

УДК 669.173.22+661.874'022:539.217.1
DOI: 10.36979/1694-500X-2026-26-4-79-85

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАКТОРОВ,
ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ МИКРОСТРУКТУРУ НИКЕЛЯ
ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ ОКСИДА НИКЕЛЯ ВОДОРОДОМ**

*А.А. Матвиенко, А.С. Скрипник, У.К. Мамытбеков,
А.Б. Мукашова, Р.Х. Юсупов, М.М. Кидибаев*

Аннотация. Рассматривается процесс формирования пористого металлического никеля при низкотемпературном восстановлении оксида никеля водородом. Методом сканирующей электронной микроскопии проведено исследование микроструктуры металла на сломках частично превращенных массивных образцов оксида никеля. Показано, что увеличение температуры реакции и/или уменьшение парциального давления водорода приводят к смене пластинчатой микроструктуры на ячеистую и значительному росту размера пор. Проведен анализ механизмов образования пористости при реакции. Экспериментальные факты можно объяснить, предположив, что микроструктура металлического никеля определяется конкуренцией между скоростью поверхностной химической реакции и диффузионной подвижностью атомов металла. Результаты, полученные в данной работе, позволяют лучше понять процессы, происходящие во время реакции восстановления оксида никеля, и целенаправленно контролировать микроструктуру металла.

Ключевые слова: микроструктура; пористый никель; восстановление оксида никеля; диффузия; эволюция микроструктуры.

**НИКЕЛЬ ОКСИДИН СУУТЕК МЕНЕН КАЛЫБЫНА КЕЛТИРҮҮДӨ
НИКЕЛДИН МИКРОСТРУКТУРАСЫН
АНЫКТООЧУ ФАКТОРЛОРДУ ИЗИЛДӨӨ**

*А.А. Матвиенко А.А., А.С. Скрипник, У.К. Мамытбеков,
А.Б. Мукашова, Р.Х. Юсупов, М.М. Кидибаев*

Аннотация. Бул иш никель оксидин суутек менен төмөн температурада калыбына келтирүү учурунда тешикчелүү металл никелдин пайда болуу процессин изилдөөгө арналган. Сканирлөөчү электрондук микроскопия ыкмасы менен жарым-жартылай өзгөргөн никель оксидинен турган көлөмдүү үлгүлөрдүн сынык беттериндеги металлдын микроструктурасы изилденди. Реакциянын температурасынын жогорулашы же суутектин парциалдык басымынын төмөндөшү пластинкалык микроструктурадан уяча түзүлүшкө өтүүгө жана тешикчелердин өлчөмүнүн олуттуу чоңоюшуна алып келери көрсөтүлдү. Реакция учурунда тешикчелердин пайда болуу механизмдерине талдоо жүргүзүлдү. Эксперименталдык фактыларды металл никелдин микроструктурасы беттик химиялык реакциянын ылдамдыгы менен металл атомдорунун диффузиялык кыймылдуулугунун ортосундагы атаандаштык менен аныкталат деген божомол аркылуу түшүндүрүүгө болот. Бул иште алынган натыйжалар никель оксидин калыбына келтирүү процессинде жүргөн кубулуштарды тереңирээк түшүнүүгө жана металлдын микроструктурасын максаттуу түрдө башкарууга мүмкүндүк берет.

Түйүндүү сөздөр: микротүзүлүш; тешикчелүү никель; никель оксидин калыбына келтирүү; диффузия; микроструктуранын өзгөрүшү/өнүгүшү.

INVESTIGATION OF FACTORS DETERMINING THE MICROSTRUCTURE OF NICKEL DURING REDUCTION OF NICKEL OXIDE WITH HYDROGEN

*A.A. Matvienko, A.S. Skrypnik, U.K. Mamytbekov,
A.B. Mukashova, R.Kh. Yusupov, M.M. Kidibaev*

Abstract. This work is devoted to a detailed study of the formation of porous metallic nickel during the low-temperature reduction of nickel oxide with hydrogen. Scanning electron microscopy was used to study the metal microstructure on fractures of partially converted bulk nickel oxide samples. It is shown that increasing the reaction temperature and/or decreasing the partial pressure of hydrogen leads to a change from a lamellar microstructure to a cellular one and a significant increase in pore size. The mechanisms of porosity formation during the reaction are analyzed. The experimental findings can be explained by assuming that the microstructure of metallic nickel is determined by the competition between the rate of surface chemical reaction and the diffusion mobility of metal atoms. The results obtained in this study provide a better understanding of the processes occurring during the nickel oxide reduction reaction and enable targeted control of the metal microstructure.

Keywords: microstructure; porous nickel; nickel oxide reduction; diffusion; microstructure evolution.

Введение. Металлический никель с развитой пористой структурой является важным материалом для использования в катализе (гидрирование, паровой риформинг) [1], электрокатализе (электролиз воды) [2], в качестве электродов аккумуляторов и топливных элементов [3, 4], а также материалов для фильтрации и сорбции [5]. Контролируемое формирование микроструктуры металлического никеля, особенно параметров пористости (размер пор, удельная поверхность, распределение пор по размерам, объём пор), напрямую определяет функциональные характеристики в целевых приложениях.

Хорошо известно, что в процессе восстановления оксида никеля (NiO) водородом образуется пористый никель. Эта реакция широко используется в промышленности для получения металлического никеля, и существует множество работ, посвященных исследованию этой реакции [6–11]. Исследование микроструктуры пористого никеля наиболее удобно проводить на сломках частично превращенных массивных образцов [12]. Этот вариант позволяет получить важную информацию о микроструктуре металла вблизи межфазной границы металл/оксид, а также об эволюции микроструктуры после её образования. Было показано, что при восстановлении оксида никеля в водороде образуется нескольких типов микроструктуры [12–14]: пластинчатая, однородная ячеистая, неоднородная ячеистая, а также образование сплошной непористой плёнки металла. Пластинчатая микроструктура образуется при низкотемпературном восстановлении оксида никеля в чистом водороде. Увеличение температуры реакции до 500 °C приводит к образованию ячеистой структуры. Дальнейшее увеличение температуры вызывает значительное увеличение размера пор (до нескольких микрометров). При уменьшении парциального давления водорода происходит образование микроструктуры, которая характеризуется значительным различием пор по размерам и неоднородностью скорости фронта реакции. Дальнейшее уменьшение парциального давления водорода или увеличение содержания паров воды приводят к образованию сплошной плёнки металла и резкому уменьшению скорости реакции.

Следует отметить, что остаётся много нерешенных вопросов как о причинах образования различных типов микроструктуры никеля, так и эволюции этих типов при изменении условий реакции. Не изучено влияние изменения парциального давления водорода на микроструктуру продукта реакции при температурах ниже 500 °C.

В данной работе были изучены эффекты влияния температуры и парциального давления водорода на микроструктуру никеля в процессе низкотемпературного восстановления ($T < 500$ °C) оксида никеля водородом. Был проведен анализ факторов, определяющих микроструктуру продукта реакции, и предложена гипотеза, объясняющая образование различных типов микроструктуры пористого никеля при различных условиях реакции.

Материалы и методы исследования. Образцы оксида никеля были получены окислением пластинок размером $10 \times 30 \times 0,05$ мм из металлического никеля высокой чистоты (НП1, химический состав, ат. %: Ni – 99,96; Co – 0,03; Fe – 0,003; Cu – 0,001; Zn – 0,001; Pb – 0,001; Mn – 0,0008; Cd – 0,0004; Mg – 0,0004). Окисление проводилось на воздухе в муфельной печи при 1200 °С в течение 24 часов. В результате окисления толщина пластинок увеличивалась примерно в 2 раза. Изменение веса образцов после окисления оказалось соответствующим образованию стехиометрического NiO. Рентгенофазовый анализ порошка, полученного из окисленных образцов, подтвердил наличие в образцах только фазы оксида никеля (ICDD 78-0643). Рентгенограммы были записаны на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$ и одномерного детектора Lynx-Eye с никелевым фильтром. Рентгенограммы записывались с шагом $0,02^\circ$ и временем накопления 0,2 с. Количественный анализ фаз проводился в программе Topas 4.2 (Bruker AXS, Германия). Восстановление образцов проводилось в атмосфере чистого водорода, а также в смеси водорода и аргона при общей скорости потока 200 мл/мин в диапазоне температур от 300 °С до 500 °С. Для контроля скорости потока и смешивания газов использовалось оборудование УФПГС-4 (ООО «Современное лабораторное оборудование», Россия). Использовался следующий регламент восстановления: 30 мин при 300 °С, 10 мин при 400 °С, 3 мин при 500 °С в чистом водороде; 60 мин при 300 °С, 30 мин при 400 °С и 500 °С в смеси 1 % H_2 + 99 % Ar. Уровень чистоты используемых газов (водорода и аргона) составлял 99,99 %.

Сканирующие электронные микроскопы 3400N (Hitachi, Япония) и TM 1000 (Hitachi, Япония) использовались для изучения микроструктуры исходных образцов и продукта реакции. Исследование микроструктуры металла вблизи межфазной границы металл/оксид и эволюции микроструктуры в ходе реакции проводилось на сломках частично превращенных образцов по методике, описанной в [12].

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Изменение молярного объема в ходе реакции восстановления оксида никеля составляет около 40 %, что и приводит к образованию пористого никеля (рисунок 1, а). Зарождение металлического никеля происходит на внешней поверхности образца (рисунок 1 б, в). Скорость роста зародышей не зависит от направления в кристалле, и зародыши имеют округлую форму. Зарождение происходит как на границах, так и на поверхности зерен оксида. При 300 °С на поверхности зародышей образуются крупные радиальные трещины (см. рисунок 1, б).

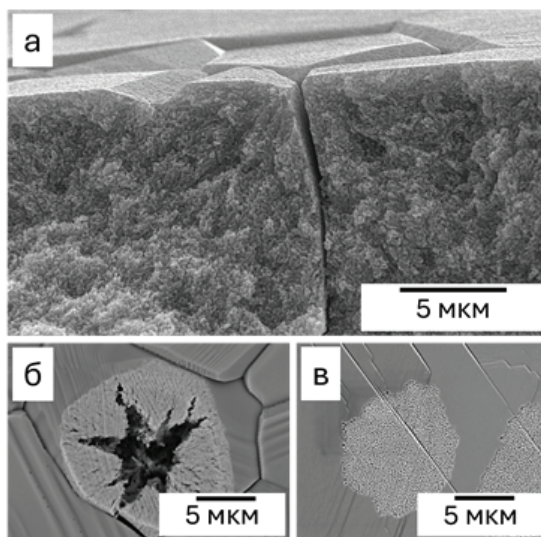


Рисунок 1 – а) Микроструктура пористого никеля на сломе образца после реакции (500 °С, 100 % H_2). Зародыши металлического никеля на поверхности оксида никеля, полученные при реакции в различных условиях; б) 300 °С, 100 % H_2 ; в) 400 °С, 100 % H_2

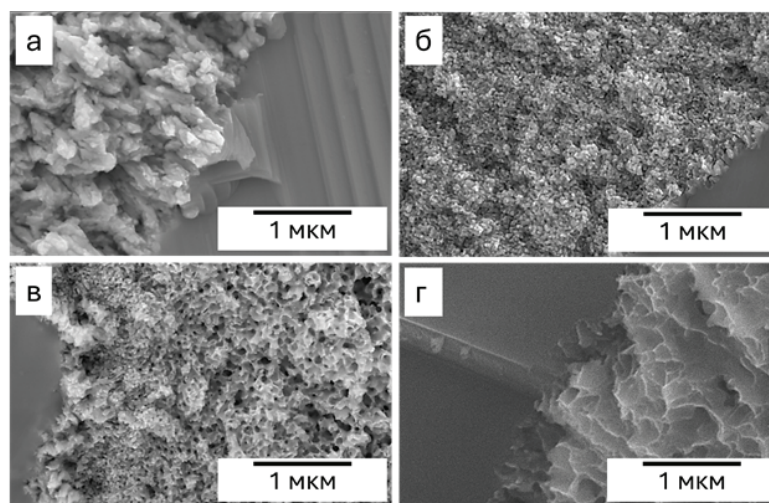


Рисунок 2 – Микроструктура пористого металлического никеля, полученного восстановлением оксида никеля при различных условиях: а) 300 °С, 100 % H_2 ; б) 400 °С, 100 % H_2 ; в) 500 °С, 100 % H_2 ; г) 300 °С, 1% H_2 + 99 % Ar

Повышение температуры до 400 °С приводит к росту зародышей без трещин (см. рисунок 1, в). Такое поведение может быть связано с различием в микроструктуре металла. Было показано, что в процессе восстановления оксида никеля при 300 °С в атмосфере чистого водорода образуются тонкие пластинки металлического никеля, собранные в агрегаты и разделенные трещинами (рисунок 2, а).

При повышении температуры до 400 °С в атмосфере чистого водорода происходит смена микроструктуры с пластинчатой на ячеистую (рисунок 2, б). Дальнейшее повышение температуры до 500 °С приводит к значительному увеличению размера ячеек (рисунок 2, в).

При снижении парциального давления водорода до 1 % при температуре 300 °С происходит существенное изменение микроструктуры. Трещины не образуются и формируется микроструктура, которая напоминает что-то среднее между пластинчатой и ячеистой (рисунок 2, г). Снижение парциального давления водорода приводит к значительному росту размера ячеек при температурах 400 °С и 500 °С.

Рассмотрим возможные механизмы образования пористой структуры в процессе реакции. Первый механизм основан на подходе, предложенном в работах [15–20] для описания микроструктуры и кинетики реакций термического разложения. Этот механизм мы назовём механизмом разрушения. Удаление кислорода из оксида и формирование фазы металла сопровождается значительным изменением объёма, что может привести к возникновению значительных механических напряжений и разрушению в зоне реакции. Вероятнее всего разрушение происходит по границе раздела между металлической частицей и оксидом. На поверхности трещины опять начинается реакция, формируется реакционная зона, возникают напряжения, приводящие к образованию новой трещины. Цикл – «образование и рост частиц металла, накопление механических напряжений, разрушение» – регулярно повторяется. Процесс протекает как самоподдерживающееся распространение совместного фронта реакции и разрушения, а за фронтом реакции формируется однородно разрушенный продукт. Отдельные частицы связаны друг с другом системой неразрушенных перешейков, что придает продукту остаточную прочность и позволяет сохранять форму прекурсора. Поры, разделяющие частицы продукта, являются полостями трещин и образуют связанную систему, по которой проникает водород и отводится вода. Скорость фронта реакции и масштаб разрушения определяются как стационарные величины, соответствующие самосогласованному развитию реакции и разрушения. Масштаб разрушения определяется величиной деформации, которая задаётся уменьшением объёма (усадкой) при реакции.

Альтернативный механизм образования пористости предполагает рост пор на фронте реакции в результате диффузионного переноса металла. Этот механизм наиболее часто используется для описания реакций восстановления оксидов металлов [8, 12–14, 20]. Образование ячеистой структуры свидетельствует о росте пор при реакции и, соответственно, реализации этого механизма. Однако смена микроstructures на пластинчатую при понижении температуры до 300 °С может быть связана с разрушением продукта на фронте реакции. Реализация механизма разрушения наиболее вероятна при низкой температуре, когда диффузионная подвижность минимальна.

Для понимания механизма формирования пористой структуры проведём анализ процессов, происходящих при реакции, и попытаемся объяснить полученные экспериментальные факты. Результатом химической реакции является образование атомов металла на поверхности и кислородных вакансий в оксиде. Атомы металла объединяются в кластеры, которые растут и превращаются в частицы металла. Образование металлического никеля значительно ускоряет процесс диссоциации молекул водорода и способствует ускорению реакции вблизи частиц металла. Эта локализация реакции способствует возникновению пор на поверхности оксида вблизи металлических частиц. В итоге формируется система пор, которая развивается и продвигается вместе с фронтом реакции. Основным фактором, определяющим параметры микроstructures пористого никеля, является диффузионная подвижность атомов никеля. Образовавшиеся в результате реакции атомы металла диффундируют по поверхности к металлическим стенкам ячеек. Кроме того, именно диффузия атомов никеля препятствует образованию сплошного слоя металла и обеспечивает возможность реакции газа-восстановителя с оксидом на поверхности пор. Скорость этой реакции также оказывает влияние на параметры микроstructures. Повышение скорости образования атомов металла может привести к зарождению новых частиц на поверхности поры и эволюции микроstructures в сторону уменьшения размеров микроstructures. Уменьшение скорости поверхностной реакции вызывает обратный эффект и способствует росту размера пор и увеличению диффузионного пути.

Таким образом, конкуренция между скоростью поверхностной химической реакции с образованием атомов металла и скоростью их диффузии к металлическим стенкам ячеек определяет микроstructure металлической никелевой сетки. Рассмотрим три различных варианта металлической сетки. Первый вариант связан с образованием параллельных металлических пластин с каналами между ними. Это одномерная (1D) микроstructure. Второй вариант – это двумерная (2D) сетка. И третий вариант – трехмерная (3D) пористая структура. Общий объем пор не зависит от микроstructures и определяется уменьшением объема в ходе реакции. Выражения для определения объёмной усадки для каждого варианта микроstructures представлены в таблице 1. Объёмная усадка будет равна отношению среднего размера пор на сумму среднего размера пор и толщины металлической стенки в одномерном (1D) случае, отношению площади поры на сумму площадей поры и стенок в двумерном (2D) случае и отношению объёма поры к суммарному объёму стенок и пор в трехмерном (3D) случае.

Таблица 1 – Выражение для объёмной усадки во время реакции, отношение между размером стенки и размером поры для различных микроstructures металлической сетки: h – толщина металлической стенки поры; d – средний размер поры; β – усадка (изменение объема) во время реакции

Параметр	1D (параллельные пластины)	2D (квадратная сетка)	3D (кубическая пористая структура)
Объёмная усадка, $\beta =$	$\frac{d}{h + d}$	$\frac{d^2}{(h + d)^2}$	$\frac{d^3}{(h + d)^3}$
$d/h =$	$\frac{\beta}{1 - \beta}$	$\frac{\sqrt{\beta}}{1 - \sqrt{\beta}}$	$\frac{\sqrt[3]{\beta}}{1 - \sqrt[3]{\beta}}$
d/h при $\beta = 0,4$	0,67	1,72	2,8

Важно отметить, что все описанные выше микроstructures характеризуются различными отношениями между размером пор и толщиной металлической стенки. В последней строке таблицы 1 представлены значения отношения между размером пор и толщиной металлической стенки, рассчитанные для объёмной усадки 40 %, которая происходит при образовании никеля. По мере перехода от 1D-к 3D-микроstructure происходит значительное увеличение размера пор и, соответственно, диффузионного пути для атомов никеля, при одинаковой толщине стенки.

Энергия активации поверхностной диффузии никеля равна 160 кДж/моль [21], что значительно выше, чем энергия активации поверхностной химической реакции, которая составляет 66 кДж/моль [22]. Следовательно, с увеличением температуры будет происходить более быстрый рост диффузионной подвижности атомов никеля относительно скорости реакции. Из-за этого при низких температурах будет формироваться такая микроstructure, которая будет характеризоваться минимальным значением диффузионного пути, по отношению к толщине стенки поры. Это 1D-микроstructure, которая состоит из параллельных металлических пластинок. Это подтверждается экспериментальными данными. При восстановлении оксида никеля при температуре 300 °C в атмосфере чистого водорода образуется пластинчатая морфология, то есть реализуется 1D-микроstructure (см. рисунок 2, а). 2D и 3D характеризуются большими размерами пор и требуют более высокой диффузионной подвижности.

Изменение микроstructures с 1D на 2D или 3D будет происходить при повышении температуры, когда рост диффузионной подвижности атомов никеля опережает увеличение скорости химической реакции. Действительно, при восстановлении оксида никеля при температуре 400 °C в атмосфере чистого водорода формируется 3D пористая структура (см. рисунок 2, б). При дальнейшем повышении температуры до 500 °C наблюдается увеличение размера ячеек, что также говорит в пользу предложенной гипотезы (см. рисунок 2, в). Уменьшение парциального давления водорода должно приводить к уменьшению скорости поверхностной химической реакции, и этом случае, может образоваться микроstructure с порами большего размера при той же толщине стенки. Действительно, уменьшение парциального давления водорода до 1 % при температуре 300 °C приводит к изменению микроstructures и образованию 2D-структуры (см. рисунок 2, г). Напомним, что при реакции в 100%-м водороде наблюдалась пластинчатая 1D-морфология. Значительный рост размера ячеек при температурах 400 °C и 500 °C при снижении парциального давления водорода также соответствует предложенной гипотезе.

Выводы. Полученные в данной работе экспериментальные факты можно объяснить, предположив, что микроstructure металлического никеля, полученного в результате восстановления образцов оксида никеля в водороде, определяется конкуренцией между скоростью поверхностной химической реакции и диффузионной подвижностью атомов металла. Показано, что увеличение температуры реакции и/или уменьшение парциального давления водорода приводят к смене микроstructures с пластинчатой на ячеистую и росту размера пор. Результаты, полученные в данной работе, позволяют лучше понять процессы, происходящие во время реакции восстановления оксида никеля, и целенаправленно контролировать микроstructure металла.

Поступила: 24.03.2026; рецензирована: 07.04.2026; принята: 09.04.2026.

Литература

1. Ananikov V.P. Nickel: The “Spirited Horse” of Transition Metal Catalysis // ACS Catalysis. 2015. Vol. 5. P. 1964–1971.
2. Chaudhari N.K., Jin H., Kim B., Lee K. Nanostructured materials on 3D nickel foam as electrocatalysts for water splitting // Nanoscale. 2017. Vol. 9. P. 12231–12247.
3. Rahman M.A., Rahman M.M., Song G. A review on binder-free NiO-Ni foam as anode of high performance lithium-ion batteries // Energy Storage. 2022. Vol. 4 Art. e278.
4. Prakash B.Sh., Senthil Kumar S., Aruna S.T. Properties and development of Ni/YSZ as an anode material in solid oxide fuel cell: A review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2014. Vol. 36. P. 149–179.

5. *Ryi S.K., Park J.S., Choi S.H., Cho S.H., Kim S.H.* Fabrication and characterization of metal porous membrane made of Ni powder for hydrogen separation // *Separation and Purification Technology*. 2006. Vol. 47. Iss. 3. P. 148–155.
6. *Баре П.* Кинетика гетерофазных процессов / П. Баре. М.: Мир, 1976. 624 с.
7. *Boldyrev V.V., Bulens M., Delmon B.* The Control of the Reactivity of Solids. Amsterdam: Elsevier, 1979. 400 p.
8. *Jeangros Q., Hansen T.W., Wagner J.B., Damsgaard C.D., Dunin-Borkowski R.E., Hébert C., Van herle J., Hessler-Wyser A.* Reduction of nickel oxide particles by hydrogen studied in an environmental TEM // *Journal of Materials Science*. 2013. Vol. 48. № 7. P. 2893–2907.
9. *Manukyan K.V. et al.* Nickel oxide reduction by hydrogen: kinetics and structural transformations // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2015. Vol. 17. P. 8–15.
10. *Richardson J.T., Scates R., Twigg M.V.* X-ray diffraction study of nickel oxide reduction by hydrogen // *Applied Catalysis A: General*. 2003. Vol. 246. № 1. P. 137–150.
11. *Rodriguez J.A., Hanson J.C., Frenkel A.I., Kim J.Y., Pérez M.* Experimental and theoretical studies on the reaction of H₂ with NiO: role of O vacancies and mechanism for oxide reduction // *Journal of the American Chemical Society*. 2002. Vol. 124. № 2. P. 346–354.
12. *Hidayat T., Rhamdhani M.A., Jak E., Hayes P.C.* The characterization of nickel metal pore structures and the measurement of intrinsic reaction rate during the reduction of nickel oxide in H₂-N₂ and H₂-H₂O atmospheres // *Minerals Engineering*. 2008. Vol. 21. P. 157–166.
13. *Hidayat T., Rhamdhani M.A., Jak E., Hayes P.C.* On the relationships between the kinetics and mechanisms of gaseous hydrogen reduction of solid nickel oxide // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2009. Vol. 40B. P. 474–489.
14. *Hidayat T., Rhamdhani M.A., Jak E., Hayes P.C.* Investigation of nickel product structures developed during the gaseous reduction of solid nickel oxide // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2009. Vol. 40B. P. 462–473.
15. *Yakobson B.I.* Morphology and rate of fracture in chemical decomposition of solids // *Physical Review Letters*. 1991. Vol. 67. P. 1590–1593.
16. *Сидельников А.А.* Термическое разложение твёрдых веществ – метод получения нанокристаллических структурно-упорядоченных сред / А.А. Сидельников, С.А. Чижик, А.А. Матвиенко, М.Р. Шарафутдинов // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2014. № 4. С. 347–358.
17. *Матвиенко А.А.* Новая кинетическая модель термического разложения кальцита / А.А. Матвиенко, С.А. Чижик, А.А. Сидельников // *Доклады Академии наук*. 2013. Т. 451. № 6. С. 1–3.
18. *Chizhik S.A., Sidelnikov A.A.* The kinetics of solid state reactions accompanied by fracture: II. Model of stationary front with disordered fracture morphology // *Solid State Ionics*. 2007. Vol. 178. P. 1487–1492.
19. *Chizhik S., Matvienko A., Sidelnikov A.* Spatially-ordered nano-sized crystallites formed by dehydration-induced single crystal cracking of CuCl₂·2H₂O // *CrystEngComm*. 2018. Vol. 20. P. 6005–6017.
20. *Hayes P.C.* Analysis of product morphologies and reaction mechanisms on gaseous reduction of iron oxides // *Steel Research International*. 2011. Vol. 82. № 5. P. 480–493.
21. *Richardson J.T., Crump J.G.* Crystallite size distribution of sintered nickel catalysts // *Journal of Catalysis*. 1979. Vol. 57. P. 417–425.
22. *Hidayat T., Rhamdhani M.A., Jak E., Hayes P.C.* The kinetics of reduction of dense synthetic nickel oxide in H₂-N₂ and H₂-H₂O atmospheres // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2009. Vol. 40B. № 1. P. 1–16.