

УДК 546.74 : 544.77.023.522

СИНТЕЗ НАНОПОРОШКІВ НІКЕЛЮ В РОЗЧИНАХ ВОДА/ЕТИЛЕНГЛІКОЛЬ. ВПЛИВ СКЛАДУ РОЗЧИННИКА НА РОЗМІР ЧАСТИНОК

**А. Киця^{1*}, О. Побігун-Галайська¹, Л. Базиляк¹,
В. Березовець², Ю. Вербовицький²**

¹ Відділення фізико-хімії горючих копалин
Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України,
вул. Наукова, 3а, 79060 Львів, Україна
e-mail: andriy_kytsya@yahoo.com;

² Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України,
вул. Наукова, 5, 79060 Львів, Україна

Відновленням Ni(OH)₂ гідразином у розчинах вода/етиленгліколь за умов гетерогенної нуклеації синтезовано нанопорошки нікелю. З використанням методу електронної мікроскопії з'ясовано, що частинки нікелю в отриманих нанопорошках є кулеподібної форми, причому середній діаметр і полідисперсність частинок в діапазоні концентрацій етиленгліколю 33–89 % об. практично не змінюється, а за зниження концентрації етиленгліколю до 5 % об. отримувані частинки є агрегатами неправильної форми з середнім діаметром 500 нм і високою полідисперсністю. З використанням методу порошкової дифракції визначено, що отримані продукти не містять оксиду або гідроксиду нікелю, а середній розмір кристалітів зростає від 20 до 33 нм зі зниженням концентрації етиленгліколю в реакційній суміші. На основі зіставлення значень тривалості індукційного періоду та середнього діаметру отримуваних частинок нікелю виявлено, що етиленгліколь є не лише стабілізатором частинок, а й бере участь в топохімічній реакції відновлення гідроксиду нікелю гідразином.

Ключові слова: нанопорошки нікелю, гетерогенна нуклеація, етиленгліколь, гідразин.

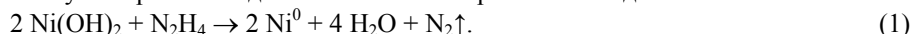
DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.5902.460>

Розробка нових контрольованих методів синтезу металевих наночастинок є однією з найбільш пріоритетних прикладних задач сучасної колоїдної та нанохімії. Сьогодні більшість дослідників здебільшого зосереджені на розробці нових методів синтезу наночастинок благородних металів (золото, платина, паладій, срібло), оскільки такі частинки володіють низкою унікальних властивостей і можуть бути використані в каталізі [1], оптиці [2], медицині [3] тощо. Водночас для окремих практичних задач доцільніше використовувати неблагородні метали, зокрема нікель, оскільки він характеризується добрими магнітними властивостями [4], задовільною електропровідністю [5, 6], є каталізатором деяких реакцій [7], а також значно дешевший порівняно з благородними металами. Сьогодні з літератури відома досить велика кількість способів отримання наночастинок нікелю (NiNPs), серед яких найбільш популярними є різноманітні модифікації поліольного методу синтезу NiNPs

за умов гомогенної нуклеації [8–11], також відомі способи отримання чистих нікелевих нанопорошків у водних розчинах за умов гетерогенної нуклеації відновленням гідроксиду нікелю гідразином за відсутності поверхнево-активних речовин [12–14] тощо. У таких працях розглянуте широке коло питань, зокрема, вплив концентрації іонів нікелю та стабілізатора, співвідношення $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{N}_2\text{H}_4]$, температури на розмір, форму і склад отримуваних продуктів тощо. Водночас відомо, що поліолі, зокрема етиленгліколь, взаємодіють з поверхнею нікелевої частинки і можуть бути стабілізаторами при синтезі NiNPs [9]. Однак практично не трапляється праць, у яких досліджується вплив складу розчинника на властивості синтезованих за умов гетерогенної нуклеації NiNPs. Тому мета нашої праці – дослідити вплив співвідношення “вода/етиленгліколь” на розмір частинок, отримуваних за умов гетерогенної нуклеації нікелевих нанопорошків.

Для синтезу нікелевих нанопорошків використані $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99 %), натрій гідроксид (стандарт-титр, ПрАТ “Харківреахім”, Україна), гідразин гідрат (ч., “Система Оптимум”, Україна) й етиленгліколь (ч., “Система Оптимум”, Україна) без додаткового очищення.

NiNPs синтезували за реакцією (1) [14] відновлення 0,025 моль гідроксиду нікелю надлишком гідразину (0,25 моль) при 70 °С в термостатованому реакторі, обладнаному механічною мішалкою пропелерного типу. Як розчинник, використовували розчин вода/етиленгліколь за різних співвідношень компонентів.



Реакція (1) характеризується наявністю індукційного періоду, причому період індукції зростає зі зменшенням концентрації етиленгліколю (табл. 1).

NiNPs відділяли від реакційної суміші за допомогою магніту, промивали надлишком дистильованої води і висушували до постійної маси за пониженого тиску при 40 °С. Отриманий продукт є порошком чорного кольору; вихід продукту у всіх випадках перевищував 95 %.

Наважки нанопорошків нікелю диспергували у воді з використанням ультразвукової ванни “Кристалл-2М”, після чого отримані золі наносили на кремнієву пластинку, висушували і досліджували з використанням сканівного електронного мікроскопа (SEM) EVO-40XVP (Carl Zeiss). Окремі SEM-зображення синтезованих частинок нікелю наведено на рис. 1.

На основі зіставлення об’єктів з наведеною на SEM-зображеннях шкалою (див. рис. 1) розраховані значення середнього діаметру і Гаусівського розподілу частинок нанопорошків нікелю, отримані за різного вмісту етиленгліколю в реакційній суміші (табл. 1).

Як бачимо з наведених на рис. 1 SEM-зображень, частинки нікелю в отриманих нанопорошках є кулеподібної форми, причому середній діаметр і полідисперсність частинок в діапазоні концентрацій етиленгліколю 33–89 % об. практично не змінюються (табл. 1). Водночас простежується стрімке зростання розмірів отримуваних частинок нікелю при зменшенні концентрації етиленгліколю від 10 до 5 % об. – за вмісту в реакційній суміші 95 % об. води отримувані частинки є агломератами неправильної форми з середнім діаметром 500 нм і дуже високою полідисперсністю.

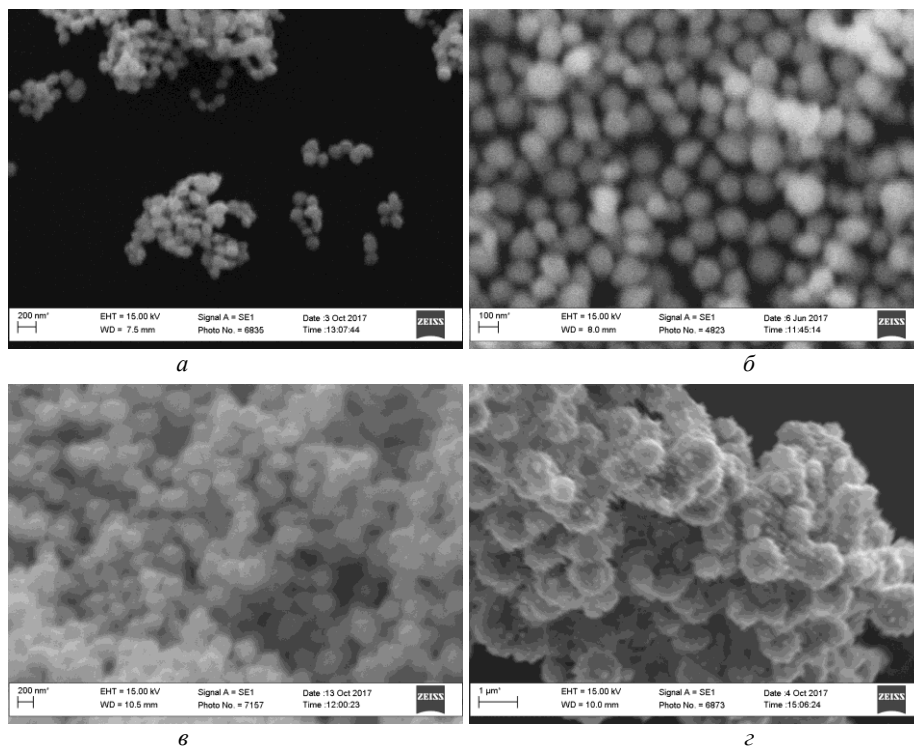


Рис. 1. СЕМ-зображення нанопорошків нікелю, отриманих за вмісту етиленгліколю 78 (а); 56 (б); 10 (в); 5 (г) % об.

Fig. 1. SEM-image of nickel nanopowders obtained at the content of ethylene glycol 78 (a); 56 (б); 10 (в); 5 (г) % vol.

Таблиця 1

Час індукційного періоду реакції (t_{ind}), діаметр (d) та розмір кристалітів частинок нікелю в нанопорошках, отриманих за різного співвідношення “вода/етиленгліколь”

Table 1

Time of the induction period of reaction (t_{ind}), diameter (d) and the size of crystallites of nickel particles in nanopowders obtained at different ratio “water/ethylene glycol”

Вода, % об.	Етиленгліколь, % об.	t_{ind} , с	d, нм	L_c , нм
11	89	9	140 ± 50	20
22	78	10	120 ± 40	—
44	56	15	140 ± 40	23
56	44	18	130 ± 50	—
67	33	21	140 ± 50	—
80	20	40	200 ± 70	—
90	10	96	200 ± 50	—
95	5	594	50 – 1300	—
100	0	782	20 – 1500	33

Окремі зразки досліджено з використанням методу порошкової дифракції (порошковий дифрактометр ДРОН-3,0 з Cu-K α -випромінюванням) (рис. 2).

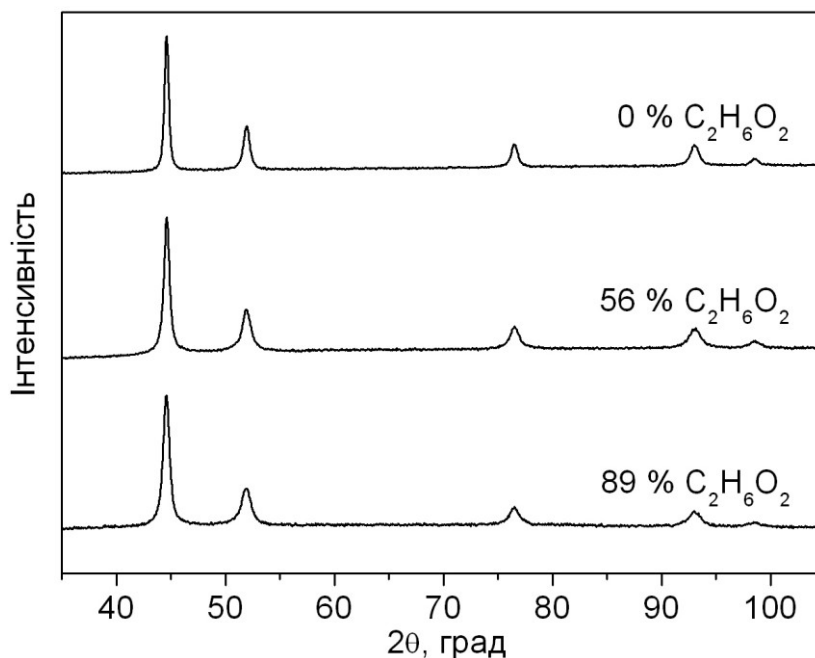


Рис. 2. X-променеві дифрактограми нанопорошків нікелю, отриманих за вмісту етиленгліколю 89, 56 і 0 % об.

Fig. 2. X-ray diffractograms of nickel nanopowders obtained at the content of ethylene glycol 89, 56 i 0 % vol.

Виявлено, що отримані продукти не містять оксиду або гідроксиду нікелю. Водночас на дифрактограмах простежується деяке розширення піків за всіх значень 2θ для отриманих продуктів з ростом концентрації етиленгліколю в реакційній суміші. Тому за рівнянням Шеррера [15] (2) розраховано середній розмір кристалітів у синтезованих нікелевих нанопорошках (табл. 1). Для розрахунків розмірів кристалітів нікелю використано значення півширини та θ для найінтенсивнішого рефлексу ($2\theta = 44,5^\circ$).

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (2)$$

Тут β – ширина рефлексу на половині його висоти; K – коефіцієнт форми частинок; L – середній розмір кристалітів; λ – довжина хвилі X-випромінювання; θ – кут дифракції.

Як бачимо з наведених у табл. 1 даних, розмір кристалітів нікелю за зниження концентрації етиленгліколю в реакційній суміші від 89 до 56 % об. зростає незначно, від 20 до 23 нм, а середній діаметр кристалітів порошку нікелю, отриманого без додавання етиленгліколю, становить 33 нм.

Отже, визначено, що регулюванням складу розчинника можна отримувати нанопорошки нікелю з прогнозованими розмірами і полідисперсністю частинок.

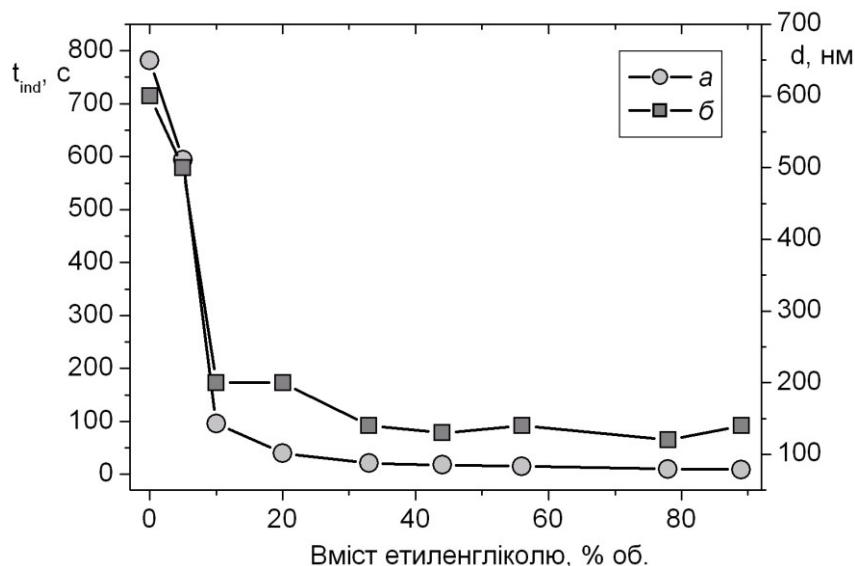


Рис. 3. Залежність часу індукційного періоду реакції (1) (а) і середнього діаметру (б) отримуваних частинок нікелю від вмісту етиленгліколю в реакційній суміші
Fig. 3. The dependence of the time of the induction period of reaction (1) (a) and average diameter (b) of obtained nickel particles from the content of ethylene glycol in the reaction mixture

Водночас зіставлення значень тривалості індукційного періоду та середнього діаметру отримуваних частинок нікелю (рис. 3) свідчить про те, що етиленгліколь є не лише стабілізатором частинок, а й, імовірно, бере участь в топохімічній реакції відновлення гідроксиду нікелю гіdraзином.

Автори вдячні співробітникам ФМІ ім. Г. В. Карпенка НАН України кандидату технічних наук, старшому науковому співробітнику А. Корнію та кандидату технічних наук, старшому науковому співробітнику В. Винару за сприяння у проведенні досліджень у “Центрі електронної мікроскопії та рентгенівського мікроаналізу”.

1. *Dimitratos N., Lopez-Sanchez J. A., Hutchings G. J.* Selective liquid phase oxidation with supported metal nanoparticles // *Chem. Sci.* 2011. Vol. 3. P. 20–44. DOI: <https://doi.org/10.1039/c1sc00524c>
2. *Zhang J., Malicka J., Gryczynski I., Lakowicz J.* Surface-enhanced fluorescence of fluorescein-labeled oligonucleotides capped on silver nanoparticles // *J. Phys. Chem. B.* 2005. Vol. 109. Is. 16. P. 7643–7648. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp0490103>
3. *Shameli K., Ahmad M. B., Zargar M., Yunus W. M. Z. W., Ibrahim N. A.* Fabrication of silver nanoparticles doped in the zeolite framework and antibacterial activity // *International journal of nanomedicine.* 2011. Vol. 6. P. 331. DOI: <https://doi.org/10.2147/ijn.s16964>

4. *Gokturk H. S., Fiske T. J., Kalyon D. M.* Effects of particle shape and size distributions on the electrical and magnetic properties of nickel/polyethylene composites // *J. Appl. Polym. Sci.* 1993. Vol. 50. P. 1891–1901. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.1993.070501105>
5. *Kytsya A., Bazylyak L., Pobigun O.* Nickel submicron particles as fillers for electroconductive polymer composites // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2017. Vol. 58. Pt. 2. P. 442–449. (in Ukrainian)
6. *Untereker D., Lyu S., Schley J., Martinez G., Lohstreter L.* Maximum conductivity of packed nanoparticles and their polymer composites // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2009. Vol. 1. P. 97–101. DOI: <https://doi.org/10.1021/am800038z>
7. *Park J., Kang E., Son S. U., Park H. M., Lee M. K., Kim J., Park J. G.* Monodisperse Nanoparticles of Ni and NiO: Synthesis, Characterization, Self-Assembled Superlattices, and Catalytic Applications in the Suzuki Coupling Reaction // *Adv. Mater.* 2005. Vol. 17. No. 4. P. 429–434. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200400611>
8. *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. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(02\)00135-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(02)00135-2)
9. *Couto G. G., Klein J. J., Schreiner W. H., Mosca D. H. et al.* Nickel nanoparticles obtained by a modified polyol process: Synthesis, characterization, and magnetic properties // *J. Colloid Interface Sci.* 2007. Vol. 311. P. 461–468. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.03.045>
10. *Şişman I., Tütünoğlu Ç., Aydın A. O.* Surfactant-assisted polyol preparation of nickel powders with different morphologies // *Cent. Eur. J. Chem.* 2008. Vol. 6. P. 253–257. DOI: <https://doi.org/10.2478/s11532-008-0015-6>
11. *Pobigun O., Bazylyak L., Kytsya A.* Kinetics of the formation of submicron nickel particles in ethylene glycol medium // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2016. Vol. 57. Pt 2. P. 527–533. (in Ukrainian)
12. *Park J. W., Chae E. H., Kim S. H., Lee J. H. et al.* Preparation of fine Ni powders from nickel hydrazine complex // *Mater. Chem. Phys.* 2006. Vol. 97. No. 2. P. 371–378. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.08.028>
13. *Li Z., Han C., Shen J.* Reduction of Ni 2+ by hydrazine in solution for the preparation of nickel nano-particles // *J. Mat. Sci.* 2006. Vol. 41. No. 11. P. 3473–3480. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-005-5874-z>
14. *Huang G. Y., Xu S. M., Gang X. U., Li L. Y., Zhang L. F.* Preparation of fine nickel powders via reduction of nickel hydrazine complex precursors // *China Trans. Nonferrous Met. Soc.* 2009. Vol. 19. No. 2. P. 389–393. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(08\)60283-6](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(08)60283-6)
15. *Monshi A., Foroughi M. R., Monshi M. R.* Modified Scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD // *WJNSE.* 2012. Vol. 2. No. 3. P. 154–160. DOI: <https://doi.org/10.4236/wjnse.2012.23020>

SYNTHESIS OF NICKEL NANOPOWDERS IN WATER/ETHYLENE GLYCOL SOLUTIONS. THE INFLUENCE OF THE SOLUTION COMPOSITION ON THE PARTICLES' SIZE

**A. Kytsya^{1*}, O. Pobigun-Halaiska¹, L. Bazylyak¹,
V. Berezovets², Yu. Verbovytsky²**

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 NAS of Ukraine, 3a Naukova Str., 79060 Lviv, Ukraine
e-mail: andriy_kytsya@yahoo.com;*

² *H. V. Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS Ukraine, 5 Naukova Str., 79060 Lviv, Ukraine*

Air stable nickel nanopowders have been synthesized via the reduction of as-prepared Ni(OH)₂ by hydrazine in water/ethylene glycol solutions under heterogeneous nucleation conditions at 70 °C. The resulting product is a powder of black color; yield of product in all cases exceeded 95%. The influence of the water/ethylene glycol ratio on the reaction proceeding and the size and size distribution of obtained nickel nanoparticles have been investigated. Using the method of electron microscopy it was found that the obtained nickel particles are mainly globular. It was established that the mean diameter and polydispersity of the particles practically do not change in the range of ethylene glycol concentrations of 33–89 % by volume and are equal to 140±50 nm and increase dramatically when the concentration of ethylene glycol is reduced by less than 10 % by volume and the obtained particles are agglomerates of irregular shape with an average diameter of 500 nm and high polydispersity. Using the powder diffraction method it was found that the obtained products do not contain nickel oxide or hydroxide. Using Scherrer equation the average crystallites sizes for some nickel samples have been calculated. It was found that the sizes of crystallites of obtained nickel nanopowders increase from 20 to 33 nm with a decrease in the ethylene glycol concentration in the reaction mixture. It was determined that the regulation of the composition of the solvent can be used to obtain nickel nanopowders with predicted sizes and polydispersity of particles. Based on the comparison of the values of the induction period times and the average diameters of the resulting nickel particles, it was found that ethylene glycol is not only a particles stabilizer, but also participates in the topochemical reaction of reduction of nickel hydroxide with hydrazine.

Keywords: nickel nanopowders, heterogeneous nucleation, ethylene glycol, hydrazine.

Стаття надійшла до редколегії 1.11.2017
Прийнята до друку 11.04.2018