

УДК 544.77.023.55 + 546.74 + 534-18

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2025.78.135>

Лілія БАЗИЛЯК^{1,2}, Павло ЛЮТИЙ³, Ярослав ПІЛЮК¹,
Ігор ГАЛАТИН¹, Андрій КИЦЯ^{1,2}

ВПЛИВ УМОВ СИНТЕЗУ НА СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ НАНОЧАСТИНОК НІКЕЛЮ

¹Відділення фізико-хімії горючих копалин

Інституту фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка

Національної академії наук України,

бул. Наукова, 3^a, 79060 Львів, Україна

e-mail: bazylyak.liliya@gmail.com

²Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка

Національної академії наук України,

бул. Наукова, 5, 79060 Львів, Україна

³Національний університет «Львівська політехніка»,

бул. Ст. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна

Досліджено вплив швидкості переміщування, накладання зовнішніх магнітного та ультразвукового полів на структуру та властивості наночастинок нікелю (*Ni-NPs*), синтезованих за умов гетерогенної нуклеації. З використанням методів електронної мікроскопії та порошкової дифракції *X*-променів підтверджено, що середній діаметр *Ni-NPs* і розмір кристалітів нікелю практично не залежить від умов синтезу. За рівнянням Вільямсона-Гола проведено аналіз дифрактограм *Ni-NPs* і продемонстровано, що значення механічних напружень, зумовлених дефектами упаковки кристалів, зростають зі збільшенням швидкості переміщування та за умов проведення реакції в ультразвуковому полі. Досліджено електропровідність нанопорошків нікелю і виявлено, що значення питомої електропровідності в логарифмічних координатах лінійно залежать від відносних значень механічних напружень *Ni-NPs*.

Ключові слова: наночастинки нікелю, магнітне поле, ультразвук, рівняння Вільямса-Гола.

ВСТУП

Наноструктури на основі d-елементів, зокрема нікелю, знаходять широке використання в багатьох галузях науки і техніки, наприклад в каталізі (генерування водню гідролізом NaBH_4 [1–3] та розкладом гідразину [4–6], відновлення нітроароматичних сполук [7, 8]), електротехніці (приготування електропровідних нанокомпозитів [9] та композитів, здатних поглинати і/або відбивати електромагнітне випромінювання [10–12]) тощо. Отже, актуальним є розроблення ефективних і дешевих способів отримання наночастинок нікелю (*Ni-NPs*). З цього погляду

перспективним є хімічний метод синтезу Ni-NPs відновленням іонів нікелю гідразином в етиленгліколі [13]. Такий метод не потребує використання складного лабораторного обладнання і дорогих реагентів, а за низьких (до 0,005 моль/л) концентрацій реагентів (синтез Ni-NPs за умов гомогенної нуклеації) є контролюваним. Однак основним недоліком такого методу синтезу є невелика кількість і, відповідно, висока вартість отримуваних Ni-NPs, яка визначається вартістю розчинника і може перевищувати 1000 грн./г. Відповідно, для зниження вартості кінцевого продукту треба зменшувати співвідношення "розчинник/прекурсор". Водночас зі збільшенням концентрації йонів нікелю понад 0,01 моль/л, вихідна реакційна суміш перестає бути гомогенною через утворення осаду $\text{Ni}(\text{OH})_2$, а швидкості зародження та росту нової фази різко зростають, тобто контроль процесу формування Ni-NPs ускладнюється. У попередніх працях [14, 15] було досліджено вплив температури, концентрації йонів нікелю та складу розчинника на властивості утворюваних Ni-NPs. З'ясовано, що визначальним фактором, який впливає на розмір та форму Ni-NPs є склад розчинника, при чому середній діаметр Ni-NPs практично не змінювався в діапазоні концентрацій етиленгліколю від 33 до 89 % об [14]. Водночас, незважаючи на практично одинаковий середній діаметр частинок, електропровідність нанопорошків нікелю змінювалася немонотонно.

Тому мета нашої праці – дослідити вплив окремих фізичних чинників (швидкість перемішування, накладання зовнішніх магнітного та ультразвукового полів) на структуру та властивості отримуваних Ni-NPs з метою оптимізації методик їхнього контролюваного синтезу та, в подальшому, адаптації таких методик до умов промислового виробництва.

ВИХІДНІ РЕЧОВИНИ ТА МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

Зважаючи на попередні результати [14, 15], для дослідження впливу умов синтезу на властивості Ni-NPs вибраний такий склад реакційної суміші: $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_0 = 0,4$ моль/л, $[\text{NaOH}]_0 = 0,8$ моль/л, $[\text{N}_2\text{H}_4] = 3$ моль/л. Ni-NPs отримували за 70°C в скляному термостатованому реакторі, оснащенному верхньо-привідною мішалкою OS-20 (UOSLab, Україна) з цифровим контролером частоти обертання ротора за таких умов (табл. 1).

Умови синтезу Ni-NPs

Таблиця 1

Table 1

Conditions for the synthesis of Ni-NPs

Зразок	Швидкість перемішування, хв^{-1}	Магнітне поле	Ультразвукове поле
Ni-200	200	–	–
Ni-400	400	–	–
Ni-800	800	–	–
Ni-M	400	+	–
Ni-US	400	–	+
Ni-M+US	400	+	+

Для накладення магнітного поля було використано два постійні магніти з напруженістю поля 50 мТл, розміщені на протилежних стінках реактора північним полюсом до південного (відстань між магнітами становила 10 см).

Для проведення реакції в ультразвуковому полі використали ультразвукову ванну “JP-4820” (Skymen, КНР, потужність випромінювання 120 Вт, частота 40 кГц).

Тривалість накладання магнітного та ультразвукового полів збігається з тривалістю проведення реакції.

Форму та розмір наночастинок металів оцінювали з використанням сканівного електронного мікроскопа (SEM) EVO-40XVP (Carl Zeiss). Розмір наночастинок оцінювали з використанням програми AxioVision V 4.8.2.0.

Структуру та фазовий склад отриманих наночастинок металів досліджували з використанням методу порошкової дифракції Х-променів з використанням Х-променевого порошкового дифрактометра Aeris-Malvern Panalytical (Cu-К α випромінювання). Отримані дані аналізували повнопрофільним уточненням за методом Рітвельда з використанням програмного пакета WinCSD [16].

Середні розміри кристалітів нікелю (L) та відносні значення механічних напружень (ε) зразків розраховували за рівняннями Шерера і Вільямсона-Гола.

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (1)$$

$$\beta \cos \theta = \frac{K\lambda}{L} + 4\varepsilon \sin \theta. \quad (2)$$

Тут β – експериментальне значення півширини рефлексу; K – коефіцієнт, значення якого залежить від форми частинки; λ – довжина хвилі Х-випромінювання; 2θ – кутове положення рефлексу.

Питому електропровідність нанопорошків нікелю вимірювали за двоелектродною схемою. Наважку нанопорошку поміщали в скляну трубку з внутрішнім діаметром 6,2 мм між двома циліндричними свинцевими контактами, які перед кожним вимірюванням полірували шліфувальним папером P600. Конструкцію встановлювали вертикально, після чого на верхній контакт накладали навантаження 0,5 кг (170 кПа). Опір системи вимірювали за допомогою цифрового мультиметра UT171A (UNI-T, Китай). Для кожного зразка проводили щонайменше п'ять вимірювань. Відносна похибка не перевищувала 10 %.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ОБГОВОРЕННЯ

З використанням SEM з'ясовано (рис. 1, a – e), що нанопорошки нікелю, отримані за різних швидкостей перемішування, а також за накладання зовнішніх магнітного та ультразвукового полів, є практично монодисперсними з розміром частинок від 150 до 200 нм.

Водночас за одночасного накладання магнітного та ультразвукового полів, розмір Ni-NPs перебуває в діапазоні від 100 до 400 нм, а також спостерігається утворення суцільних агломератів товщиною 300–500 нм і довжиною 1–3 мкм (рис. 1, g).

Всі отримані зразки були досліджені з використанням методу порошкової дифракції Х-променів (рис. 2, a). На дифрактограмах немає неідентифікованих піків, що підтверджує відсутність залишків гідроксиду нікелю. Водночас спостерігається деяке розширення дифракційних піків, що може бути зумовлене малим розміром кристалітів нікелю і наявністю внутрішніх механічних напружень, спричинених дефектами поверхні, упаковки, дислокаціями тощо [17]. Тому за рівняннями Шерера (1) і Вільямсона-Гола (2) розраховані розміри кристалітів

нікелю (L_{Sh} і L_{WH} , відповідно) та відносні значення механічних напружень зразків (рис. 2, б, табл. 2).

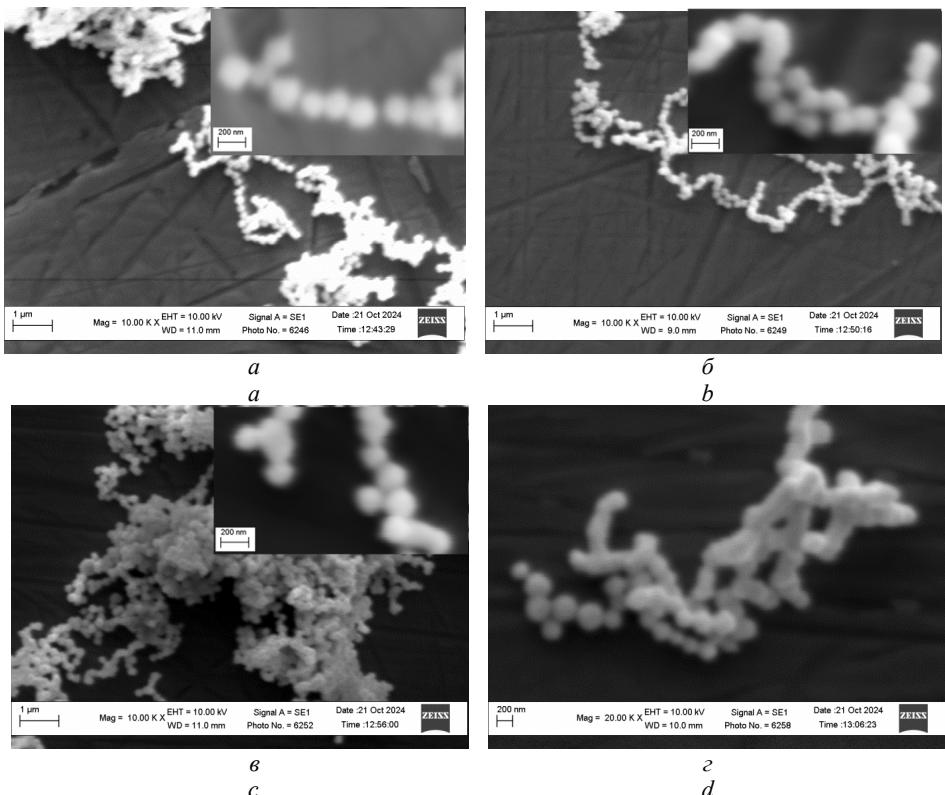


Рис. 1. SEM-зображення Ni-NPs: а – Ni-400; б – Ni-M; в – Ni-US; г – Ni-M+US.

Fig. 1. SEM-images of Ni-NPs: a – Ni-400; b – Ni-M; c – Ni-US; d – Ni-M+US.

Як було зазначено вище, розширення піків на дифрактограмах може бути спричинене малим розміром кристалітів і механічними напруженнями, які виникають на міжфазних межах, а відносний вклад таких ефектів в значення ширини дифракційних піків описується рівнянням Вільямсона-Гола. Тому розміри кристалітів Ni-NPs, розраховані з рівнянням Шерера (L_{Sh}), дещо менші порівняно з L_{WH} (табл. 2).

Згідно з даними табл. 2, відносні значення механічних напружень для Ni-NPs зростають в такій послідовності: Ni-200 < Ni-400 < Ni-800 ≈ Ni-US < Ni-M+US, тобто зі збільшенням інтенсивності фізичного впливу зростають напруження, які можуть бути зумовлені дефектами упаковки. Таке явище можна пояснити так. Згідно з [15] формування Ni-NPs за умов гетерогенної нуклеації відбувається як послідовність стадій: *формування зародків Ni-NPs → коагуляція зародків → ріст Ni-NPs*. Можна припустити, що збільшення швидкості перемішування та/або проведення реакції в ультразвуковому полі спричиняє зростання кількості дефектів

упаковки під час коагуляції зародків Ni-NPs. Водночас за умов проведення реакції в магнітному полі, значення ε менше нуля, тобто в зразку Ni-M практично немає механічних напружень завдяки “впорядкованій” коагуляції зародків або зростаючих наночастинок.

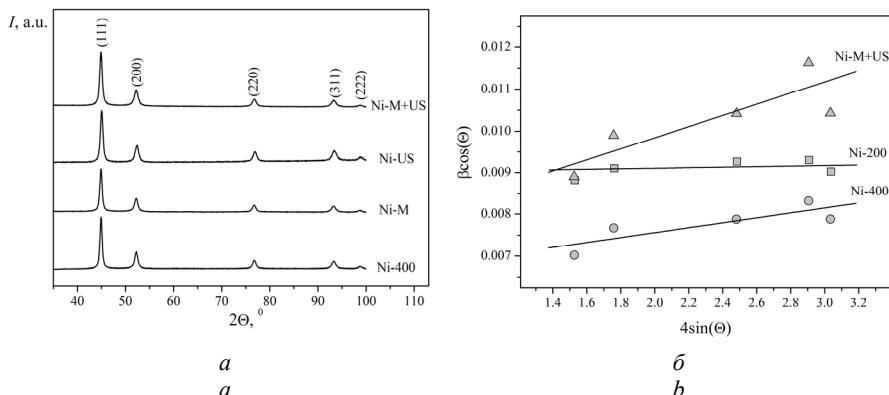


Рис. 2. Дифрактограми (a) та залежності між параметрами β і Θ в координатах рівняння Вільямсона-Гола (b) для окремих зразків Ni-NPs.

Fig. 2. XRD-patterns (a) and the dependence between parameters β and Θ in the coordinates of the Williamson-Hall equation (b) for some samples of Ni-NPs.

Таблиця 2
Розміри кристалітів, відносні значення механічних напружень і питомий опір (ρ) Ni-NPs

Table 2

Crystallite sizes, relative values of mechanical stresses and specific resistance (ρ) of Ni-NPs

Зразок	L_{Sh} , нм	L_{WH} , нм	ε	ρ , Ом·см
Ni-200	15	16	$6 \cdot 10^{-5}$	15600
Ni-400	17	21	$2 \cdot 10^{-4}$	1120
Ni-800	15	18	$7 \cdot 10^{-4}$	11
Ni-M	16	—	$-1 \cdot 10^{-5}$	111
Ni-US	14	16	$3 \cdot 10^{-4}$	107
Ni-M+US	15	20	$13 \cdot 10^{-4}$	3

Досліджено питому електропровідність отриманих Ni-NPs (табл. 2).

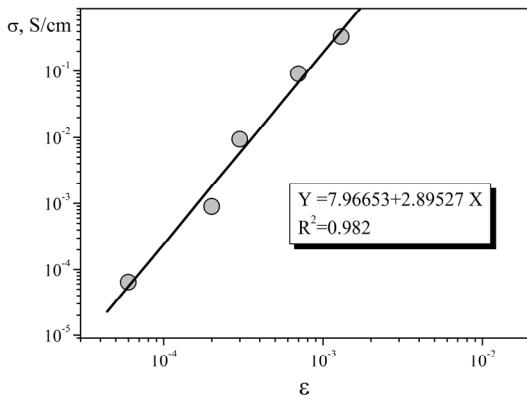


Рис. 3. Кореляційна залежність між значеннями напружень і питомою електропровідністю Ni-NPs.

Fig. 3. Correlation dependence between the values of stresses and the specific conductivity of Ni-NPs.

З'ясовано, що значення питомої електропровідності (σ) нанопорошків не залежать ні від розмірів частинок, ні від розмірів кристалітів Ni-NPs. Водночас неочікувано виявлено, що в логарифмічних координатах σ лінійно залежить від відносних значень механічних напружень Ni-NPs (рис. 3). Автори припускають, що така залежність може бути пов'язана зі зростанням невпорядкованості системи, що призводить до збільшення ймовірності формування вторинних суцільних лінійних агломератів (рис. 1, ε), які відіграватимуть роль переколяційних кластерів. Однак така гіпотеза потребує детальнішого експериментального підтвердження.

ВИСНОВКИ

З'ясовано, що середній діаметр і розмір кристалітів Ni-NPs, синтезованих за умов гетерогенної нуклеації, практично не залежить від швидкості перемішування реакційної суміші і накладання зовнішніх магнітного та ультразвукового полів. Продемонстровано, що відносні значення механічних напружень Ni-NPs зростають зі збільшенням швидкості перемішування та за умов проведення реакції в ультразвуковому полі. Виявлено, що значення питомої електропровідності нанопорошків лінійно (в логарифмічних координатах) залежать від відносних значень механічних напружень Ni-NPs.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ghodke N. P., Rayaprol S., Bhoraskar S. V., Mathe V. L. Catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution for hydrogen production using thermal plasma synthesized nickel nanoparticles. Int. J. Hydrogen Energy. 2020. Vol. 45(33). P. 16591–16605. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.143>.
2. Chairam S., Jarujamrus P., Amatatongchai M. Enhanced catalytic activity in hydrogen

- production from hydrolysis of sodium borohydride using starch hydrogel-CoNi bimetallic alloys. *J. Iran. Chem. Soc.* 2021. Vol. 18(3). P. 689–699. <https://doi.org/10.1007/s13738-020-02056-0>.
3. *Kytsya A., Berezovets V., Verbovytsky Y., Bazylyak L., Kordan V., Zavaliv I., Yartys V.* Bimetallic Ni-Co nanoparticles as an efficient catalyst of hydrogen generation via hydrolysis of NaBH₄. *J. Alloys Compd.* 2022. Vol. 908. Article ID 164484. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164484>.
4. *Yang P., Yang L., Gao Q., Luo Q., Zhao X., Mai X., Guo Z.* Anchoring carbon nanotubes and post-hydroxylation treatment enhanced Ni nanofiber catalysts towards efficient hydrous hydrazine decomposition for effective hydrogen generation. *Chem. Commun.* 2019. Vol. 55(61). P. 9011–9014. <https://doi.org/10.1039/C9CC04559G>.
5. *Qiu Y. P., Shi Q., Zhou L. L., Chen M. H., Chen C., Tang P. P., Wang P.* NiPt nanoparticles anchored onto hierarchical nanoporous N-doped carbon as an efficient catalyst for hydrogen generation from hydrazine monohydrate. *ACS Appl. Mater. Interf.* 2020. Vol. 12. P. 18617–18624. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c03096>.
6. *Bazylyak L., Pilyuk Ya., Halatyn I., Kytsya A., Zavaliv I.* Catalytic activity of nickel nanoparticles in the process of hydrogen generation by the decomposition of hydrazine // *Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci.* 2024. Vol. 75. P. 136–143. (in Ukrainian). <https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2024.75.136>.
7. *Ghosh S. K., Mandal M., Kundu S., Nath S., Pal T.* Bimetallic Pt–Ni nanoparticles can catalyze reduction of aromatic nitro compounds by sodium borohydride in aqueous solution. *Appl. Cat. A.* 2004. Vol. 268. P 61–66. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.03.017>.
8. *Bazylyak L., Lyutyy P., Vynar V., Shepida M., Kuntyi O., Kytsya A.* Synthesis of Ni(Co)/Pd Ternary Nanostructures and Their Catalytic Activity in p-Nitrophenol Reduction Processes. *Ind. J. Chem. Res.* 2024. Vol. 12(1). P. 9–15. <https://doi.org/10.30598/ijcr.2024.12-baz>.
9. *Mamunya Ye. P., Davydenko V. V., Pissis P., Lebedev E. V.* Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders // *Eur. Polym. J.* 2002. Vol. 38. P. 1887–1897. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(02\)00064-2](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(02)00064-2).
10. *Dravid S. V., Bhosale S. D., Datar S., Goyal R. K.* Nickel nanoparticle-filled high-performance polymeric nanocomposites for EMI shielding applications. *J. Electron. Mater.* 2020. Vol. 49. P. 1630–1637. <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07535-6>.
11. *Wanasinghe D., Aslani F.* A review on recent advancement of electromagnetic interference shielding novel metallic materials and processes. *Compos. B Eng.* 2019. Vol. 176. P. 107207. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107207>.
12. *Bhattacharjee Y., Bose S.* Core-shell nanomaterials for microwave absorption and electromagnetic interference shielding: a review. *ACS Applied Nano Mater.* 2021. Vol. 4. P. 949–972. <https://doi.org/10.1021/acsanm.1c00278>.
13. *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. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(02\)00135-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(02)00135-2).
14. *Kytsya A., Pobigun-Halaiska O., Bazylyak L., Zasadnyy T., Verbovytsky Y., Lutyy P.* Synthesis of nickel nanopowders in water/ethylene glycol solutions. The influence of precursor concentration and temperature on the particles' size. *Visnyk Lviv Univ., Ser. Chem.* 2019. Vol. 60(2). P. 421–427. (in Ukrainian). <https://doi.org/10.30970/vch.6002.421>.
15. *Kytsya A., Pobigun-Halaiska O., Bazylyak L., Berezovets V., Verbovytsky Y.* 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. Vol. 59(2). P. 460–466. (in Ukrainian). <https://doi.org/10.30970/vch.5902.460>.
16. *Akselrud L., Grin Y.* WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Cryst.* 2014. Vol. 47. P. 803–805. <https://doi.org/10.1107/S1600576714001058>.

17. Rudyk B. P., Nechyporuk B. D., Novoseletskyy N. Yu., Syaskyy V. A., Tataryn B. A. Determination of ZnO nanoparticles by Williamson-Hall method. J. Phys. Studies. 2015. Vol. 19(1/2). P. 1602(4 p.). (in Ukrainian). <https://doi.org/10.30970/jps.19.1602>.

SUMMARY

Liliya BAZYLYAK^{1,2}, Pavlo LYUTYY³, Yaroslav PILYUK¹, Ihor HALATYN¹, Andriy KYTSYA^{1,2}

INFLUENCE OF SYNTHESIS CONDITIONS ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF NICKEL NANOPARTICLES

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 National academy of Ukraine,
Naukova Str., 3a, 79060 Lviv, Ukraine
e-mail: bazylyak.liliya@gmail.com*

²*Physico-Mechanical Institute named after G. V. Karpenko
National Academy of Sciences of Ukraine
Naukova Str., 5, 79060 Lviv, Ukraine*

³*Lviv Polytechnic National University,
Bandery Str., 12, 79013 Lviv, Ukraine*

The influence of the stirring speed, the application of external magnetic and ultrasonic fields on the structure and properties of nickel nanoparticles (Ni-NPs) synthesized under heterogeneous nucleation conditions was investigated. Using electron microscopy and X-ray powder diffraction methods, it was confirmed that the average diameter of Ni-NPs and the size of nickel crystallites practically do not depend on the synthesis conditions. The results of studies using scanning electron microscopy showed that nickel nanopowders obtained at different stirring speeds, as well as with the application of external magnetic and ultrasonic fields, are practically monodisperse with a particle size from 150 to 200 nm. At the same time, with the simultaneous application of magnetic and ultrasonic fields, the size of Ni-NPs is in the range from 100 to 400 nm, and the formation of continuous agglomerates with a thickness of 300–500 nm and a length of 1–3 μ m is also observed. The obtained samples were studied using the X-ray powder diffraction method. There are no unidentified peaks in the diffractograms, which confirms the absence of nickel hydroxide residues. At the same time, some broadening of the diffraction peaks is observed, which can be due to both the small size of nickel crystallites and the presence of internal mechanical stresses caused by surface defects, packing, dislocations, etc. Therefore, the sizes of nickel crystallites and the relative values of the mechanical stresses of the samples were calculated using the Scherer and Williamson-Gall equations. Analysis of the Ni-NPs diffractograms showed that the values of the mechanical stresses caused by crystal packing defects increase with increasing stirring speed and under the conditions of the reaction in an ultrasonic field. The electrical conductivity of nickel nanopowders was studied and it was found that the values of the specific electrical conductivity in logarithmic coordinates linearly depend on the relative values of the mechanical stresses of Ni-NPs. It was found that the values of the specific electrical conductivity of nanopowders do not depend on either the particle size or the size of the Ni-NPs crystallites. At the same time, it was unexpectedly found that in logarithmic coordinates linearly depends on the relative values of the mechanical stresses of Ni-NPs.

Keyword: nickel nanoparticles, magnetic field, ultrasound, Williams-Hall equation.

Стаття надійшла: 15.05.2025.
Після доопрацювання: 30.07.2025.
Прийнята до друку: 26.09.2025.