

**ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ
В ВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ**

В.И. Романовский, А.А. Хорт, К.Б. Подболотов, Н.Ю. Сдобняков, В.С. Мясниченко, Д.Н. Соколов

Валентин Иванович Романовский

Кафедра промышленной экологии, Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13а, Минск, Республика Беларусь, 220006

Научно-исследовательский центр «Конструкционные керамические наноматериалы», Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский пр-т, 4, Москва, Россия, 119049

E-mail: V.Romanovski@yandex.ru

Александр Александрович Хорт

Лаборатория теплофизических измерений, Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, ул. П. Бровки, 15, Минск, Республика Беларусь, 220072

Научно-исследовательский центр «Конструкционные керамические наноматериалы», Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский пр-т, 4, Москва, Россия, 119049

E-mail: khort@hmti.ac.by

Кирилл Борисович Подболотов

Лаборатория микрокристаллических и аморфных материалов, Физико-технический институт НАН Беларуси, ул. Купревича, 10, Минск, Республика Беларусь, 220141

Научно-исследовательский центр «Конструкционные керамические наноматериалы», Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский пр-т, 4, Москва, Россия, 119049

E-mail: kirilbor@gmail.ru

Николай Юрьевич Сдобняков*, Владимир Сергеевич Мясниченко**, Денис Николаевич Соколов***

Кафедра общей физики, Тверской государственный университет, Садовый пер., 35, Тверь, Российская Федерация, 170002

E-mail: nsdobnyakov@mail.ru*, viplabs@yandex.ru**, dnsokolov@mail.ru***

В работе изучена возможность получения биметаллических нанопорошков модифицированным методом горения в растворах с использованием лимонной кислоты в качестве восстановителя/топлива. В качестве исходных компонентов для приготовления водных растворов использовались стехиометрические количества нитратов металлов с отношением металл-металл 1:1 и 1:2 и топлива с отношением окислителя к топливу 1,75. Почти полное отсутствие фаз оксида металла было подтверждено методом рентгенофлюоресцентной энергодисперсионной спектроскопии. Рентгенофазовый анализ полученных материалов показал, что все образцы представляют собой чистые биметаллические нанопорошки с искаженной кубической кристаллической структурой каждого металла. В соответствии с результатами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения средний диаметр зерен металлических частиц составляет около 10 нм для всех нанопорошков. Вычисленные межплоскостные

расстояния кристаллов металлических частиц, а также детальное исследование с помощью просвечивающей растровой электронной микроскопии показали равномерное распределение различных металлических специй в наночастицах. Таким образом, мы можем заключить, что нанопорошки представляют собой биметаллические частицы с коинтегрированными кристаллическими структурами разных металлов. Мы полагаем, что возможность использования модифицированного метода экзотермического горения в растворах биметаллического нанопорошка в воздушной среде обусловлена сочетанием типа и количества топлива, а также технологических условий синтеза. Это приводит к быстрому процессу горения при низкой температуре. Кроме того, защитная инертная атмосфера появляется выше свеже синтезированных металлических нанопорошков во время термического разложения топлива, что в конечном итоге предотвращает окисление металлов. Модифицированный метод экзотермического горения из растворов можно успешно использовать для одностадийного синтеза сложных оксидных или металл-оксидных систем типа ядро-оболочка.

Ключевые слова: нанопорошок, экзотермическое горение из растворов, биметаллическая частица

ONE-STEP SYNTHESIS OF POLYMETALLIC NANOPARTICLES IN AIR ENVIRONMENT

V.I. Romanovskii, A.A. Khort, K.B. Podbolotov, N.Y. Sdobnyakov, V.S. Myasnichenko, D.N. Sokolov

Valentin I. Romanovskii

Department of Industrial Ecology, Belarusian State Technological University, Sverdlova st., 13a, Minsk, 220006, Belarus

Science and Research Centre of Functional Nano-Ceramics, National University of Science and Technology "MISIS", Lenin av., 4, Moscow, 119049, Russia

E-mail: V.Romanovski@yandex.ru

Alexander A. Khort

Laboratory of Thermophysical Measurements, A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the NAN of Belarus, P. Brovki st., 15, Minsk, 220072, Belarus

Science and Research Centre of Functional Nano-Ceramics, National University of Science and Technology "MISIS", Lenin av., 4, Moscow, 119049, Russia

E-mail: khort@hmti.ac.by

Kirill B. Podbolotov

Laboratory of Microcrystalline and Amorphous Materials, Physical-Technical Institute of the NAN of Belarus, Kuprevich st., 10, Minsk, 220141, Belarus

Science and Research Centre of Functional Nano-Ceramics, National University of Science and Technology "MISIS", Lenin av., 4, Moscow, 119049, Russia

E-mail: kirilbor@gmail.ru

Nickolay Y. Sdobnyakov*, Vladimir S. Myasnichenko**, Denis N. Sokolov***

Department of General Physics, Tver State University, Sadovyi per., 35, Tver, 170002, Russia

E-mail: nsdobnyakov@mail.ru*, viplabs@yandex.ru**, dnsokolov@mail.ru***

In this work, we studied possibility to obtain bimetallic nanopowders by our modified solution combustion synthesis method using citric acid as a fuel. Stoichiometric amounts of metal nitrates with metal to metal ratios 1:1 and 1:2 and fuels with final oxidizer to fuel ratio of 1.75 were used as initial components to prepare aqueous solutions. The almost complete absence of metal oxide phases was confirmed by energy-dispersive X-ray spectroscopy. The X-ray diffraction analysis of obtained materials showed that all samples are pure bimetallic nanopowders with distorted cubic crystal structure of each metal. According to high resolution transmission electron microscopy the mean diameter of metallic particles are about 10 nm for all nanopowders. The calculated interplanar distances of crystals of metal particles as well as detailed scanning trans-

mission electron microscopy studying showed uniform distribution of different metal spices into nanoparticles. Thus, we can conclude the nanopowders are bimetallic particles with co-integrated crystal structures of different metallic spices. We suppose, the possibility of solution combustion synthesis of bimetallic nanopowder in the air environment is due to a combination of type and amount of the fuels as well as technological conditions of the synthesis. These lead to rapid combustion process at low temperature. In addition, protective inert atmosphere appears above freshly synthesized metal nanopowders during thermal decompositions of the fuels that eventually prevent metal oxidation. Modified SCS method could be successfully used for one-step synthesis of complex oxide-oxide and metal-oxide core-shell nanostructures.

Key words: nanopowders; solution combustion synthesis; bimetallic particle

Для цитирования:

Романовский В.И., Хорт А.А., Подболотов К.Б., Сдобняков Н.Ю., Мясниченко В.С., Соколов Д.Н. Одностадийный синтез полиметаллических наночастиц в воздушной среде. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 9-10. С. 42–47

For citation:

Romanovskii V.I., Khort A.A., Podbolotov K.B., Sdobnyakov N.Y., Myasnichenko V.S., Sokolov D.N. One-step synthesis of polymetallic nanoparticles in air environment. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 9-10. P. 42–47

ВВЕДЕНИЕ

Наноматериалы различной природы привлекают значительный исследовательский интерес в течение последних десятилетий, благодаря своим уникальным физическим и химическим свойствам, проявления которых связаны с тем, что половина или даже больше атомов частиц наноматериалов располагается в поверхностном слое. Среди всего разнообразия наноматериалов металлические наночастицы занимают особое место, поскольку находят широкое применение в таких областях, как наноэлектроника, оптика, фотохимия, медицина [1-3], катализ [4, 5] и др. [6-12].

Хотя различные чистые металлы были ранее успешно получены с помощью различных методов экзотермического горения [13-17], в большинстве случаев синтез проводился в инертной атмосфере (N_2 , Ar) с целью предотвращения окисления металлов, либо использовалось дополнительное восстановление оксидной фазы в атмосфере водорода.

Метод экзотермического горения в растворах (SCS – solution combustion synthesis) является одним из перспективных методов синтеза неорганических наноматериалов различных функциональных классов. Он обладает рядом преимуществ в сравнении с другими методами синтеза [18]. Данным методом в основном получают различные оксидные системы в воздушной среде. В то же время, при синтезе металлических наночастиц возникают проблемы, связанные с их высокой склонностью к окислению. Ранее при помощи модифицированного SCS метода нами были успешно синтезированы нанопорошки металлического никеля [19], меди [20] в воздушной среде. Для этого в процесс синтеза была включена

обработка растворов прекурсоров СВЧ-излучением. В данной работе была изучена возможность получения биметаллических нанопорошков никеля и меди модифицированным методом SCS с использованием лимонной кислоты в качестве восстановителя.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных компонентов для приготовления водных растворов использовались нитраты никеля и меди с конечным массовым соотношением металлов 1:2 (образец СА-1) и 1:1 (образец СА-2), а также восстановитель/топливо (лимонная кислота) с отношением восстановителя к окислителю $\varphi = 1,75$. Все компоненты смешивались и растворялись в необходимом количестве дистиллированной воды. Затем растворы быстро высушивались в СВЧ-печи до образования пены и помещались в предварительно разогретую муфельную печь.

Морфологию и элементный состав поверхности образцов осуществляли методом EDX на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100F. Рабочее напряжение – 80-200 кВ с разрешением до 0,14 нм, используемые детекторы SEI / BSE и блок STEM с цифровой камерой Gatan Ultrascan 100 и системой EDAX Genesis XM 460. Подготовка образцов включала приготовление суспензии синтезированных частиц в этиловом спирте, ультразвуковую обработку в течение 5 мин для разрушения агрегатов частиц, центрифугирование образца в течение 5 мин. После этого пипеткой отбиралась капля с верхнего слоя суспензии, помещалась на медную сетку, покрытую углеродом, и высушивалась. Обработка изображений и расчет распределения частиц по размерам были выполнены в программе ImageJ.

Фазовый состав синтезированного порошка определяли на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE фирмы «Bruker» (Германия). Для идентификации кристаллических фаз использовались международная картотека Joint Comite on Powder Diffraction Standarts 2003 и программное обеспечение DIFFRACPLUS фирмы «Bruker». Обработка профиля дифрактограмм осуществлялась с применением программного пакета HighScore Plus. Расчет среднего размера кристаллитов синтезированных материалов проводился по формуле Шеррера [21], $d = K/\beta \cos\theta$, где $K = 1$, $\lambda = 0,15418$ нм (линия $\text{CuK}\alpha$), β – ширина рефлекса на полувысоте, θ – угол дифракции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены результаты обработки по методу Ритвельда дифрактограммы синтезированных материалов. Анализ полученных данных показал, что оба образца представляют собой биметаллические нанопорошки с взаимноискаженной кубической структурой никеля и меди с характеристическими пиками (111), (002) и (022). Иных кристаллических фаз на дифрактограммах зафиксировано не было (рис. 1).

Из данных анализа по методу Ритвельда следует, что оба образца характеризуются меньшими, по сравнению с расчетными, значениями содержания меди. Это может быть связано с тем, что в результате высокоэнергетического скоростного синтеза часть меди испаряется из реагирующего объема и не участвует в последующем формировании биметаллических структур.

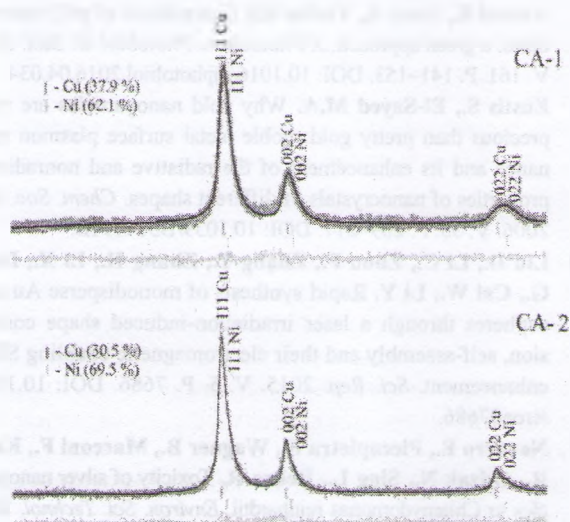


Рис. 1. Дифрактограммы образцов CA-1 и CA-2
Fig. 1. XRD of CA-1 and CA-2 samples

Для обоих образцов были посчитаны распределения частиц по размерам в линейном мас-

штабе (рис. 2). Данные о размерах частиц основаны на анализе изображений не менее 300 частиц для каждого образца.

Анализ распределения частиц по размерам показал, что образец CA-1 характеризуется меньшей дисперсией размеров частиц по сравнению с образцом CA-2, который имеет почти такой же минимальный размер частиц 3,5-3,7 нм. Медианные диаметры частиц порошков обоих образцов практически равны и составляют 9,7 и 10,3 нм для образцов CA-1 и CA-2 соответственно. Обе гистограммы симметричны и унимодальны, перекошены вправо. При этом стандартное отклонение размеров для образца CA-2 в 1,5 раза выше, чем для образца CA-1 из-за отсутствия частиц с размерами более 20 нм.

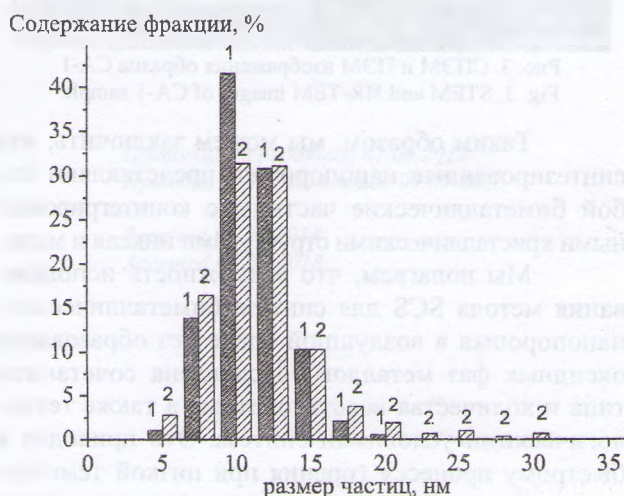


Рис. 2. Гистограмма распределения частиц по размерам: 1 – CA-1, 2 – CA-2

Fig. 2. Histogram of the particle size distribution: 1 – CA-1, 2 – CA-2

Из анализа изображений ПЭМ и СПЭМ снимков образцов видно, что при синтезе образуются гетерогенные композиты типа ядро-оболочка, где медь покрыта слоем из наночастиц никеля (рис. 3). Для композита Cu-Ni изображения ПЭМ и СПЭМ с различным увеличением указывают на то, что произошло осаждение никеля (светлые зернистые структуры) в основном на внешней поверхности медной «губки», которые представлены как темные, более электронноплотные области. Размеры частиц Ni в композите находятся в широком диапазоне значений от 2 нм, распределенных на поверхности медных кристаллов, до отдельных крупных агрегатов в 90 нм. В целом, композитные Cu-Ni агрегаты характеризуются размерами от 20 нм до 200 нм. В этом случае кристаллиты никеля формируют пластинчатую 2D структуру из отдельных «лепестков», плотно агрегированных в случайных ориентациях.

На снимке ПЭМ можно отчетливо видеть присутствие слоистых частиц меди, а также решетчатых полос кристаллических частиц Ni. С помощью изображений ПЭМ высокого разрешения были рассчитаны межплоскостные расстояния $d = 0,20$ нм и $0,17$ нм. Данные значения хорошо согласуются с параметрами кубической кристаллической структуры Ni (111) и (200).

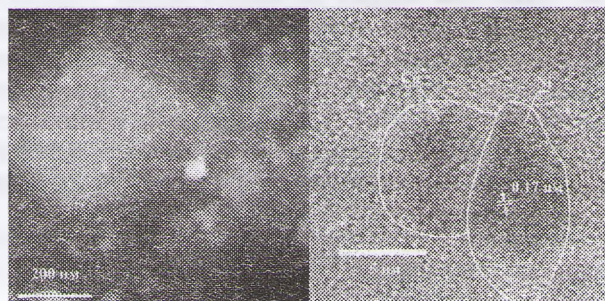


Рис. 3. СПЭМ и ПЭМ изображения образца CA-1
Fig. 3. STEM and HR-TEM images of CA-1 sample

Таким образом, мы можем заключить, что синтезированные нанопорошки представляют собой биметаллические частицы с коинтегрированными кристаллическими структурами никеля и меди.

Мы полагаем, что возможность использования метода SCS для синтеза биметаллического нанопорошка в воздушной среде без образования оксидных фаз металлов обусловлена сочетанием типа и количества восстановителя, а также технологическими условиями синтеза. Это приводит к быстрому процессу горения при низкой температуре процесса. Кроме того, при этом в результате термического разложения лимонной кислоты в реакционном объеме над свежесинтезированными наночастицами металлов образуется инертная атмосфера CO/CO₂. Сочетание указанных факторов, в конечном итоге, предотвращает окисление металлов. В свою очередь быстрота протекания процесса синтеза обеспечивает высокую однородность распределения наночастиц металлов при формировании композитов Cu-Ni.

ВЫВОДЫ

Полученные биметаллические нанопорошки обладают большим потенциалом для использования в качестве катализаторов процессов органического синтеза и химической конверсии, в качестве присадок, для изготовления электродов вторичных источников энергии, а также в микроволновых устройствах. Кроме того, модифицированный метод SCS эффективен для одностадийного синтеза комплексных оксидных и металлических систем, включая и наноструктуры типа ядро-оболочка.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 17-53-04010 Бел мол а, № 18-38-00571), а также БРФФИ (проект № XI7PM-032).

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

1. Dreaden E.C., Alkilany A.M., Huang X., Murphy C.J., El-Sayed M.A. The golden age: gold nanoparticles for biomedicine. *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41. P. 2740–2779. DOI: 10.1039/C1CS15237H.
2. Golobič M., Jemec A., Drobne D., Romih T., Kasemets K., Kahru A. Upon exposure to Cu nanoparticles, accumulation of copper in the isopod *Porcellio scaberis* due to the dissolved cu ions inside the digestive tract. *Environ. Sci. Technol.* 2012. V. 46. P. 12112–12119. DOI: 10.1021/es3022182.
3. Prashant K.J., Ivan H.S. Au NPs target cancer. *Nanotoday.* 2007. V. 2. P. 19–29. DOI: 10.1016/S1748-0132(07)70016-6.
4. Ali S., Khan I., Khan S.A., Sohail M., Ahmed R., Rehman A., Ur Ansari M.S., Morsy M.A. Electrocatalytic performance of Ni@Pt core-shell nanoparticles supported on carbon nanotubes for methanol oxidation reaction. *J. Electroanal. Chem.* 2017. V. 795. P. 17–25. DOI: 10.1016/j.jelechem.2017.04.040.
5. Gawande M.B., Goswami A., Felpin F.-X., Asefa T., Huang X., Silva R., Zou X., Zboril R., Varma R.S. Cu and Cu-based nanoparticles: synthesis and applications in catalysis. *Chem. Rev.* 2016. V. 116. P. 3722–3811. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00482.
6. Chen H.M., Liu R.-S. Architecture of Metallic Nanostructures: Synthesis Strategy and Specific Applications. *J. Phys. Chem. C.* 2011. V. 115. P. 3513–3527. DOI: 10.1021/jp108403r.
7. Kosmala A., Wright R., Zhang Q., Kirby P. Synthesis of silver nano particles and fabrication of aqueous Ag inks for inkjet printing. *Mater. Chem. Phys.* 2011. 129. P. 1075–1080. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2011.05.064.
8. Ahmed S., Annu S., Yudha S.S. Biosynthesis of gold nanoparticles: a green approach. *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* 2016. V. 161. P. 141–153. DOI: 10.1016/j.jphotobiol.2016.04.034.
9. Eustis S., El-Sayed M.A. Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. *Chem. Soc. Rev.* 2006. V. 35. P. 209–217. DOI: 10.1039/B514191E.
10. Liu D., Li C., Zhou F., Zhang T., Zhang H., Li X., Duan G., Cai W., Li Y. Rapid synthesis of monodisperse Au nanospheres through a laser irradiation-induced shape conversion, self-assembly and their electromagnetic coupling SERS enhancement. *Sci. Rep.* 2015. V. 5. P. 7686. DOI: 10.1038/srep07686.
11. Navarro E., Piccapietra F., Wagner B., Marconi F., Kaegi R., Odzak N., Sigg L., Behra R. Toxicity of silver nanoparticles to *Chlamydomonas reinhardtii*. *Environ. Sci. Technol.* 2008. V. 42. P. 8959–8964. DOI: 10.1021/es801785m.
12. Wang Y.-C., Engelhard M.H., Baer D.R., Castner D.G. Quantifying the impact of nanoparticle coatings and nonuniformities on XPS analysis: gold/silver core-shell nanoparti-

- cles. *Anal. Chem.* 2016. V. 88. P. 3917–3925. DOI: 10.1021/acs.analchem.6b00100.
13. Kumar A., Mukasyan A.S., Wolf E.E. Combustion synthesis of Ni, Fe and Cu multicomponent catalysts for hydrogen production from ethanol reforming. *Appl. Catalysis A: Gen.* 2011. V. 401. Is. 1–2. P. 20–28. DOI: 10.1016/j.apcata.2011.04.038.
 14. Kumar A., Cross A., Manukyan K. et al. Combustion synthesis of copper-nickel catalysts for hydrogen production from ethanol. *Chem. Eng. J.* 2015. V. 278. P. 46–54. DOI: 10.1016/j.ccej.2015.01.012.
 15. Trusov G.V., Tarasov A.B., Goodilin E.A. et al. Spray solution combustion synthesis of metallic hollow microspheres. *J. Phys. Chem. C.* 2016. V. 120. N 13. P. 7165–7171. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b00788.
 16. Rostyakov S.I., Kovalev D.Y., Rogachev A.S., Manukyan K., Mukasyan A.S. Solution combustion synthesis: dynamics of phase formation for highly porous Nickel. *Dokl. Phys. Chem.* 2012. V. 449. N 1. P. 48–51. DOI: 10.1134/S0012501613030068.
 17. Jeon T.Y., Watanabe M., Miyatake K. Carbon segregation-induced highly metallic Ni nanoparticles for electrocatalytic oxidation of hydrazine in alkaline media. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2014. V. 21. N 6. P. 18445–18449.
 18. Xanthopoulou G., Vekinis G. An overview of some environmental applications of self-propagating high-temperature synthesis. *Adv. Environ. Res.* 2001. V. 5. P. 117–128. DOI: 10.1016/S1093-0191(00)00048-4.
 19. Khort A.A., Podbolotov K.B., Serrano-García R., Gun'ko Y.K. One-step solution combustion synthesis of pure Ni nanopowders with enhanced coercivity: The fuel effect. *J. Solid State Chem.* 2017. V. 253. P. 270–276. DOI: 10.1016/j.jssc.2017.05.043.
 20. Podbolotov K.B., Khort A.A., Tarasov A.B. et al. Solution combustion synthesis of copper nanopowders: The fuel effect. *Combust. Sci. Technol.* 2017. V. 189. N 11. P. 1878–1890. DOI: 10.1080/00102202.2017.1334646.
 21. Leroy A., Klug P.H. Determination of crystallite size with the X-Ray spectrometer Leroy. *J. Appl. Phys.* 1950. V. 21. N 2. P. 137–142. DOI: 10.1063/1.1699612.

Поступила в редакцию 07.06.2018

Принята к опубликованию 03.09.2018

Received 07.06.2018

Accepted 03.09.2018