

УДК 546.74 : 546.05 : 544.77.023.522

СИНТЕЗ НАНОПОРОШКІВ НІКЕЛЮ В РОЗЧИНАХ ВОДА/ЕТИЛЕНГЛІКОЛЬ. ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ ПРЕКУРСОРУ І ТЕМПЕРАТУРИ НА РОЗМІР ЧАСТИНОК

**А. Киця^{1*}, О. Побігун-Галайська¹, Л. Базиляк¹,
Т. Засадний², Ю. Вербовицький², П. Лютий²**

¹*Відділення фізико-хімії горючих копалин
Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка
Національної академії наук України,
вул. Наукова, 3а, 79060 Львів, Україна;*

²*Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка
Національної академії наук України,
вул. Наукова, 5, 79060 Львів, Україна
e-mail: andriy_kytsya@yahoo.com*

Досліджено вплив вихідної концентрації гідроксиду нікелю і температури на кінетичні параметри реакції відновлення $\text{Ni}(\text{OH})_2$ гідразином та розмір і кристалічну структуру отримуваних наночастинок нікелю в розчинах вода/етиленгліколь. Розраховано значення енергії активації та формальні порядки реакції зародження і росту наночастинок за прекурсором. З використанням спектроскопії в УФ-видимому діапазоні виявлено утворення розчинного комплексу $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_3](\text{OH})_2$ в реакційному середовищі за додавання гідразину й показано залежність його розчинності від співвідношення вода/етиленгліколь. Запропоновано схему формування наночастинок нікелю в гетерогенному середовищі, яка містить стадії розчинення гідроксиду нікелю, формування зародків наночастинок нікелю на поверхні $\text{Ni}(\text{OH})_2$, їх коагуляцію та подальший ріст від поверхні.

Ключові слова: нанопорошки нікелю, етиленгліколь, гідразин, кінетика.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6002.421>

1. Вступ

Відновлення гідроксиду нікелю гідразином у водних та поліольних середовищах [1–4] за відсутності поверхнево-активних речовин завдяки простоті апаратурного оформлення процесу і можливості отримання кінцевого продукту в кількості, придатній для практичного використання, є одним з найбільш привабливих способів отримання наночастинок нікелю. Водночас, незважаючи на велику кількість публікацій, в яких описано умови синтезу і властивості отримуваних нанопорошків нікелю (NiНП), дослідження перетворень, які відбуваються в реакційній суміші, є ускладненим через високу швидкість процесу, а також гетерогенність системи. Тому дослідження взаємодії нікелевого прекурсору з гідразином у водних та поліольних розчинах є актуальним завданням для визначення механізму формування наночастинок нікелю і розробки прогнозованих методів синтезу NiНП.

У попередній праці [5] ми дослідили вплив розчинника (а саме співвідношення вода/етиленгліколь) на тривалість процесу відновлення гідроксиду нікелю гідразином і характеристики отримуваних NiНП. На основі отриманих даних запропоновано гіпотезу про участь етиленгліколю в реакції відновлення гідроксиду нікелю гідразином. Тому у цій праці ми наводимо результати досліджень впливу концентрації прекурсорів і температури на кінетику формування і характеристики отримуваних NiНП.

2. Матеріали та методика експерименту

Для синтезу NiНП використано $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99 %), натрій гідроксид (стандарт-титр, ПрАТ “Харківреахім”, Україна), гідразин гідрат (ч., “Система Оптимум”, Україна) й етиленгліколь (ч., “Система Оптимум”, Україна) без додаткового очищення. NiНП отримували за методикою, описаною в [5]. Як розчинник, вибрано суміш вода/етиленгліколь за їх об’ємного співвідношення 44/56.

Отримані NiНП досліджували з використанням сканівного електронного мікроскопа (СЕМ) EVO-40XVP (Carl Zeiss) та порошкового дифрактометра ДРОН-3,0 з Cu-K α -випромінюванням.

Електронні спектри робочих розчинів досліджували з використанням спектрофотометра УФ-видимого діапазону Uv-mini-1240 (Shimadzu Corp., Japan).

3. Результати досліджень та їх обговорення

Реакція відновлення $\text{Ni}(\text{OH})_2$ гідразином характеризується наявністю індукційного періоду та інтенсивним виділенням газу. Тривалість індукційного періоду (t_{ind}) фіксували за початком зміни забарвлення реакційної суміші, а загальну тривалість процесу (t_{fin}) – за закінченням інтенсивного виділення газу. Можна припустити, що t_{ind} є обернено пропорційною до швидкості нуклеації, а $(t_{\text{fin}} - t_{\text{ind}})$ – до швидкості росту наночастинок нікелю. Тому досліджено вплив вихідної концентрації $\text{Ni}(\text{OH})_2$ та температури на t_{ind} і загальну тривалість реакції, а також розмір і склад утворених NiНП.

Виявлено, що t_{ind} і t_{fin} практично не залежать від вихідної концентрації $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (табл. 1), що свідчить про нульовий порядок реакції за гідроксидом нікелю. За значеннями $1/t_{\text{ind}}$ та $1/(t_{\text{fin}} - t_{\text{ind}})$, за рівнянням Арреніуса, розраховано енергії активації (E_a) зародження і росту наночастинок нікелю, які становлять 60 ± 13 і 56 ± 11 кДж/моль, відповідно. Такі значення енергії активації є майже вдвічі нижчими, ніж E_a формування наночастинок нікелю за умов гомогенної нуклеації [2], що свідчить про участь поверхні частинок золю $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в процесі зародження наночастинок нікелю.

Таблиця 1

Тривалість індукційного періоду (t_{ind}) та загальна тривалість реакції (t_{fin}), а також діаметр (d) і розмір кристалітів (L) NiНП, отриманих за різних умов

Table 1

Duration of the induction period (t_{ind}), and total time of reaction (t_{fin}), diameter (d) and the size of crystallites (L) NiNDs obtained at different conditions

C(Ni(OH) ₂), M	t, °C	t _{ind} , c	t _{fin} , c	d, нм	L, нм
0,139	70	12±3	17±4	120±25	13,8
0,278	70	11±2	15±3	120±35	12,2
0,555	70	12±4	16±4	140±40	12,8
0,555	50	70±8	90±8	170±70	10,0
0,555	90	6±2	8±2	130±40	12,9

На основі аналізу СЕМ-зображень (рис. 1) й X-променевих дифрактограм (рис. 2), отриманих NiНП, з'ясовано, що практично у всіх випадках отримані NiНЧ є кулеподібної форми, середній діаметр яких становить 120–140 нм і які складаються з кристалітів розміром 10–14 нм (розраховані за рівнянням Шерера [6] за значеннями ширини піка рефлексу 111 на половині його висоти). Водночас незначна полідисперсність частинок (табл. 1) свідчить про складний механізм їх формування, який не може бути пояснений лише коагуляцією малих нанокристалів нікелю.

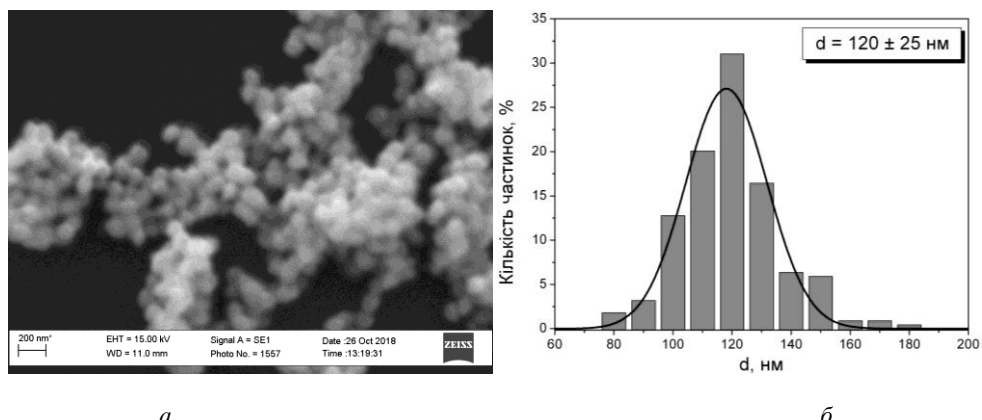


Рис. 1. СЕМ-зображення (а) та розподіл за розмірами (б) NiНП, отриманих при 70 °С за вихідної концентрації Ni(OH)₂ 0,139 моль/л

Fig. 1. SEM-image (a) and size distribution (b) of NiNDs obtained at 70 °C at the initial concentration of Ni(OH)₂ 0.139 mol/l

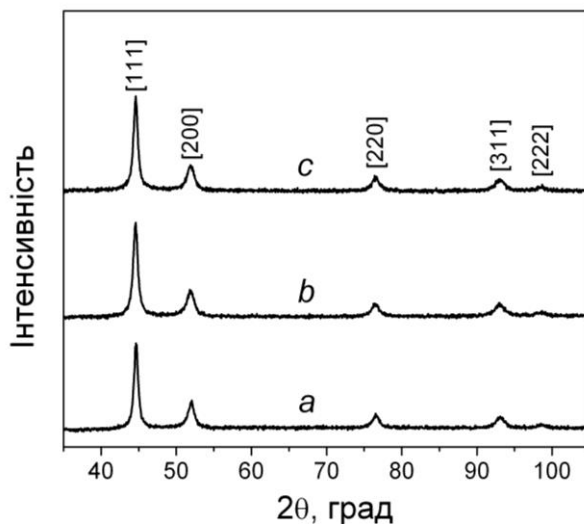


Рис. 2. X-променеві дифрактограми NiНП, отриманих при 70 °С за вихідної концентрації Ni(OH)₂ 0,139 (а); 0,278 (b); 0,555 (с) моль/л

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of NiNDs obtained at 70 °C at the initial concentration Ni(OH)₂ 0.139 (a); 0.278 (b); 0.555 (c) mol/l

З метою визначення схем можливих перетворень нікелевого прекурору досліджено розчини нікель ацетату в сумішах вода/етиленгліколь за присутності гідроксиду натрію і гідразину при 25 °С.

З'ясовано, що Ni^{2+} кількісно осаджується надлишком гідроксиду натрію з утворенням $\text{Ni}(\text{OH})_2$, про що свідчать максимуми поглинання при 400 і 670 нм [7] (рис. 3, *a*, *b*) як у воді, так і в суміші вода/етиленгліколь за їх об'ємного співвідношення 22/78.

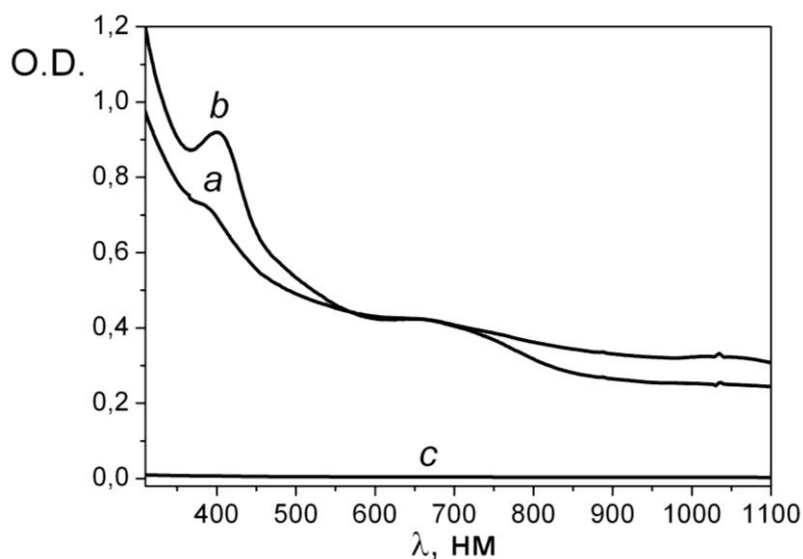


Рис. 3. Спектри поглинання осадів $\text{Ni}(\text{OH})_2$, отриманих у воді (*a*) і суміші вода/етиленгліколь (*b*), а також фільтрату вода/етиленгліколь (*c*)

Fig. 3. Absorption spectra of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ precipitates obtained in water (*a*) and water/ethylene glycol mixtures (*b*) and water/ethylene glycol filtrate (*c*)

Водночас за додавання гідразину до утвореного золю $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в сумішах вода/етиленгліколь простежується часткове розчинення осаду, що свідчить про утворення в реакційному середовищі розчинного комплексу “нікель-гідразин”.

Для ідентифікації такого комплексу досліджено спектри поглинання розчинів нікель ацетату в етиленгліколі за присутності різної концентрації гідразину (рис. 4, *a*) й побудовано криву насичення (рис. 4, *б*). З'ясовано, що в розчинах етиленгліколю найбільш імовірним є утворення комплексу складу $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_3]^{2+}$ [3], про що свідчить розрахована за значеннями оптичної густини розчинів при 590 нм константа стійкості такого комплексу ($\log K = 7,42$), яка добре узгоджується з відомою з літератури (7,35) [8].

Досліджено спектри поглинання фільтратів робочих сумішей (рис. 5, *a*) і за значеннями оптичної густини при 590 нм розраховано концентрації комплексу $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_3]^{2+}$ в отриманих розчинах (рис. 5, *б*). З'ясовано, що концентрація $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_3]^{2+}$ в реакційній суміші лінійно зростає за збільшення об'ємної частки етиленгліколю від 20 до 78 %.

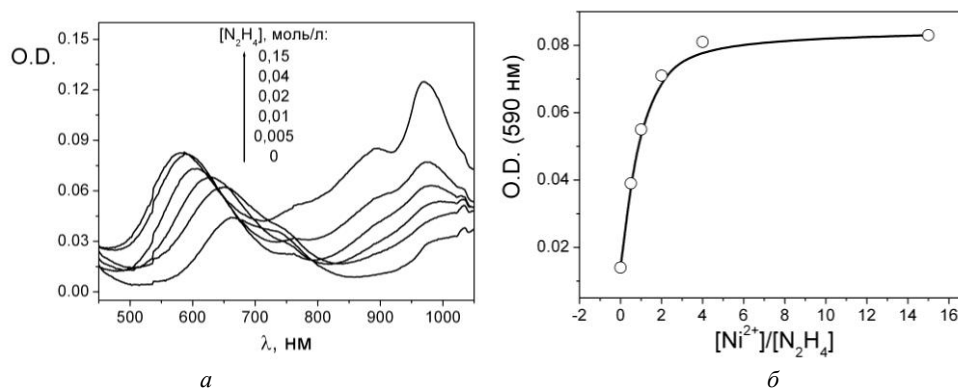


Рис. 4. Спектри поглинання розчинів Ni(CH₃COO)₂ в етиленгліколі за присутності різної концентрації гідразину (а) і залежність оптичної густини при 590 нм від співвідношення концентрацій Ni²⁺/N₂H₄ (б)

Fig. 4. Absorption spectra of solutions Ni(CH₃COO)₂ in ethylene glycol in the presence of a different concentration of hydrazine (a) and the dependence of the optical density at 590 nm on the ratio of concentrations Ni²⁺/N₂H₄ (b)

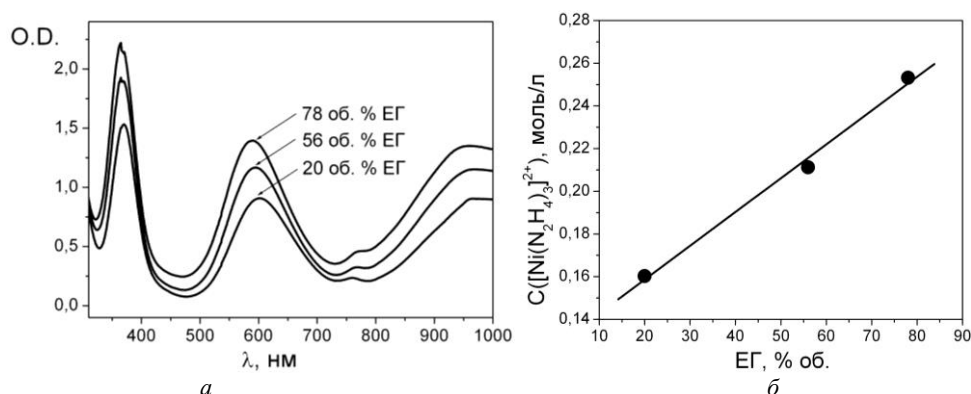


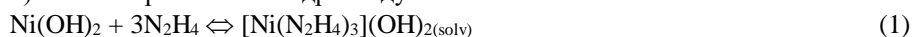
Рис. 5. Спектри поглинання фільтратів суспензії Ni(OH)₂ (а) та концентрація [Ni(N₂H₄)₃](OH)₂ (б) залежно від об'ємної частки етиленгліколю

Fig. 5. Absorption spectra of the filtrates of the suspension of Ni(OH)₂ (a) and concentration of [Ni(N₂H₄)₃](OH)₂ (b) depending on the volume fraction of ethylene glycol

4. Висновки

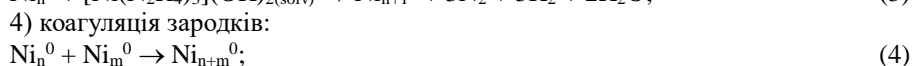
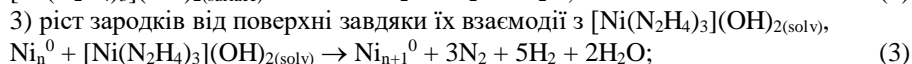
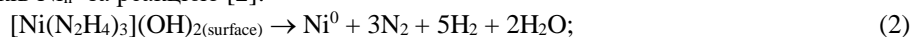
Отже, зважаючи на невисокі значення E_a і нульові формальні порядки реакцій зародження й росту наночастинок нікелю, наявність в реакційному середовищі розчиненого комплексу-прекурсору [Ni(N₂H₄)₃](OH)₂, а також полікристалітну структуру і невисоку полідисперсність отриманих частинок, можна припустити, що формування NiНП у досліджених гетерогенних середовищах відбувається як послідовність таких фізико-хімічних перетворень:

1) часткове розчинення гідроксиду нікелю



та з урахуванням рівноважної реакції (1) модифікація поверхні частинок золю Ni(OH)₂ комплексом [Ni(N₂H₄)₃](OH)_{2(surf)};

2) розклад $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_3](\text{OH})_2$ на поверхні частинок $\text{Ni}(\text{OH})_2$ і формування зародків Ni_n^0 за реакцією [2]:



5) ріст наночастинок нікелю від поверхні за реакцією (3).

На користь такої схеми свідчить практично однаковий розмір кристалітів у всіх отриманих зразках NiNP . Водночас незначне зростання середнього діаметру наночастинок нікелю та їх полідисперсності зі зниженням температури свідчить про те, що процеси (3)–(5) відбуваються в реакційній суміші паралельно, а зростання полідисперсності спричинене значно сильнішим сповільненням хімічних реакцій (2) і (3) порівняно з дифузійно контрольованою коагуляцією зародків і наночастинок.

5. Подяки

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

1. *Park J. W., Chae E. H., Kim S. H., Lee J. H., Kim J. W., Yoon S. M., Choi J. Y.* 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>
2. *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>
3. *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)
4. *Roselina N. N. R., Azizan A.* Ni nanoparticles: Study of particles formation and agglomeration // *Procedia Engineering.* 2012. Vol. 41. P. 1620–1626. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.07.359>
5. *Kytsya A., Pobigun-Halajska O., Bazylyak L., Berezovets V., Verbovysky Yu.* 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. Iss. 59, Pt. 2. P. 460–466 (in Ukrainian). DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.5902.460>
6. *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>
7. *Hall D. S., Lockwood D. J., Bock C., MacDougall B. R.* Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties // *Proc. R. Soc. A.* 2015. Vol. 471, No. 2174. P. 20140792. DOI: <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.2014.0792>
8. *Lurie Yu. Yu.* *Spravochnik po analiticheskoy khimii.* Moscow: Chemitry, 1971. 456 p. (in Russian).

SYNTHESIS OF NICKEL NANOPOWDERS IN WATER/ETHYLENE GLYCOL SOLUTIONS. THE INFLUENCE OF PRECURSOR CONCENTRATION AND TEMPERATURE ON THE PARTICLES' SIZE

**A. Kytsya^{1*}, O. Pobigun-Halaiska¹, L. Bazylyak¹,
T. Zasadnyy², Y. Verbovytskyy² P. Luty²**

*¹Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels
Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry
named after L. M. Lytvynenko National Academy of Sciences of Ukraine,
Naukova Str., 3a, 79060 Lviv, Ukraine;*

*²Karpenko Physico-Mechanical Institute named after G. V. Karpenko
National Academy of Sciences of Ukraine,
Naukova Str., 5, 79060Lviv, Ukraine
e-mail: andriy_kytsya@yahoo.com*

Heterogeneous reaction of reduction of freshly prepared nickel hydroxide by hydrazine hydrate in water/ethylene glycol solutions have been investigated. The effect of the initial concentration of nickel hydroxide and temperature on duration of induction period and the total duration of the reaction and zero formal orders of nucleation and growth processes for nickel hydroxide were found as well as were observed that the activation energies of these processes are close. The size and composition of the formed nickel nanoparticles have been investigated using scanning electron microscopy. It was found that the obtained nickel particles are characterized by near-spherical shape and an average diameter of 120–140 nm and narrow size distribution. With the use of powder diffraction method it was found that obtained nickel nanopowders does not contain nickel oxide or hydroxide and consist of crystallites with a size 10–14 nm. Using Uv-vis spectroscopy the dissolution of nickel hydroxide and formation of complex $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_3](\text{OH})_2$ in reaction mixture after adding of hydrazine was observed and the dependence of its solubility on ethylene glycol concentration in reaction mixture was investigated. Tentative multistage scheme of formation of nickel nanoparticles at heterogeneous conditions in water/ethylene glycol media was proposed. This scheme include 1) partial dissolution of nickel hydroxide and formation of nickel-hydrazine complex; 2) the decay of formed nickel-hydrazine complex on the nickel hydroxide surface and formation of nuclei of nickel nanoparticles; 3) growth of nickel nuclei via the reaction with dissolved nickel-hydrazine complex; 4) coagulation of small nickel particles; 5) growth of nickel nanoparticles from the surface.

Keywords: nickel nanopowders, ethylene glycol, hydrazine, kinetics.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2018

Прийнята до друку 23.01.2019