

# ПОЛУЧЕНИЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ МЕДЬ-НИКЕЛЬ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ КАПРИЛАТОВ В БЕНЗИЛОВОМ СПИРТЕ

© 2024 г. А. И. Титков<sup>1</sup>, Е. Ю. Герасимов<sup>2</sup>, А. М. Воробьев<sup>1</sup>, И. А. Мальбахова<sup>1</sup>,  
Т. А. Борисенко<sup>1</sup>, О. А. Логутенко<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук,  
Новосибирск, 630128 Россия

<sup>2</sup> Институт катализа имени Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук,  
Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: ologutenko@solid.nsc.ru

Поступило в редакцию 7 февраля 2024 г.

После доработки 30 мая 2024 г.

Принято к печати 19 июня 2024 г.

На основе процесса совместного восстановления каприлатов меди и никеля в бензиловом спирте при 185°C разработан простой метод синтеза биметаллических наночастиц меди и никеля, которые могут представлять интерес для создания новых композиций электропроводящих чернил и паст для 2D- и 3D-печати. Полученные наночастицы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией. Полученные частицы представляют собой одно- или двухфазные биметаллические твердые растворы различного состава. Исследовано влияние фазового состава биметаллических порошков на их устойчивость к окислению. Показано, что увеличение содержания никеля в составе приводит к уменьшению степени окисления наночастиц. Предложенный способ является одностадийным, не требует использования дополнительных стабилизаторов и восстановителей, синтез проводится в одном реакторе и легко масштабируется. Метод также можно использовать для получения других би- и полиметаллических наночастиц.

**Ключевые слова:** никель, медь, биметаллические наночастицы, карбоксилаты, бензиловый спирт, восстановление

**DOI:** 10.31857/S0044460X24030151, **EDN:** FXYSFQ

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время значительно возрос интерес к печатной электронике как в исследовательских целях, так и для коммерциализации ввиду возможности крупномасштабного изготовления недорогих электронных устройств на различных подложках [1]. Методы печати позволяют значительно сократить количество базовых процессов, характерных для традиционных методов производства (например, вакуумная литография и фотолитография) и, таким

образом, обеспечить простое и недорогое массовое производство электронных устройств [2]. Аддитивная струйная печать является перспективной технологией производства электронных устройств, таких как RFID-метки, элементы электрических схем, сенсоры и т. д. [3]. Основным компонентом технологии печати являются электропроводящие чернила, которые содержат проводящий материал в жидком носителе (водном или органическом) и различные добавки (стабилизаторы, связующие и т. д.). Чаще всего в качестве проводящего материала

для электропроводящих композиций применяют металлические наночастицы [1]. Серебро обладает самой высокой электропроводностью по сравнению с другими металлами, однако его очень высокая стоимость ограничивает широкое промышленное применение серебра в качестве наполнителя токопроводящих композиций [4]. Лучшей альтернативой серебру в токопроводящих композициях является медь, так как она намного дешевле серебра и при этом обладает высоким значением проводимости (всего на 6% меньше, чем у Ag) [5]. Однако наночастицы меди довольно легко окисляются в процессе синтеза и последующего хранения уже при комнатной температуре, в результате чего снижается их электропроводность и увеличивается температура спекания. В ряде статей показано [6–8], что использование биметаллических частиц, в частности сплавов меди с никелем в качестве токопроводящих композиций является одним из перспективных способов повышения их устойчивости к окислению. Такие материалы вызывают большой интерес, поскольку сочетают в себе высокую проводимость меди и коррозионную стойкость никеля, а также обладают как магнитными, так и электропроводящими свойствами. Биметаллические частицы на основе Cu и Ni широко используют в катализе [9, 10], а также в качестве материала для проведения гипертермической электромагнитной терапии [11, 12].

К биметаллическим наночастицам относят наногетерогенные двухфазные системы, двухслойные частицы типа ядро–оболочка, а также гомогенные сплавы, состоящие из одной фазы [13]. Необходимыми условиями образования биметаллических сплавов являются близость атомных радиусов и электрохимических свойств исходных компонентов, а также одинаковый тип их кристаллической решетки. При несоблюдении этих условий могут образоваться механические смеси или твердые растворы с ограниченной растворимостью. Однако в случае меди и никеля разница в их атомных радиусах не превышает 4%, оба металла в процессе кристаллизации образуют гранецентрированную кубическую решетку (ГЦК), поэтому Cu-Ni сплавы в виде твердого раствора могут образовываться в широком диапазоне концентраций компонентов. В настоящее время разработаны различные методы получения медно-никелевых сплавов, в том числе

золь-гель синтез с последующим восстановлением золя [14], синтез в обратных мицеллах [15, 16], химическое восстановление металлов из растворов их солей [17], которые позволяют получать биметаллические частицы размером от 20 нм до 1–2 мкм. Одним из наиболее распространенных методов синтеза металлических наночастиц является полиольный метод, заключающийся в восстановлении органических или неорганических солей металлов в среде полиола при повышенной температуре [18]. В этом методе в качестве восстановительной среды обычно используют алифатические полиолы (глицерин, этиленгликоль, три- и тетраэтиленгликоли), которые могут вести себя также и как стабилизаторы, ограничивающие рост частиц и препятствующие их агломерации. Полиольный метод позволяет с высокой точностью контролировать размер, форму и состав наночастиц [6, 18–20]. Стоит отметить, что наряду с полиолами, малотоксичный бензиловый спирт (одноатомный ароматический спирт) можно использовать как в качестве реакционной среды, так и, благодаря своему достаточно высокому восстановительному потенциалу, в качестве восстановителя [21]. В ряде работ восстановлением различных карбоксилатов серебра, меди и никеля бензиловым спиртом получены металлические порошки микронного и субмикронного размера. Кроме того, показано, что соли карбоновых кислот являются эффективными стабилизаторами наночастиц [22–25]. Однако, насколько нам известно, возможности применения этого подхода для одностадийного синтеза чистых монодисперсных нано- и микропорошков сплавов изучены недостаточно.

Цель настоящей работы состояла в разработке простого метода синтеза биметаллических наночастиц меди и никеля, которые могут представлять интерес для создания новых композиций электропроводящих чернил и паст для 2D- и 3D-печати. Изучены продукты восстановления смеси каприлатов меди и никеля в бензиловом спирте, определен фазовый состав и структурные особенности высокодисперсных биметаллических Cu-Ni порошков. Простота разработанного метода состоит в том, что он является одностадийным, а для получения биметаллических наносплавов не надо использовать дополнительные стабилизаторы и восстановители.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом рентгенофазового анализа исследован процесс восстановления каприлатов меди, никеля и их смеси в бензиловом спирте. Как видно из рис. 1 (кривые 1 и 2), на рентгенограммах продуктов, полученных восстановлением отдельно каприлата меди и никеля, присутствуют рефлексы при  $2\theta = 43.3, 50.4$  и  $74.2^\circ$  и  $2\theta = 44.5, 51.98$  и  $76.4^\circ$ , соответствующие кристаллическим плоскостям (111), (200) и (220) гранцентрированной кубической структуры металлической меди (JCPDS, файл 04-0836) и металлического никеля (JCPDS, файл 04-0850) соответственно. Необходимо отметить, что присутствие малоинтенсивного рефлекса при  $2\theta = 36.27^\circ$  на дифрактограмме продукта восстановления каприлата меди свидетельствует о том, что в образце в небольшом количестве присутствует фаза кубической структуры  $\text{Cu}_2\text{O}$  (111) (PDF 05-0667), которая указывает на частичное окисление свеже синтезированного порошка меди при хранении, о чем сообщалось в других работах [26].

Методом РФА исследовано влияние концентрации никеля на состав биметаллических порошков, полученных совместным восстановлением каприлатов меди и никеля бензиловым спиртом (рис. 2). При исследовании фазового состава продуктов, полученных совместным восстановлением солей меди и никеля, было обнаружено, что при увеличении содержания никеля форма профилей дифракционных рефлексов

становится асимметричной, что свидетельствует о формировании нескольких фаз в каждом исследуемом образце, т. е. на их неоднородность (рис. 2). Особенно это заметно для дифракционных пиков в области больших углов, например, для рефлекса (220) в области углов  $2\theta = 73-77^\circ$  (рис. 2, вставка). Как будет показано ниже, эти фазы представляют собой твердые растворы разного состава. Наблюдается также уширение всех профилей, что наряду с их асимметрией является результатом перекрытия рефлексов от разных по составу твердых растворов с близкими значениями параметров кристаллической решетки.

Для анализа данных дифрактограмм проводили уточнение параметров элементарных ячеек соответствующих фаз с применением деконволюции (разделения) близко расположенных пиков методом наименьших квадратов с помощью программы Поликристалл [27]. Пики на дифрактограмме описывали одной или двумя компонентами и для каждой компоненты определяли параметр решетки (табл. 1). Рефлексы образцов с массовым соотношением Cu–Ni, равным 3:1 и 2:1, удовлетворительно описывались одной компонентой, т. к. они практически симметричны. По уточненным параметрам кристаллической решетки  $a$  образцов Cu–Ni состава 3:1 и 2:1 рассчитаны составы твердых растворов, которые можно представить как  $\text{Cu}_{85}\text{Ni}_{15}$  и  $\text{Cu}_{90}\text{Ni}_{10}$  соответственно.

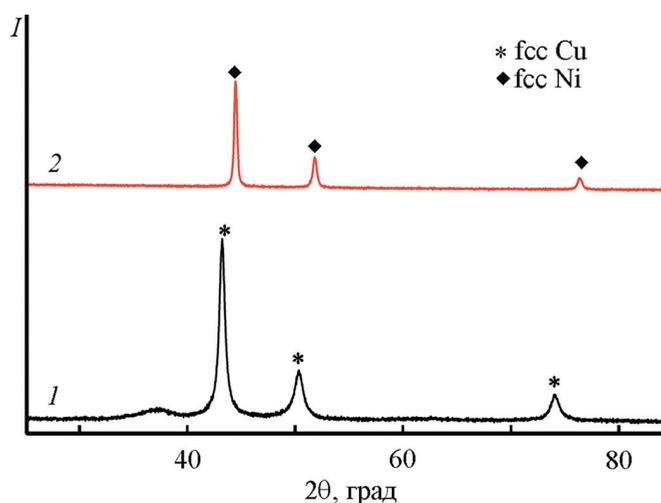


Рис. 1. Рентгенограммы наночастиц меди (1) и никеля (2), полученных в результате восстановления их каприлатов бензиловым спиртом при температуре  $180^\circ\text{C}$ .

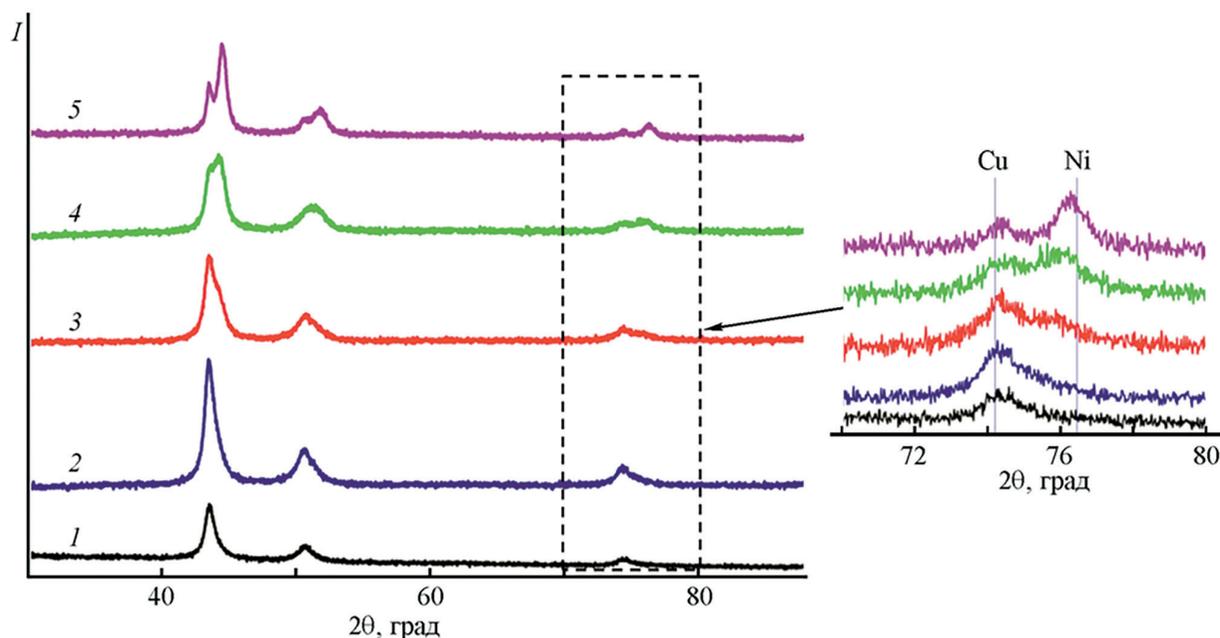


Рис. 2. Рентгенограммы продуктов совместного восстановления каприлатов меди и никеля бензиловым спиртом при различном массовом соотношении металлов Cu:Ni = 3:1 (1), 2:1 (2), 1:1 (3), 1:2 (4) и 1:3 (5) при 180°C.

На дифрактограмме образца, полученного при массовом соотношении Cu:Ni = 1:1 (рис. 2, 3), в области углов  $2\theta$  от  $30^\circ$  до  $100^\circ$  также наблюдаются рефлексы, характерные для гранецентрированной кубической решетки. При этом можно отметить выраженную асимметрию дифракционных пиков, что указывает на наличие в образце нескольких фаз, и проведенный анализ показал, что они удовлетворительно описываются двумя компонентами. Полученные результаты анализа дифракционных пиков показали, что образец Cu:Ni = 1:1 является

двухфазным и состоит из двух сплавов. Определение параметров элементарной ячейки обеих фаз показало, что одна из них практически совпадает по параметрам с чистой медью ( $a_{\text{Cu}} = 3.6150 \text{ \AA}$ ), а другая имеет параметры решетки, близкие к чистому никелю ( $a_{\text{Ni}} = 3.5224 \text{ \AA}$ ). Так, для первого твердого раствора параметр элементарной ячейки составил  $3.6104 (8) \text{ \AA}$ , а для второго –  $3.5238 (23) \text{ \AA}$ . Положение рефлексов первой фазы на дифрактограмме практически не меняется, тогда как рефлексы второй фазы смещаются в область больших углов

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек в зависимости от химического состава, рассчитанных по правилу Вегарда [28].

Исходное массовое соотношение Cu:Ni	Компонента 1		Компонента 2	
	$a, \text{ \AA}$	состав	$a, \text{ \AA}$	состав
3:1	3.6013	$\text{Cu}_{85}\text{Ni}_{15}$	–	–
2:1	3.6082	$\text{Cu}_{90}\text{Ni}_{10}$	–	–
1:1	3.6104	$\text{Cu}_{95}\text{Ni}_{05}$	3.5238	$\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{80}$
1:2	3.6115	$\text{Cu}_{96}\text{Ni}_{04}$	3.5397	$\text{Cu}_{18}\text{Ni}_{88}$
1:3	3.6062	$\text{Cu}_{91}\text{Ni}_{09}$	3.5308	$\text{Cu}_{08}\text{Ni}_{92}$

по отношению к рефлексам чистой меди (рис. 2, вставка) из-за уменьшения параметра ее решетки, что говорит об образовании твердого раствора Cu–Ni. Оценка катионных составов данных растворов с использованием правила Вегарда [28] позволяет предположить, что в первом, обогащенном медью растворе, содержится порядка 5% Ni ( $\text{Cu}_{95}\text{Ni}_5$ ), а во втором, Ni-обогащенном, содержится 20% катионов меди ( $\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{80}$ ).

При увеличении содержания Ni (рис. 2, 4, 5), наблюдаемая асимметрия пиков исчезает, но при этом они раздваиваются. Особенно это проявляется для образца с высоким заданным содержанием никеля, Ni:Cu = 3:1 (рис. 2, 5). Раздвоение дифракционных пиков может свидетельствовать об образовании двух твердых растворов, один из которых обогащен медью, а второй – никелем. Похожие изменения формы рентгеновских линий для подобных систем наблюдали в работе [20]. Установленные в ходе анализа дифрактограммы значения параметров элементарной ячейки обеих фаз образца Ni:Cu = 2:1 показали, что одна из них близка по параметрам к чистой меди (3.6115 Å), а другая имеет параметры решетки, близкие к чистому никелю (3.5397 Å), что говорит об образовании двух сплавов, один из которых обогащен медью, а другой – никелем. Рассчитанные значения параметров решетки соответствуют в первом случае составу  $\text{Cu}_{96}\text{Ni}_4$ , а во втором –  $\text{Cu}_{12}\text{Ni}_{88}$ . При массовом соотношении Ni:Cu = 3:1 также образуются две фазы, одна из которых богата медью, а другая никелем. Рассчитанные значения параметров ячейки имеют значения 3.6062 и 3.5308 Å соответственно. Согласно закону Вегарда, полученные значения их параметров ячейки должно отвечать составам  $\text{Cu}_{91}\text{Ni}_9$  и  $\text{Cu}_8\text{Ni}_{92}$ .

Методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии была исследована морфология полученных частиц. Показано (рис. 3а), что частицы меди обладают сферической формой, узким распределением по размеру, а их размер равен  $27.1 \pm 5.8$  нм. Частицы, полученные при восстановлении каприлата никеля в бензиловом спирте, представляют собой крупные агрегаты размером  $297.3 \pm 42.3$  нм (рис. 3б), а вычисленные значения блоков когерентного рассеяния меди и никеля равны  $14.4 \pm 0.2$  и  $25.1 \pm 1.2$  нм соответственно. Таким образом, частицы меди и никеля, полученные в данных условиях, являются поликристаллическими, с соответствующими разме-

рами кристаллитов. Форма биметаллических частиц медь-никель, как и наночастиц элементарной меди, является сферической, они тоже монодисперсны, а их размер составляет  $25.0 \pm 3.8$  нм (рис. 3в). Стоит отметить, что при массовом соотношении Cu:Ni 1:2 (рис. 3г), кроме сферических, образуются частицы треугольной и шестиугольной формы, а их средний размер равен  $29.1 \pm 3.7$  нм.

Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии исследована устойчивость полученных биметаллических частиц к окислению (табл. 2). Из таблицы видно, что с увеличением массового содержания никеля содержание кислорода в наносплавах уменьшается, что свидетельствует о том, что устойчивость полученных биметаллических частиц к окислению растет. При этом стоит отметить, что метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии при определении содержания кислорода не является точным, однако позволяет дать оценку степени окисления образцов.

Для установления структуры образующихся биметаллических наночастиц методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) был исследован образец Cu:Ni = 1:1, в котором по данным РФА наблюдалось образование ассиметричного пика на дифрактограмме. По данным ПЭМВР (рис. 4а) образец состоит из округлых частиц с размерами 20–40 нм, как это и было описано ранее. Исследование кристаллической структуры образца (рис. 4б) свидетельствует о наличии оксидной пленки толщиной 1–3 нм на поверхности частиц, состоящей из разориентированных кристаллитов NiO, показанной на снимке в виде зеленых маркерных линий, что согласуется с данными, полученными методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Частицы сплавов состоят из кристаллитов размером порядка 10 нм, большая часть которых когерентно связана друг с другом. Кроме того, на изображениях ПЭМВР наблюдаются полосы Муара, образующиеся в результате пересечения кристаллических решеток с близкими межплоскостными расстояниями (показаны красной стрелкой). Измерения межплоскостных расстояний показали их соответствие ГЦК структуре, характерной для Ni или Cu, однако точность измерения межплоскостных расстояний не достаточна для определения состава твердых растворов, поскольку  $d_{111}$  для Ni и Cu очень близки и равны 2.03 и 2.08 Å соответственно.

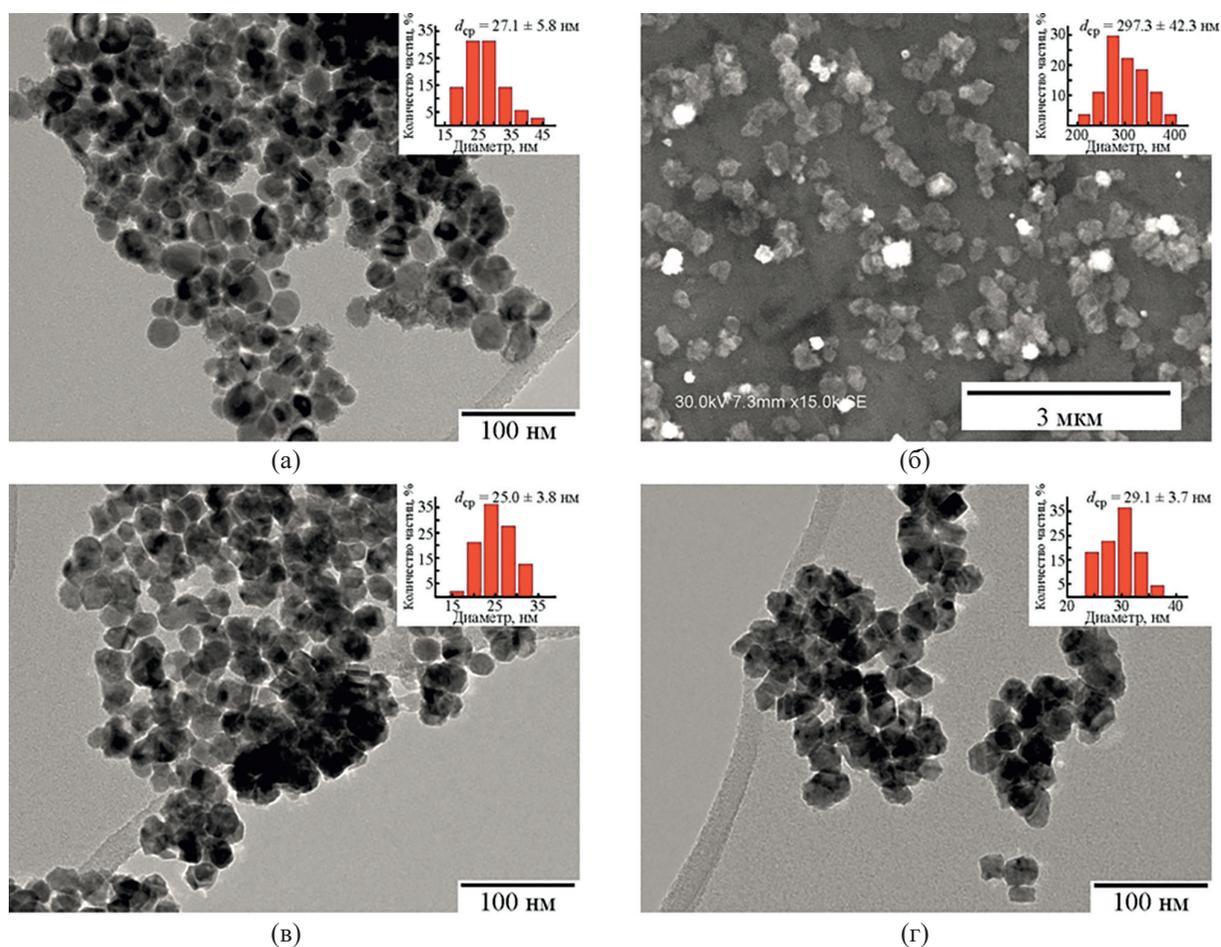


Рис. 3. Микроснимки порошков, полученных в результате восстановления каприлатов меди (а), никеля (б) и их смеси Cu:Ni = 1:1 (в) и 1:2 (г) бензиловым спиртом при 180°C.

Для более детального изучения строения частиц в образце Cu:Ni = 1:1 проведено картирование химических элементов методом ЭДС. Результаты картирования (рис. 5а) показывают, что сигналы

Таблица 2. Исходные массовые соотношения меди и никеля и фазовый состав конечных продуктов, полученный по данным EDX.

Исходное массовое соотношение, мас%	Массовое соотношение по данным EDX, мас%
50 Cu + 50 Ni	50 Cu + 43 Ni + 4 O
33 Cu + 67 Ni	33 Cu + 56 Ni + 4 O
67 Cu + 33 Ni	65 Cu + 25 Ni + 5 O
75 Cu + 25 Ni	71 Cu + 20 Ni + 6 O
25 Cu + 75 Ni	25 Cu + 67 Ni + 3 O

от Ni и Cu расположены достаточно равномерно по частице, нет видимых зон значительно отличающихся по составу, при этом по краям частицы сигнал от Ni выше. Анализ профиля интенсивности сигналов от Ni и Cu вдоль частицы показывает (рис. 5б), что в ней присутствуют две различные области. Так, в центре наблюдается обогащение медью и низкий сигнал никеля, а по краям частицы сигнал от меди резко снижается, а никеля растет. Данный эффект можно объяснить формированием структуры ядро-оболочка, в которой ядро обогащено медью, а края частицы – никелем, что согласуется с данными РФА, которые также свидетельствуют о формировании как минимум двух твердых растворов. Стоит отметить, что сигнал как от Ni (рис. 5в), так и от Cu (рис. 5г) наблюдается по всей ширине частицы и говорит о

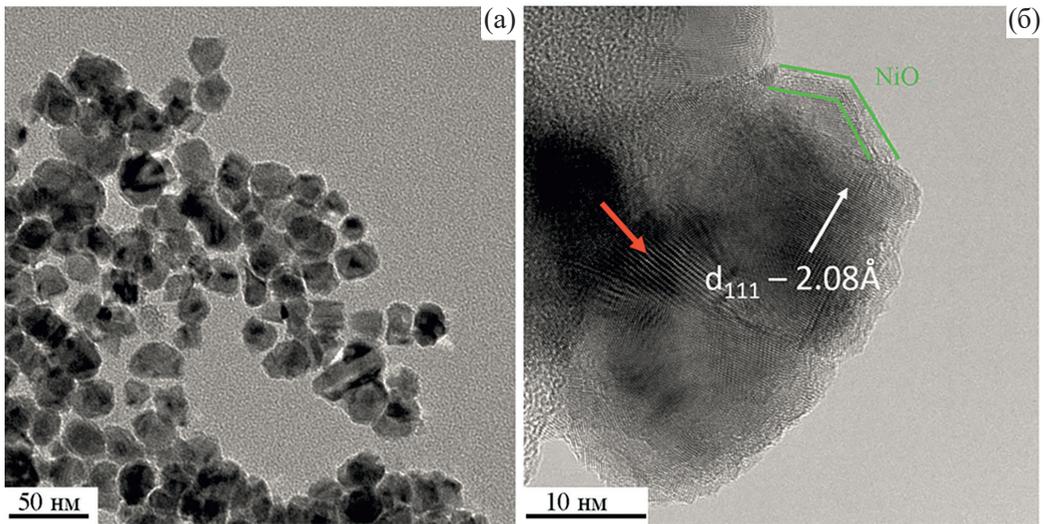


Рис. 4. Изображения ПЭМВР морфологии (а) и кристаллической структуры (б) образца Cu:Ni = 1:1.

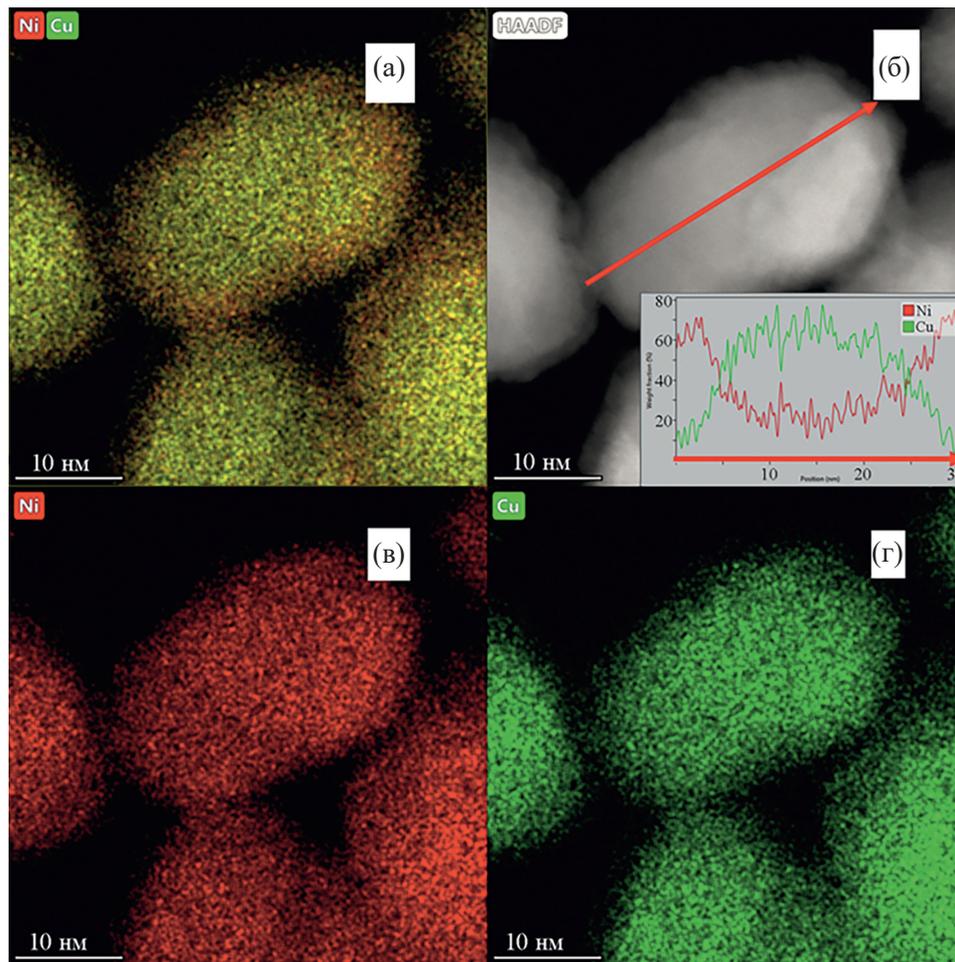


Рис. 5. Данные ЭДС картирования частиц в образцах Cu:Ni = 1:1 (а), Ni (в) и Cu (г); (б) – распределение частиц Cu и Ni вдоль линии сечения одиночной частицы.

формировании непрерывного ряда, в пределе двух разных по составу твердых растворов, что соответствует данным РФА.

### ВЫВОДЫ

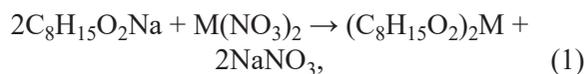
Таким образом, в результате совместного восстановления каприлатов меди и никеля в бензиловом спирте при 180°C получены высокодисперсные биметаллические порошки Cu-Ni с различным соотношением металлов, которые состоят из монодисперсных частиц почти сферической формы размером от 20 до 40 нм. Показано, что практически однофазные, биметаллические наносплавы, обогащенные медью, образуются при содержании никеля в системе 25 и 33 мас%. При более высоком содержании никеля образцы представляют собой смесь твердых растворов, один из которых обогащен медью, а другой – никелем. При этом структура полученных частиц представляет собой медное ядро с небольшой долей никеля и оболочку, которая представляет собой сплав Cu-Ni, обогащенный никелем. По мере увеличения концентрации никеля оболочка, состоящая из обогащенного никелем сплава Cu-Ni, растет. Показано, что присутствие в сплавах обогащенной никелем оболочки повышает устойчивость меди к окислению. Полученные результаты свидетельствуют, что восстановление различных солей металлов бензиловым спиртом является эффективным способом получения не только монодисперсных, монометаллических порошков, но и би- и в перспективе полифазных наносплавов на их основе.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O квалификации ЧДА (99%, Acros Organics, Китай), Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O квалификации ЧДА (99%, Acros Organics, Китай), октановую кислоту квалификации Ч (>98.5%, Вектон, Россия), гидроксид натрия квалификации ОСЧ (50% водный раствор, Компонент-Реактив, Россия), бензиловый спирт квалификации ЧДА (99.5%, PanReac AppliChem, Испания), изопропиловый спирт квалификации ХЧ (Вектон, Россия). Все химические реагенты использовали без дополнительной очистки.

**Получение каприлатов меди и никеля.** Синтез карбоксилатов меди и никеля проводили путем обменной реакции между натриевой солью каприловой

кислоты и водным раствором соответствующего нитрата:



Необходимое количество 6 М. каприловой кислоты, разбавленной дистиллированной водой, нейтрализовали 16 М. раствором гидроксида натрия до pH = 7. В отдельном стакане растворяли стехиометрические количества нитрата меди или никеля, растворы сливали, образующийся в ходе ионного обмена осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и спиртом, а затем сушили при комнатной температуре.

**Получение наночастиц меди и никеля.** Синтез наночастиц элементарных меди и никеля осуществляли путем восстановления каприлатов соответствующих металлов в бензиловом спирте. Навески бензилового спирта и каприлатов смешивали в массовом соотношении 100:1 и растворяли при перемешивании при 100°C. Затем полученный раствор нагревали на масляной бане при перемешивании до 200°C. При 185°C в раствор добавляли 16 М. раствор гидроксида натрия при мольном отношении каприлата меди (никеля) к NaOH, равном 1:1. После образования наночастиц меди и никеля раствор выдерживали в течение 10 мин, а затем охлаждали до комнатной температуры. Полученные наночастицы металлов промывали три раза изопропиловым спиртом и сушили на воздухе.

**Получение биметаллических наночастиц медь-никель.** Синтез биметаллических наночастиц осуществляли совместным восстановлением каприлатов меди и никеля в бензиловом спирте. Навески бензилового спирта и каприлатов меди и никеля в суммарном массовом соотношении 100:1 смешивали и растворяли при температуре 100°C. Полученный раствор нагревали до 200°C на масляной бане при интенсивном перемешивании. При 185°C в раствор добавляли 16 М. раствор гидроксида натрия при мольном соотношении каприлатов меди и никеля к гидроксиду натрия 1:1. По окончании синтеза смесь выдерживали в течение 10 мин, затем охлаждали. Полученные частицы отделяли от раствора на центрифуге, три раза промывали изопропиловым спиртом и сушили на воздухе.

**Физические методы исследования.** Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов восстановления проводили на порошковом дифрактометре D8 Advance (CuK $\alpha$ -излучение, одномерный детектор Lynx–Eye с никелевым фильтром, шаг 0.02°, время накопления в точке 35.4 с). Параметры кристаллической решетки рассчитывали с помощью программного обеспечения Поликристалл (ИК СО РАН, Россия) [27] по методу наименьших квадратов. Размеры блоков когерентного рассеяния (ОКР) оценивали по формуле Шеррера (2):

$$D = K\lambda/\beta\cos\theta, \quad (2)$$

где  $D$  – размер ОКР,  $\theta$  – брэгговский угол,  $\beta$  – ширина пика на половине высоты,  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения и  $K$  – безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера).

Исследование образцов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеновского микроанализа (EDS/ЭДС) проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа Hitachi 3400 N (Hitachi Ltd., Япония). Размер и форму частиц в образцах изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе JEM-2010 (JEOL, Япония, ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешение 0.14 нм). Картирование распределения химических элементов и просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения (ПЭМВР) проводили на просвечивающем электронном микроскопе ThemisZ (FEI, Голландия, ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешение 0.07 нм), оборудованном энергодисперсионным детектором SuperX (FEI, Голландия).

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Титков Александр Игоревич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0835-9985>

Герасимов Евгений Юрьевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3230-3335>

Мальбахова Инна Александровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4193-3571>

Воробьев Александр Михайлович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4896-3821>

Борисенко Татьяна Андреевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0341-8755>

Логутенко Ольга Алексеевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1523-5446>

#### ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии твердого тела и механохимии СО РАН (проект № 122032900069-8).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wu W.* // *Nanoscale*. 2017. Vol. 9. P. 7342. doi 10.1039/C7NR01604B
2. *Huang Q., Zhu Y.* // *Adv. Mater. Technol.* 2019. Vol. 4. N 5. P. 1. doi 10.1002/admt.201970029
3. *Nanotechnology for food packaging. Materials, processing technologies, and safety issues / Eds M. Cerqueira, J. Lagaron, L. Castro, A. Vicente.* Amsterdam: Elsevier, 2018. 332 p.
4. *Rao V.K., Abhinav K.V., Karthik P.S., Singh S.P.* // *RSC Adv*. 2015. Vol. 5. P. 77760. doi 10.1039/c5ra12013f
5. *Magdassi S., Grouchko M., Kamyshny A.* // *Materials*. 2010. Vol. 3. N 9. P. 4626. doi 10.3390/ma3094626
6. *Songping W.* // *Microelectronics J.* 2007. Vol. 38. N 1. P. 41. doi 10.1016/j.mejo.2006.09.013
7. *Songping W., Li J., Jing N., Zhenou Z., Song L.* // *Intermetallics*. 2007. Vol. 15. N 10. P. 1316. doi 10.1016/j.intermet.2007.04.001
8. *Sharma M.K., Qi D., Buchner R.D., Scharmach W.J., Papavassiliou V., Swihart M.T.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2014. Vol. 6. N 16. P. 13542. doi 10.1021/am5026853
9. *Seemala B., Cai C.M., Kumar R., Wyman C.E., Christopher Ph.* // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2018. Vol. 6. N 2. P. 2152. doi 10.1021/acssuschemeng.7b03572
10. *Pastor-Pérez L., Gu S., Sepúlveda-Escribano A., Rein T.R.* // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2019. Vol. 44. N 8. P. 4011. doi 10.1016/j.ijhydene.2018.12.127
11. *Meneses-Brassea B.P., Borrego E.A., Blazer D.S., Sanad M.F., Pourmiri S., Gutierrez D.A., Varela-Ramirez A., Hadjipanayis G.C., El-Gendy A.A.* // *Nanomaterials*. 2020. Vol. 10. N 10. P. 1988. doi 10.3390/nano10101988
12. *Ban I., Stergar J., Drogenik M., Ferk G., Makovec D.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2011. Vol. 323. N 17. P. 2254. doi 10.1016/j.jmmm.2011.04.004
13. *Toshima, N., Yonezawa, T.* // *New J. Chem.* 1998. Vol. 22. N 11. P. 1179. <https://doi.org/10.1039/A805753B>

14. Ferk G., Stergar J., Makovec D., Hamler A., Jaglicic Z., Drofенik M., Ban I. // *J. Alloys Compd.* 2015. Vol. 648. N 5. P. 53. doi 10.1016/j.jallcom.2015.06.067
15. Stergar J., Ferk G., Ban I., Drofенik M., Hamler A., Jagodic M., Makovec D. // *J. Alloys Compd.* 2013. Vol. 576. P. 220. doi 10.1016/j.jallcom.2013.04.130
16. Wen M., Liu Q.Y., Wang Y.F., Zhu Y.Z., Wu Q.S. // *Colloids Surf. (A)*. 2008. Vol. 318. P. 238. doi 10.1016/j.colsurfa.2007.12.041
17. Пугачев В.М., Захаров Ю.А., Васильева О.В., Карпушкина Ю.В., Додонов В.Г. // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2015. Т. 23. С. 169. doi 10.15372/KhUR20150211
18. Fiévet F., Ammar-Merah S., Brayner R., Chau F., Giraud M., Mammeri F., Peron J., Piquemal J.-Y., Sicard L., Viau G. // *Chem. Soc. Rev.* 2018. Vol. 47. P. 5187. doi 10.1039/C7CS00777A
19. Parimaladevi R., Parvathi V.P., Lakshmi S.S., Umadev M. // *Mater. Lett.* 2018. Vol. 211. P. 82. doi 10.1016/j.matlet.2017.09.097
20. Bonet F., Grugeon S., Dupont L., Herrera Urbina R., Guery C., Tarascon J.M. // *J. Solid State Chem.* 2003. Vol. 172. P. 111. doi 10.1016/S0022-4596(02)00163-9
21. Niederberger M., Bartl M.H., Stucky G.D. // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. Vol. 124, N 46. P. 13642–13643. <https://doi.org/10.1021/ja027115i>
22. Ляхов Н.З., Юхин Ю.М., Тухтаев Р.К., Мищенко К.В., Титков А.И., Логутенко О.А. // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2014. Т. 22. № 4. С. 409.
23. Юхин Ю.М., Титков А.И., Логутенко О.А., Мищенко К.В., Ляхов Н.З. // *ЖОХ*. 2017. Т. 87. № 12. С. 2057; Yukhin Yu.M., Titkov A.I., Logutenko O.A., Mishchenko K.V., Lyakhov N.Z. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. Vol. 87. N 12. P. 2870. doi 10.1134/S1070363217120180
24. Юхин Ю.М., Логутенко О.А., Титков А.И., Ляхов Н.З. // *Хим. технол.* 2016. Т. 17. № 7. С. 314; Yukhin Yu.M., Logutenko O.A., Titkov A.I., Lyakhov N.Z. // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2017. Vol. 51. N 5. P. 809. doi 10.1134/S0040579517050232
25. Титков А.И., Логутенко О.А., Булина Н.В., Юхин Ю.М., Ляхов Н.З. // *Хим. технол.* 2016. Т. 17. № 5. С. 202; Titkov A.I., Logutenko O.A., Bulina N.V., Yukhin Yu.M., Lyakhov N.Z. // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2017. Vol. 51. N 4. P. 557. doi 10.1134/S004057951704014
26. Titkov A.I., Logutenko O.A., Vorobyov A.M., Gerasimov E.Yu., Shundrina I.K., Bulina N.V., Lyakhov N.Z. // *Colloids Surf. (A)*. 2019. Vol. 577. P. 500. doi 10.1016/j.colsurfa.2019.06.008
27. Tsybulya S.V., Cherepanova S.V., Soloviyova L.P. // *J. Struct. Chem.* 1996. Vol. 37, N 2. 332. <https://doi.org/10.1007/bf02591064>
28. Пирсон У.Б. *Кристаллохимия и физика металлов и сплавов*. М.: Мир, 1977. Т. 1. 419 с.

# Synthesis of Copper-Nickel Bimetallic Nanoparticles by Caprylate Reduction in Benzyl Alcohol

A. I. Titkov<sup>a</sup>, E. Yu. Gerasimov<sup>b</sup>, A. M. Vorobyov<sup>a</sup>, I. A. Malbakhova<sup>a</sup>,  
T. A. Borisenko<sup>a</sup>, and O. A. Logutenko<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> *Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630128 Russia*

<sup>b</sup> *G. K. Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia*

\**e-mail: ologutenko@solid.nsc.ru*

Received February 7, 2024; revised May 30, 2024; accepted June 19, 2024

Based on the process of joint reduction of copper and nickel caprylates in benzyl alcohol at 185°C, a simple method for the synthesis of bimetallic copper and nickel nanoparticles was developed. The prepared bimetallic nanoparticles may be of interest for creating new compositions of electrically conductive inks and pastes for 2D and 3D printing. The resulting nanoparticles were characterized by X-ray phase analysis, scanning and transmission electron microscopy in combination with energy-dispersive X-ray spectroscopy. The prepared copper and nickel nanoparticles are single- or two-phase bimetallic solid solutions of various compositions. The effect of the phase composition of bimetallic powders on their resistance to oxidation was studied. It was shown that an increase in the nickel content in the composition leads to a decrease in the degree of nanoparticles oxidation. The proposed method is one-step, does not require the use of additional stabilizers and reducing agents, the synthesis is carried out in one-pot and is easily scalable. The method can also be used to obtain other bi- and polymetallic nanoparticles.

**Keywords:** nickel, copper, bimetallic nanoparticles, carboxylates, benzyl alcohol, reduction