Gu C.D., Tu J.P. // J. Power Sources. 2012. V. 204. P. 155; <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.12.038>
9. Sun X., Wang G., Hwang J.Y., Lian J. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. № 41. P. 16581; <https://doi.org/10.1039/C1JM12734A>
10. Ichiyanagi Y., Wakabayashi N., Yamazaki J., Yamada S., Kimishima Y., Komatsu E., Tajima H. // Phys. B: Condens. Matter. 2003. V. 329. P. 862; [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(02\)02578-4](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(02)02578-4)
11. Kalaie M.R., Youzbashi A.A., Meshkot M.A., Hosseini-Nasab F. // Appl. Nanosci. 2016. V. 6. № 6. P. 789; <https://doi.org/10.1007/s13204-015-0498-3>
12. Carnes C.L., Klabunde K.J. // J. Mol. Catal. A Chem. 2003. V. 194. № 1-2. P. 227; [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(02\)00525-3](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(02)00525-3)
13. Kirumakki S.R., Shpeizer B.G., Sagar G.V., Chary K.V.R. // J. Catal. 2006. V. 242. № 2. P. 319; <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.06.014>
14. Nitta Y., Sekine F., Sasaki J., Imanaka T., Teranishi S. // J. Catal. 1983. V. 79. № 1. P. 211; [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(83\)90305-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(83)90305-6)
15. Fan Q., Liu Y., Zheng Y., Yan W. // Front. Chem. Sci. Eng. 2008. V. 2. № 1. P. 63; <https://doi.org/10.1007/s11705-008-0013-4>
16. Nail B.A., Fields J.M., Zhao J., Wang J., Greaney M.J., Brutchey R.L., Osterloh F.E. // ACS Nano. 2015. V. 9. № 5. P. 5135; <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b00435>
17. Liu K.C., Anderson M.A. // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. P. 124; <https://doi.org/10.1149/1.1836396>
18. Wang Y.D., Ma C.L., Sun X.D., Li H.D. // Inorg. Chem. Commun. 2002. V. 5. P. 751; [https://doi.org/10.1016/S1387-7003\(02\)00546-4](https://doi.org/10.1016/S1387-7003(02)00546-4)
19. Xiang L., Deng X.Y., Jin Y. // Scripta Mater. 2002. V. 47. P. 219; [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(02\)00108-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(02)00108-2)
20. Deki S., Yanagimoto H., Hiraoka S. // Chem. Mater. 2003. V. 15. P. 4916; <https://doi.org/10.1021/cm021754a>
21. Liu S.F., Wu C.Y., Han X.Z. // Chin. J. Inorg. Chem. 2003. V. 19. P. 624.
22. Smirnova K.V., Izvekova A.A., Shutov D.A., Ivanov A.N., Manukyan A.S., Rybkin V.V. // ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2022. V. 65. № 12. P. 112; <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20226512.6743>
23. Shutov D.A., Smirnova K.V., Gromov M.V., Rybkin V.V., Ivanov A.N. // Plasma Chem. Plasma Process. 2018. V. 38. № 1. P. 107; <https://doi.org/10.1007/s11090-017-9856-0>
24. Altomare A., Corriero N., Cuocci C., Falcicchio A., Moliterni A., Rizzi R. // J. Appl. Cryst. 2015. V. 48. № 2. P. 598 (2015); <https://doi.org/10.1107/S1600576715002319>
25. Grazulis S., Daskevicius A., Merkys A., Chateigner D., Lutterotti L., Quiros M. et al. // Nucl. Acids Res. 2012. V. 40. № D1. P. D420; <https://doi.org/10.1093/nar/gkr900>
26. Bobkova E.S., Rybkin V.V. // Plasma Chem. Plasma Process. 2015. V. 35. № 1. P. 133; <https://doi.org/10.1007/s11090-014-9583-8>
27. Malik M.A. // Plasma Chem. Plasma Process. 2010. V. 30. № 1. P. 21; <https://doi.org/10.1007/s11090-009-9202-2>
28. Lurie Ju. Handbook of Analytical Chemistry. Mir. Moscow. 1978.
29. Shutov D.A., Smirnova K.V., Ivanov A.N., Rybkin V.V. // Plasma Chem. Plasma Process. 2023. V. 43. № 3. P. 557; <https://doi.org/10.1007/s11090-023-10322-1>
30. Shutov D.A., Batova N.A., Smirnova K.V., Ivanov A.N., Rybkin V.V. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2022. V. 55. № 34. P. 345206; <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ac74f8>

KINETIC REGULARITIES OF PLASMA-SOLUTION SYNTHESIS OF NICKEL OXIDE

K. V. Smirnova^a, A. V. Sungurova^a, A. N. Ivanov^a,
D. A. Shutov^{a, *}, V. V. Rybkin^{a, **}, P. A. Ignateva^a

^a*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia*

^{*}*E-mail: shutov@isuct.ru*

^{**}*E-mail: rybkin@isuct.ru*

The kinetics of formation of insoluble nickel hydroxocompounds initiated by the action of direct current discharge of atmospheric pressure in air on $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ aqueous solutions has been studied. It was found that these compounds are formed as colloidal systems only when the solution is the anode of the discharge. In the case when the solution serves as a cathode, the formation of colloidal solutions is not observed. The investigated range of solution concentrations was 20–60 mmol/L and discharge currents were 20–60 mA. It was found that the kinetics of Ni^{2+} ions concentration loss was concentration dependent (zero/first kinetic order of the reaction) and independent of the discharge current. The rate constants and rate of loss of Ni^{2+} ions, their conversion degrees were determined, and the energy efficiency of the ion conversion process was found. The conversion degree and energy efficiency depended on the discharge current and initial concentration and were 4–25% and 0.1–0.5 ions per 100 eV, respectively. X-ray diffraction studies showed that the precipitates formed were $\text{Ni}(\text{OH})_2$ powder, and its calcination leads to the formation of crystalline β -NiO.

Keywords: plasma, solution, nickel oxide, kinetics.