

УДК 544.421.081.7:546.74

## КІНЕТИКА ФОРМУВАННЯ СУБМІКРОННИХ ЧАСТИНОК НІКЕЛЮ В СЕРЕДОВИЩІ ЕТИЛЕНГЛІКОЛЮ

**О. Побігун, Л. Базиляк, А. Киця**

*Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії та  
вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка Національної академії наук України,  
вул. Наукова, 3<sup>а</sup>, 79053 Львів, Україна  
e-mail: olena.pobigun@gmail.com*

За методом турбідиметрії досліджено кінетику формування субмікронних частинок нікелю в етиленгліколі без поверхнево-активних речовин. З'ясовано, що кінетичні криві відновлення йонів  $Ni^{2+}$  гідразинном є S-подібними і їх добре описують псевдоелементарні рівняння Фінке–Ватзкі, що свідчить про автокаталітичний характер процесу. З використанням сканувальної електронної мікроскопії визначено, що отримані частинки є кулеподібної форми з середнім діаметром 140–180 нм, які утворюють ланцюжкові агломерати. Доведено, що полідисперсність частинок зростає зі збільшенням вихідної концентрації  $Ni^{2+}$ , що, поряд зі зменшенням ефективної константи швидкості росту, свідчить про коагуляцію частинок на стадії їхнього автокаталітичного росту.

*Ключові слова:* нікель, субмікрочастинки, гомогенна нуклеація, константа швидкості, турбідиметрія.

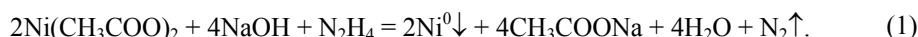
Наночастинки металів широко використовують у різних галузях хімії, фізики, біології та електроніки завдяки унікальним електричним, оптичним, хімічним, а також фото-електрохімічним властивостям, які визначені розміром і формою частинок [1]. Особливу увагу дослідники приділяють розробці методів синтезу і модифікації магнітних наночастинок, зокрема наночастинок нікелю, які, завдяки великій індукції насичення, термостійкості, хімічній активності, є перспективним матеріалом для створення магнітних рідин, компактних композиційних матеріалів для систем записування і зберігання інформації, виготовлення батарей і твердих сплавів, а також магнітносепарельних каталізаторів [1–4].

Для синтезу наночастинок нікелю розроблено низку хімічних методів, найбільш перспективними серед яких є методи, які ґрунтуються на реакції відновлення йонів  $Ni^{2+}$  до металевого нікелю в поліольному [2, 5–8] (гомогенному) середовищі або у зворотних міцелах [9]. Отримувані такими способами наночастинки нікелю відрізняються як розміром, так і формою частинок, зокрема, у разі поліольного синтезу утворювані наночастинки є кулеподібної форми, тоді як під час синтезування у зворотних міцелах можливе формування нанострижнів довжиною 100–200 нм [9].

Водночас, незважаючи на велику кількість публікацій, присвячених дослідженню властивостей і розробці методів отримання нано- та мікрочастинок нікелю, кінетичні закономірності зародження і росту нової фази вивчені недостатньо.

Тому наша мета – дослідження кінетики синтезу субмікронних частинок нікелю в середовищі етиленгліколю та виявлення зв'язку між кінетичними параметрами процесу і розмірами отримуваних частинок.

Субмікронні частинки нікелю синтезували за реакцією (1) відновлення нікель ацетату (Aldrich, 99 %) гіdraзином (“Синбиас”, ч. д. а.) (0,15 моль/л) за наявності натрій гідроксиду (“Синбиас”, ч. д. а.) (0,06 моль/л) у середовищі етиленгліколю (“МИКРОХИМ”, х. ч.) при 70 °С у кварцовому реакторі з термостатувальною оболонкою, обладнаному магнітною мішалкою:



Вибір етиленгліколю як середовища для синтезу субмікронних частинок нікелю зумовлений необхідністю запобігання випаданню осаду гідроксиду нікелю за наявності NaOH, оскільки окисно-відновні потенціали напівреакцій (2) і (3) у нейтральному середовищі є однаковими (–0,23 В) [10, 11]. Водночас у лужному середовищі окисно-відновний потенціал напівреакції (3) становить –1,16 В [11]:



Кінетику реакції досліджували за методом турбідиметрії з використанням фотоколориметра “Туре KF–77” (ZALIMP, Польща), обладнаного аналого-цифровим перетворювачем MTech ADC–24–3 (Україна) (частота фіксації даних – 10 Гц) за довжини хвилі падаючого променя 590 нм.

Отримані субмікронні частинки нікелю відділяли від реакційної суміші за допомогою магніту, промивали дистильованою водою і наносили на кремнієву пластинку для оцінки їхньої форми, розміру та полідисперсності з використанням сканувального електронного мікроскопа EVO–40XVP (Carl Zeiss) із системою енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізу INCA Energy 350. Для визначення середнього діаметра частинок нікелю їхні лінійні розміри порівнювали з наведеною на СЕМ-зображеннях шкалою, а отримані значення оптимізували з використанням нормального розподілу.

Досліджено вплив вихідної концентрації  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  на кінетику формування частинок нікелю (рис. 1, а).

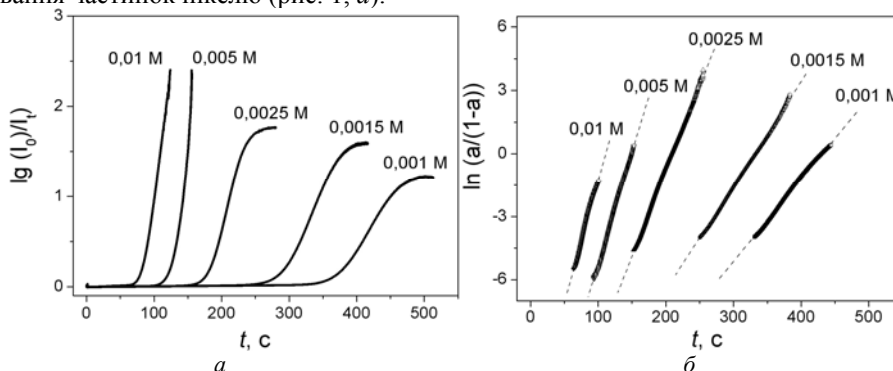


Рис. 1. Типові кінетичні криві (а) формування субмікронних частинок нікелю та їхні анаморфози (б) в координатах рівняння (6).

Як бачимо з рис. 1, *a*, кінетичні криві відновлення йонів нікелю є S-подібними, що свідчить про автокаталітичний характер реакції, притаманний процесам формування наночастинок металів [12–16].

Отримані частинки досліджено з використанням сканувальної електронної мікроскопії (SEM) (рис. 2–6) та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії.

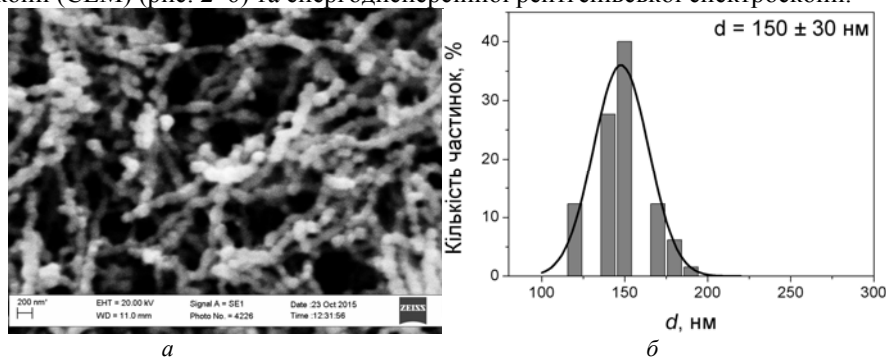


Рис. 2. SEM-зображення (*a*) частинок нікелю, отриманих за початкової концентрації  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  0,001 моль/л, та їхній розподіл за розміром (*б*).

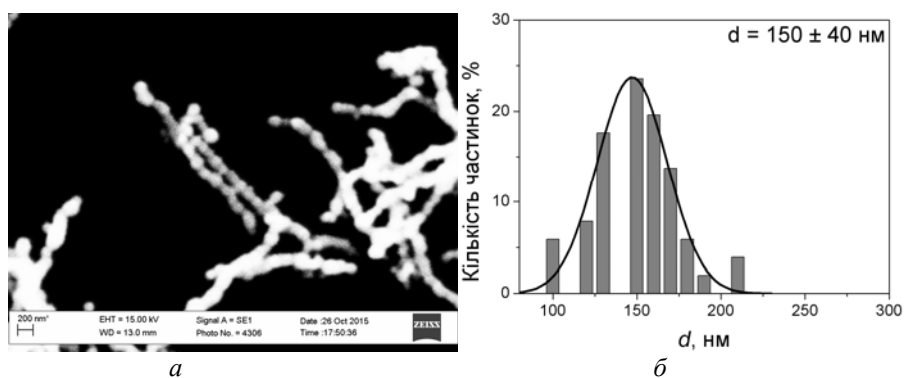


Рис. 3. SEM-зображення (*a*) частинок нікелю, отриманих за початкової концентрації  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  0,0015 моль/л, та їхній розподіл за розміром (*б*).

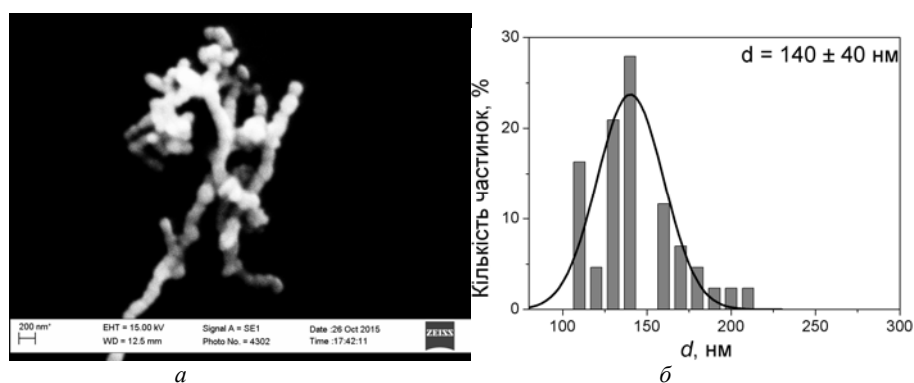


Рис. 4. SEM-зображення (*a*) частинок нікелю, отриманих за початкової концентрації  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  0,0025 моль/л, та їхній розподіл за розміром (*б*).

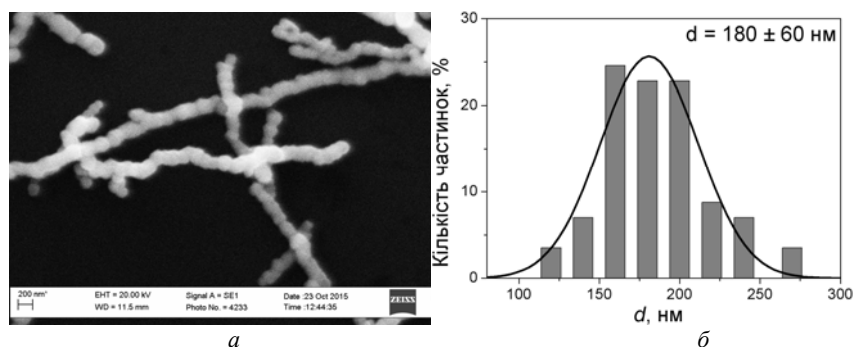


Рис. 5. СЕМ-зображення (а) частинок нікелю, отриманих за початкової концентрації  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  0,005 моль/л, та їхній розподіл за розміром (б).

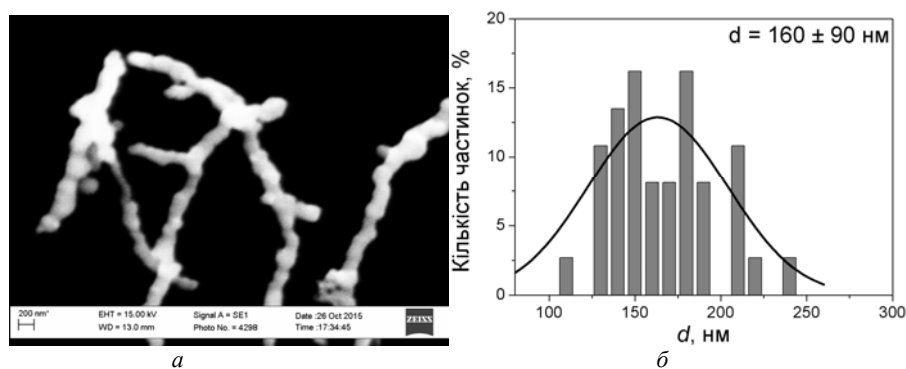


Рис. 6. СЕМ-зображення (а) частинок нікелю, отриманих за початкової концентрації  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  0,01 моль/л, та їхній розподіл за розміром (б).

Таблиця 1

Результати елементного аналізу субмікронних частинок нікелю

Вихідна концентрація $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , моль/л	Елемент, мас. %		
	Ni	C	O
0,001	96,78	1,10	2,12
0,0015	98,63	0,62	0,75
0,0025	96,26	1,78	1,96
0,005	96,60	1,50	2,90
0,01	96,65	1,05	2,30

З'ясовано, що отримані частинки нікелю є кулеподібної форми з середнім діаметром 140–180 нм, які, внаслідок намагнічування під час відділення з реакційної суміші й очищення, формують ланцюжкові агрегати.

У табл. 1 наведено результати енергодисперсійної спектроскопії отриманих зразків. Як впливає з наведених даних, вміст нікелю в отриманих зразках не є нижчим від 96 мас. %. Також зразки містять у незначних кількостях карбон і кисень, однак співвідношення між цими елементами близьке до їхнього співвідношення в етиленгліколі, тобто наявні в зразках С і О можна вважати залишками розчинника, а тому можна стверджувати, що на поверхні отриманих частинок нікелю, практично нема оксидної плівки.

Для опису кінетики формування металевих нано- та мікрочастинок зручно користуватися схемою (4) [15], яка, незважаючи на деякі недоліки [16], добре описує такі процеси і дає змогу розраховувати ефективні константи швидкостей зародження ( $k_1$ ) та росту ( $k_2$ ) нової фази.



де  $A$  – прекурсор, концентрація якого в цьому випадку буде пропорційна до концентрації  $\text{Ni}^{2+}$ ;  $B$  – відновлений атом металу в складі частинки нікелю.

Зміну концентрацій реагентів описує система диференціальних рівнянь (5), розв'язок якої можна записати як лінійне рівняння (6) [13, 15]:

$$\begin{cases} \frac{d[A]}{dt} = -2k_1[A]^2 - k_2[A][B]; \\ \frac{d[B]}{dt} = 2k_1[A]^2 + k_2[A][B]; \end{cases} \quad (5)$$

$$\ln \frac{a}{1-a} = k_2[A]_0 t + \ln \left( 2 \frac{k_1}{k_2} \right), \quad (6)$$

де  $a = I_t/I_{\max}$  – конверсія реакції;  $I_t$  і  $I_{\max}$  – оптична густина реакційної суміші в час  $t$  і максимальна, відповідно.

Розраховані за кінетичними кривими значення констант швидкості зародження та росту нової фази наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Розмір отриманих субмікронних частинок нікелю та константи швидкостей зародження і росту нової фази залежно від початкової концентрації  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

$[\text{Ni}^{2+}]_0$ , моль/л	$(d \pm \Delta d) \cdot 10^9$ , м	$(k_1 \pm \Delta k_1) \cdot 10^6$ , л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	$k_2 \pm \Delta k_2$ , л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>
0,001	150 ± 30	0,75 ± 1,05	35 ± 8
0,0015	150 ± 40	0,9 ± 0,4	33 ± 9
0,0025	140 ± 40	0,62 ± 5,6	33 ± 6
0,005	180 ± 60	0,63 ± 0,48	23 ± 11
0,01	160 ± 90	0,8 ± 1,25	11 ± 7

Як бачимо з наведених даних, на відміну від  $k_1$ , значення ефективних констант швидкостей росту частинок нікелю за високих вихідних концентрацій  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  дещо знижується, що, імовірно, можна пояснити коагуляцією частинок на стадії їхнього росту. Про це також свідчить високе значення полідисперсності отриманих частинок нікелю, яке зі збільшенням вихідної концентрації  $\text{Ni}^{2+}$  зростає від 20 (у цьому випадку отримані частинки можна вважати монодисперсними) до 56 %.

1. *Du Y. W., Xu M. X., Wu J.* et al. Magnetic properties of ultrafine nickel particles // *J. Appl. Phys.* 1991. Vol. 70. P. 5903–5905.
2. *Ningthoujami R. S., Gajbhiye N. S., Sharma S.* Reduction mechanism of Ni<sup>2+</sup> into Ni nanoparticles prepared from different precursors: Magnetic studies // *Pramana J. Phys.* 2009. Vol. 72. P. 577–586.
3. *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.
4. *Walter E. C., Ng K., Zach M. P.* et al. Electronic devices from electrodeposited metal nanowires // *Microelectronic Eng.* 2002. Vol. 61–62. P. 555–561.
5. *Couto G. G., Klein J. J., Schreiner W. 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.
6. *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.
7. *Zhang X., Zhang Z., Han X.* Synthesis of coral-like nickel nanocrystallites via a dipolar-interaction-directed self-assembly process // *J. Crystal Growth.* 2005. Vol. 274. P. 113–117.
8. *Lanje A. S., Sharma S. J., Ponde R. B.* Magnetic and Electrical Properties of Nickel Nanoparticle prepared by Hydrazine Reduction Method // *Archives of Physics Res.* 2010. Vol. 1. P. 49–56.
9. *Ni X. M., Su X. B., Yang Z. P., Zheng H. G.* The preparation of nickel nanorods in water-in-oil microemulsion // *J. Cryst. Growth.* 2003. Vol. 252. P. 612–617.
10. *Кнунянц И. Л.* Химическая энциклопедия. Т. 3. М.: БРЭ, 1992. С. 474.
11. *Chou K., Lu Y., Lee H.* Effect of alkaline ion on the mechanism and kinetics of chemical reduction of silver // *Mat. Chem. Phys.* 2005. Vol. 94. P. 429–433.
12. *Watzky M. A., Finke R. G.* Transition metal nanocluster formation kinetic and mechanistic studies. A new mechanism when hydrogen is the reductant: slow, continuous nucleation and fast autocatalytic surface growth // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. Vol. 119. P. 10382–10400.
13. *Huang Z.-Y., Mills G., Hajek B.* Spontaneous formation of silver particles in basic 2-propanol // *J. Phys. Chem.* 1993. Vol. 97. P. 11542–11550.
14. *Patakfalvi R., Papp S., Dekany I.* The kinetics of homogeneous nucleation of silver nanoparticles stabilized by polymers // *J. Nanopart. Res.* 2007. Vol. 9. P. 353–364.
15. *Laxson W. W., Finke R. G.* Nucleation is second order: an apparent kinetically effective nucleus of two for Ir(0)<sub>n</sub> nanoparticle formation from [(1,5-COD)Ir<sup>1</sup>-P<sub>2</sub>W<sub>15</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>62</sub>]<sup>8-</sup> plus hydrogen // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. Vol. 136. P. 17601–17615.
16. *Kytsya A. R., Bazylyak L. I., Hrynda Yu. M., Medvedevskikh Yu. G.* The Kinetic Rate Law for the Autocatalytic Growth of Citrate-Stabilized Silver Nanoparticles // *Int. J. Chem. Kinet.* 2015. Vol. 47 (6). P. 351–360.

## KINETICS OF THE FORMATION OF SUBMICRON NICKEL PARTICLES IN ETHYLENE GLYCOL MEDIUM

**O. Pobigun, L. Bazylyak, A. Kytsya**

*Department 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., 3<sup>a</sup>, 79053 Lviv, Ukraine  
e-mail: olena.pobigun@gmail.com*

Kinetics of formation of submicron nickel particles in ethylene glycol medium, prepared via the reduction of nickel acetate with hydrazine at the absence of surfactants at 70 °C has been investigated using the turbidimetry method. It was established that the all kinetic curves of Ni<sup>2+</sup> reduction by hydrazine are sigmoidal and described properly by Finke–Watzky two step mechanism (FW2) of slow continuous bimolecular nucleation then fast surface growth which indicates the autocatalytic nature of the process. The effective rate constants of pseudoelementary FW2 reactions were calculated. The effective rate constants of pseudoelementary FW2 reactions were calculated and it was determined that nucleation rate constant did not depend on the initial concentration of nickel acetate. Using the methods of scanning electron microscopy and energy–dispersive X–ray spectroscopy there were determined that obtained particles consist of pure nickel and are characterized by spherical shape with an average diameter of 140–180 nm, which form the chain-like agglomerates due to magnetization of particles. It is shown that polydispersity of particles is increased and the effective rate constants of particles growth are decreased with the increasing of initial concentration of Ni<sup>2+</sup>. This fact can be explained by coagulation of nickel particles at the stage of their autocatalytic growth.

*Key words:* nickel, submicroparticles, homogeneous nucleation, rate constant, turbidimetry.

Стаття надійшла до редколегії 02.11.2015

Прийнята до друку 12.01.2016