

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

выпуск 12

ТВЕРЬ 2020

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2020. – Вып. 12. – 908 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2020

© Тверской государственный университет, 2020

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ Cu - Ni: ЭКСПЕРИМЕНТ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

В.И. Романовский^{1,2}, А.Ю. Колосов³, А.А. Хорт^{2,4}, В.С. Мясниченко³,
К.Б. Подболотов^{2,5}, К.Г. Савина³, Д.Н. Соколов³, Е.В. Романовская⁶, Н.Ю. Сдобняков³

¹ГНУ «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук
Беларуси»

220072, Беларусь, Минск, ул. Сурганова, 9/1
v.romanovski@yandex.ru

²ФГАОУ ВО «Центр функциональной нанокерамики, Национальный научно-
исследовательский институт «МИСиС»

119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4

³ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

170100, Россия, Тверь, Садовый пер., 35.

nsdobnyakov@mail.ru

⁴KTH Royal Institute of Technology

SE-100 44, Sweden, Stockholm, Drottning Kristinas, 51

⁵ГНУ «Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси»

220141, Беларусь, Минск, ул. Купревича, 10.

⁶УО «Белорусский государственный технологический университет»

220006, Беларусь, Минск, Свердлова, 13а.

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.293

Аннотация: Сочетание эксперимента и компьютерного моделирования позволили исследовать особенности процесса синтеза наночастиц Cu – Ni. Наночастицы синтезированы методом экзотермического горения в растворах. Рентгено-фазовый анализ полученных материалов показал, что все образцы представляют собой чистые биметаллические нанопорошки с искаженной кубической кристаллической структурой каждого металла. Методом Монте-Карло в температурном диапазоне от 300 до 600 К установлены закономерности формирования манжеты для двух случаев начального расположения наночастиц меди и никеля: непосредственное соприкосновение и относительное смещение на величину 0,2 нм. Показана возможность тесной интеграции кристаллических структур в результате взаимодействия наночастиц Cu и Ni.

Ключевые слова: Cu – Ni, коалесценция, компьютерное моделирование, потенциал Гупта, метод Монте-Карло, экзотермическое горение в растворах.

1. Введение

Интерес исследователей к металлическим наночастицам уже давно обусловлен как перспективностью их практического применения, так и наличием некоторых размерных эффектов, т. е. различием их свойств и характеристик соответствующей объемной фазы. В то же время прикладные и научные аспекты, представляющие интерес к металлическим наночастицам, тесно взаимосвязаны, поскольку в этих случаях размерные эффекты могут использоваться целенаправленно, а в других они могут мешать использованию наночастиц и наноструктурированных материалов.

Переход от однокомпонентных металлических наночастиц к бинарным и многокомпонентным существенно расширяет как диапазон структурных превращений, связанных с ними, так и перспективы их практического применения. В частности, для бинарных и многокомпонентных частиц характерно явление сегрегации [1], которое проявляется в эволюции системы как при постоянной температуре, так и при ее изменении. Кроме того, в определенном смысле явление коалесценции может служить технологией получения бинарных и многокомпонентных наночастиц [2, 3]. Согласно экспериментальным данным [4], можно говорить о выраженной поверхностной сегрегации *Cu* к поверхности массивного сплава *Cu–Ni*. Таким образом, исследование синтеза наночастиц *Cu–Ni* экспериментально и с использованием результатов компьютерного моделирования является актуальной задачей. В частности, уже совершались попытки изучения сегрегации в системе *Cu–Ni* [5]. Однако в данной работе моделирование проходило при температуре 100 К, а условия эксперимента соответствовали температуре 573 К. Столь значительные температурные перепады, на наш взгляд, не позволяют в полной мере сравнивать результаты эксперимента и компьютерного моделирования. Однако использование сочетания метода молекулярной динамики и метода Монте-Карло (схема Метрополиса), а также метода погруженного атома предполагает высокую степень реалистичности результатов моделирования.

Цели этого исследования заключались в том, чтобы 1) сравнить экспериментальные данные для синтеза *Cu–Ni* с результатами моделирования методом Монте-Карло и 2) оценить двугранный угол манжеты *Cu–Ni* и температурные стадии процесса коалесценции. Это было достигнуто путем объединения методологий из наших предыдущих исследований [2, 3], а также различных методов определения характеристик поверхностей и материалов.

2. Методология исследований

Для синтеза использовались химические вещества «чда»: гексагидрат нитрата никеля ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) и гексагидрат нитрата меди ($Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) использовались в качестве прекурсоров металлов, глицин ($C_2H_5NO_2, G$) – в качестве восстановителя.

Образец *Ni–Cu* с мольным соотношением *Ni:Cu* равным 1:1 был синтезирован методом экзотермического горения в растворе (SCS – solution combustion synthesis), описанном в [6]. Данный метод является перспективным как для синтеза наноразмерных материалов [7-10], так и для получения наноструктурированных покрытий [11-16]. Отношение

топлива к окислителю φ было равно 1,75, данное значение выбрано на основании наших предыдущих исследований [17, 18]. В случае использования $\varphi > 1$ образующиеся в реакционном объеме CO_2 и N_2 обеспечивают возможность получения чистого металла в атмосфере нормального воздуха без его окисления.

Изображения сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ) получали на микроскопе JEM-2100F, оборудованном системой EDAX Genesis XM 460.

Процесс коалесценции наночастиц меди и никеля, подвергнутых постепенному нагреву, моделируется с помощью метода Монте-Карло [19]. Взаимодействие наночастиц описывается с помощью потенциала Гупта [20] с параметрами из [21]. Были выполнены стандартные модели Монте-Карло (без локальной минимизации, но со случайными локальными смещениями). Моделирование состояло из $2,9 \cdot 10^8$ отдельных шагов Монте-Карло.

Величина полной потенциальной энергии наночастиц, содержащих N атомов металла, в случае использования потенциала Гупта определяется выражением:

$$U = \sum_{i=1}^N U_i, U_i = \sum_{j=1, i \neq j, r_{ij} \leq r_c}^N A_{ij} \exp\left(-p \left(\frac{r_{ij}}{r_{0ij}} - 1\right)\right) - \sqrt{\sum_{j=1, i \neq j, r_{ij} \leq r_c}^N \zeta_{ij}^2 \exp\left(-2 \cdot q \left(\frac{r_{ij}}{r_{0ij}} - 1\right)\right)} \quad (1)$$

В формуле (1) параметры A_{ij} , ζ_{ij} , p , q , r_{0ij} зависят только от выбранного типа атома, r_{ij} – расстояние между выбранными атомами. Параметры потенциала взяты из работы [21] в достаточной степени апробированы, в том числе рамках теории функционала плотности для межатомного потенциала [22]. Подробно аспекты расчета перекрестных параметров для потенциала (1) изложены в [22].

3. Результаты и обсуждение

Ранее [6, 23] нами было показано, что синтезированные образцы представляют собой биметаллический нанопорошок со взаимно искаженной кубической структурой никеля и меди с характерными пиками (111), (002) и (022). Других кристаллических фаз на дифрактограммах не обнаружено. Минимальный размер частиц составлял 3,5 нм при среднем диаметре около 10 нм.

Результаты элементного анализа представлены как в виде линейного сканирования (см. рис. 1), так и в виде анализа отдельных точек (см. рис. 2). Эти точечные анализы подтверждают тенденцию, наблюдаемую при анализе линейного сканирования. Анализ строочной развертки производился слева направо (см. направления стрелок на рис. 1).

Элементный анализ по этой линии показывает присутствие никеля, меди и небольшого количества кислорода для линии 1 в диапазоне 0,03–0,10 мкм. Изображения подтверждают сделанное выше заявление о том, что агрегаты состоят из частиц никеля и меди.

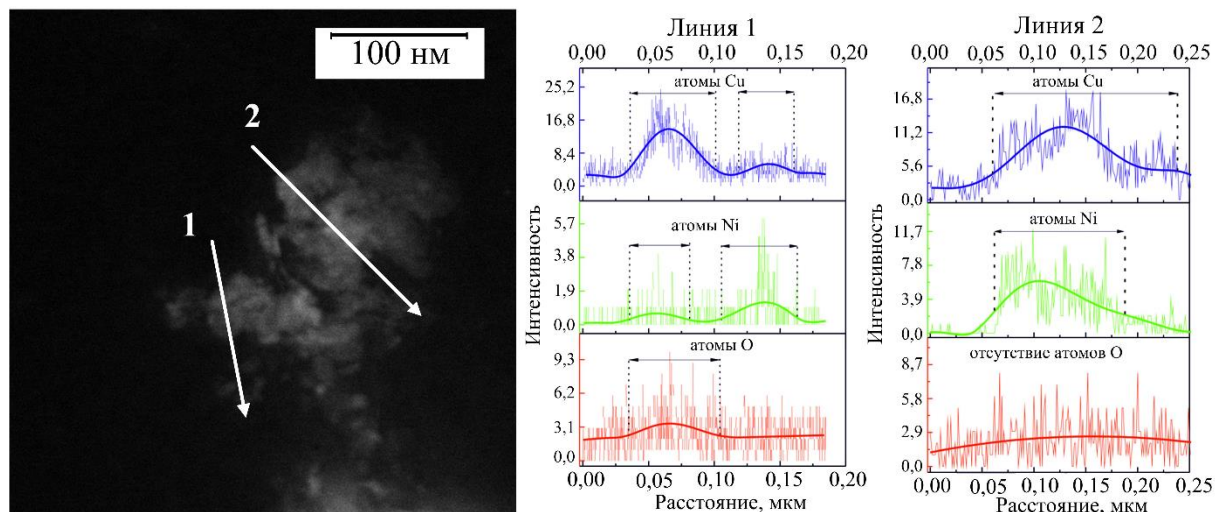


Рис. 1. Строчная развертка СПЭП синтезированного образца с элементным анализом.

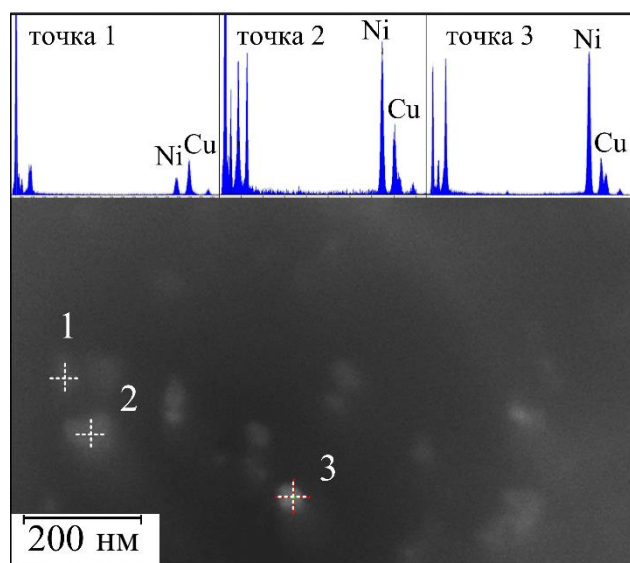


Рис. 2. СПЭМ с элементным анализом отдельных точек синтезированного образца.

Видно, что поперечное сечение по линии 1 состоит из двух основных частей: первая часть в диапазоне 45–95 нм в основном состоит из *Cu*, а вторая часть в диапазоне 130–150 нм – из твердого раствора *Cu–Ni*. Содержание кислорода очень низкое и соответствует диапазону распределения атомов *Cu* по первой части. А спектры линии 2 можно описать как совокупность мельчайших частиц *Ni* и *Cu*, а также первого сечения почти без кислорода на их поверхности.

На изображениях ПЭМ [6, 23] отчетливо видно присутствие синтезированных частиц $Cu-Ni$. Используя изображения ПЭМ, было вычислено межатомное расстояние равное 0,202 и 0,207 нм, что соответствует пику на дифрактограмме рентгеновских лучей 44,14 для 2θ . Эта величина хорошо согласуется с параметрами кубической кристаллической структуры $Ni(111)$ и $Cu(111)$.

Таким образом, можно сделать вывод, 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 на воздухе без образования оксидных фаз металлов обусловлена сочетанием типа и количества восстановителя, а также технологических условий синтеза. Это приводит к быстрому процессу сгорания при низкой температуре процесса. Кроме того, в результате термического разложения лимонной кислоты в реакционном объеме над свежесинтезированными наночастицами металла образуется инертная атмосфера N_2/CO_2 . Сочетание этих факторов в конечном итоге предотвращает окисление металлов. В свою очередь, скорость процесса синтеза обеспечивает высокую однородность распределения металлических наночастиц при формировании композитов $Cu-Ni$.

Моделирование проводилось для системы сферических наночастиц $Cu_{2315}-Ni_{2491}$, вырезанных из массивной ГЦК фазы. Рассмотрены два случая, когда наночастицы соприкасаются в начале моделирования и находятся на расстоянии 0,2 нм друг от друга. Для лучшего контакта между наночастицами и изменения ориентации решетки наночастицу меди повернули на 45° относительно наночастицы никеля. Начальная температура соответствовала 300 К, а конечная температура была порядка 600 К, что дает возможность сравнить с данными работы [5]. Согласно [2], измеряя двугранный угол манжеты, можно вычислить движущую силу коалесценции и определить начало роста наночастиц. В состоянии равновесия двугранный угол можно выразить так:

$$\gamma_{gb} = 2\gamma_s \cos(\psi/2), \quad (2)$$

где γ_{gb} – энергия границ зерен, γ_s – поверхностная энергия. В данном случае рост манжеты происходит до тех пор, пока $\psi < \psi_{eq}$, тогда как укрупнение наночастицы будет происходить до тех пор, пока двугранный угол не достигнет своего равновесного значения, что и происходит на последних стадиях коалесценции. В Таблице 1 представлены параметры формирующейся манжеты в наносплаве $Cu-Ni$ для расстояния 0,0 нм между наночастицам.

Можно отметить, что кривая потенциальной части внутренней энергии (см. рис. 3) до 460 К соответствует росту манжеты, а поверхностная релаксация относится к изменению положения поверхностных атомов.

Таблица 1. Расчетные значения относительного размера манжеты, двугранного угла для системы $Ni_{2491}-Cu_{2315}$ при расстоянии 0,0 нм для различной температуры (σ – среднеквадратичное отклонение для значения двугранного угла).

T, K	$\langle \psi \rangle, ^\circ$	$\langle R \rangle, \text{нм}$	$\sigma, ^\circ$	x/r	γ_{gb}/γ_s
300	81,11	0,286	3,33	0,079	1,52
340	119,47	0,974	5,14	0,271	1,01
380	130,00	1,098	6,02	0,305	0,85
420	132,51	1,155	5,95	0,321	0,81
460	136,95	1,211	8,12	0,336	0,73
500	139,52	1,255	6,93	0,349	0,69

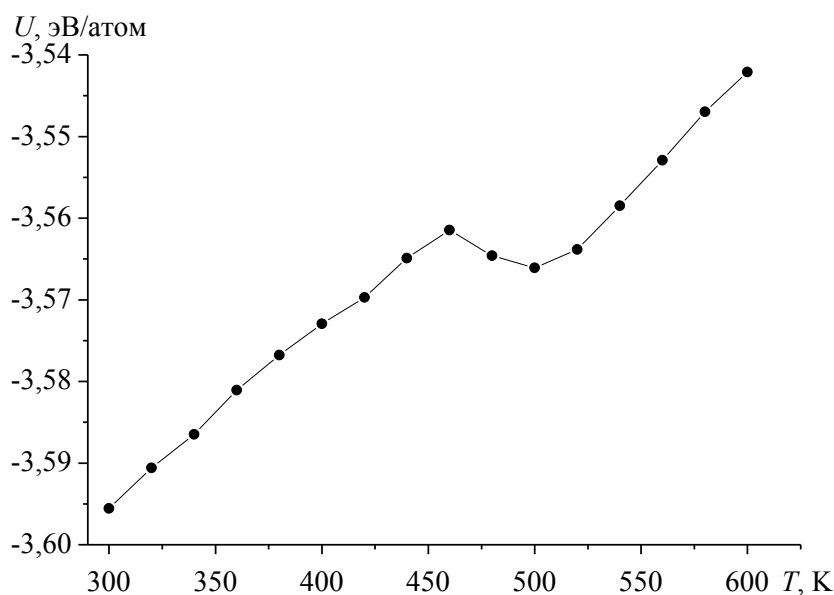


Рис. 3. Температурные зависимости потенциальной части внутренней энергии системы $Ni-Cu$ при начальном расстоянии 0,0 нм. Изгиб кривой при 460 К соответствует началу поверхностной релаксации наночастицы.

Однако диффузионные процессы в манжете в этом интервале температур не приводят к значительному перемешиванию атомов разных типов, как будет проиллюстрировано далее. Кроме того, последующее повышение температуры приводит к некоторому уменьшению потенциальной части внутренней энергии, что означает, что энергетическое состояние системы, включая манжету, становится неблагоприятным, и рост двугранного угла временно прекращается.

Небольшое повышение температуры всего лишь на 10–15 К приводит к продолжению роста двугранного угла, и система проходит через устойчивое состояние, соответствующее 500 К. Дальнейший рост двугранного угла и увеличение потенциальной части внутренней энергии связаны с интенсивными диффузионными процессами, значительным изменением формы наночастиц и, наконец, образованием коинтегрированной наночастицы $Ni-Cu$.

На рис. 4 и в Таблице 2 показаны соответствующие зависимости и численные данные для случая, когда в исходной конфигурации расстояние между наночастицами составляет 0,2 нм.

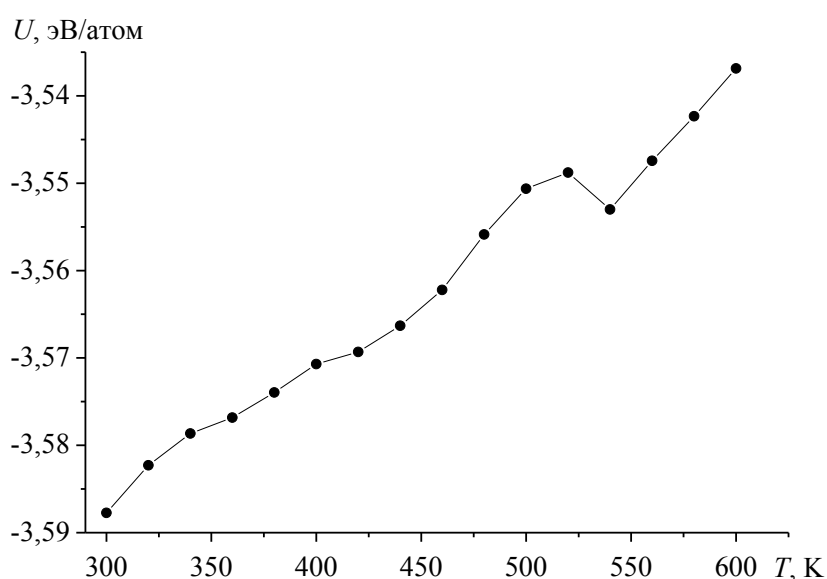


Рис. 4. Температурные зависимости потенциальной части внутренней энергии системы $Ni-Cu$ при начальном расстоянии 0,2 нм. Изгиб кривой при 540 К соответствует началу поверхностной релаксации наночастицы.

Таблица 2. Расчетные значения относительного размера манжеты, двугранного угла для системы $Ni_{2491}-Cu_{2315}$ при расстоянии 0,2 нм для различной температуры.

T, K	$\langle \psi \rangle, ^\circ$	$\langle R \rangle, \text{нм}$	$\sigma, ^\circ$	x/r	γ_{gb}/γ_s
300	-	-	-	-	-
340	84,10	0,393	5,22	0,109	1,49
380	110,24	0,919	6,94	0,255	1,14
420	120,50	1,044	8,41	0,290	0,99
460	126,06	1,109	8,54	0,308	0,91
500	131,18	1,165	7,19	0,324	0,83

Отличительной особенностью этого случая, по сравнению с предыдущим вариантом, в котором отсутствовало начальное расстояние

между наночастицами, является «задержка» процесса коалесценции на 30–40 К. Задержка возникает из-за необходимости сближения наночастиц, чтобы начать процесс формирования устойчивой манжеты. Однако температурные кривые потенциальной части внутренней энергии этой системы и двугранного угла манжеты также указывают на существование энергетически устойчивых стадий образования манжеты и возможность дальнейшего развития системы. Наличие расстояния между наночастицами в начальный момент времени влияет на распределение энергии атомов и долю кристаллических структур.

На рис. 5 представлена зависимость отношения энергии границы зерна к поверхностной энергии от температуры при коалесценции для различных начальных расстояний. Как видно из графиков, при увеличении температуры происходит быстрый рост радиуса манжеты, а следовательно снижается отношение энергий, что следует из выражения (2).

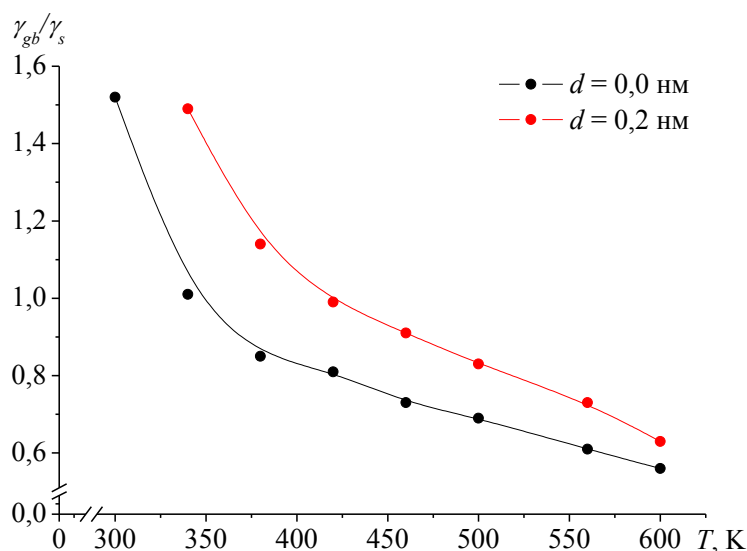


Рис. 5. Зависимость отношения энергии границы зерна к поверхностной энергии от температуры при коалесценции для различных начальных расстояний.

На рис. 6 представлены мгновенные конфигурации системы наночастиц $Ni-Cu$ для различных начальных расстояний. Также даны экваториальные сечения наночастиц $Ni-Cu$ при различных температурах, для более детального изучения локальных структур, образованных в областях манжеты (см. рис. 7). Из рис. 6 и 7 видно, что в манжете образуются участки ГПУ структуры из-за несоответствия ориентации решетки. Эти дефекты упаковки присутствуют в наносистеме как при начальном расстоянии 0,0 нм, так и при 0,2 нм. Таким образом, можно сделать вывод, что расстояние между наночастицами $Ni-Cu$ незначительно влияет на конечные конфигурации.

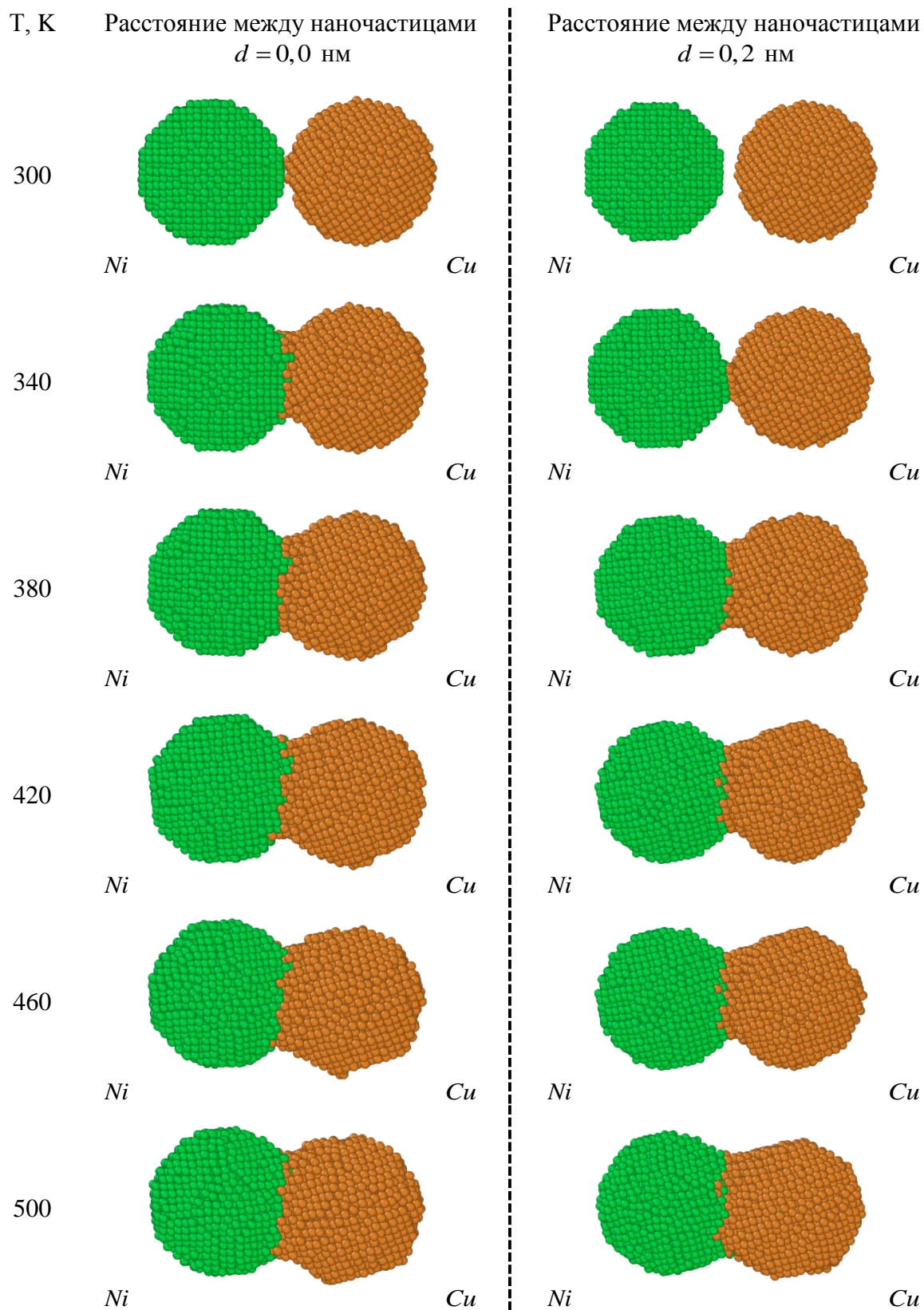


Рис. 6. Мгновенные конфигурации системы $Ni_{2491} - Cu_{2315}$ при начальных расстояниях между наночастицами 0,0 нм и 0,2 нм соответственно.

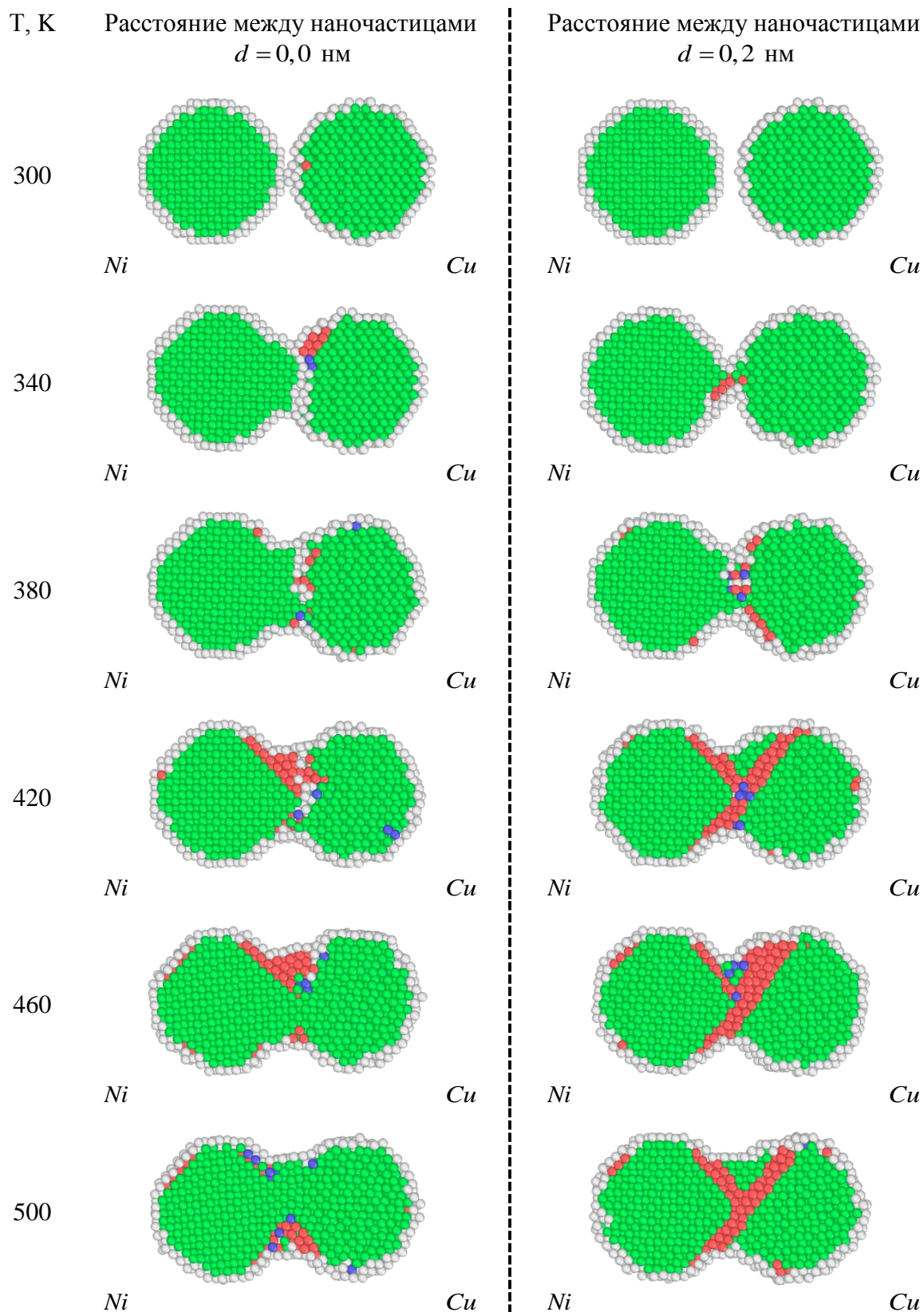


Рис. 7. Структурный анализ системы $Ni_{2491}-Cu_{2315}$ в разрезе при начальных расстояниях между наночастицами 0,0 нм и 0,2 нм соответственно. Зеленые атомы – ГЦК, красные – ГПУ, синие – ОЦК, белые – нераспознанные.

Однако это может повлиять на начальную и промежуточную стадии процесса образования манжеты. Примечательно, что образование зонных структур было обнаружено как в моделировании [24], так и в экспериментальных исследованиях [25]. Кроме того, эти зонные структуры могут возникать не только в области образования манжеты, но также в областях, содержащих в основном определенный сорт атомов металла. В дальнейшем изучение температурных зависимостей изменения фазового состава биметаллических нанокластеров распространено нами на другие биметаллические системы [26].

4. Выводы

Биметаллические наночастицы были успешно синтезированы с помощью модифицированного подхода SCS. Исследование показало, что синтезированные частицы представляют собой мелкие взаимосвязанные металлические кристаллиты $Cu-Ni$. Моделирование процесса образования наночастиц методом Монте-Карло показало, что начальная конфигурация манжеты и взаимного расположения наночастиц могут быть различными. Вариация начальных условий процесса приводит к различиям формы конечных кристаллитов, а также влияет на их фазовый состав. Было обнаружено, что повышение температуры после образования манжеты может приводить к явлению сегрегации в наночастицах, интенсивность которого будет зависеть от разницы в поверхностной энергии кристаллитов Cu и Ni . Обнаруженная возможность формирования биметаллических наночастиц из различных взаимных начальных конфигураций демонстрирует возможность создания как пространственно-симметричных, так и асимметричных структур. Описанный подход и результаты исследования могут быть использованы для разработки композиций и эффективных методов синтеза полиметаллических наноматериалов для катализаторов, сенсоров и других приложений.

Исследования выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2020-0007). Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-37-70007. Acknowledgments: The reported study was funded by RFBR according to the research project № 20-37-70007.

Библиографический список:

1. **Samsonov, V.M.** Surface segregation in binary $Cu-Ni$ and $Au-Co$ nanoalloys and the core-shell structure stability/instability: thermodynamic and atomistic simulations / V.M. Samsonov, I.V. Talyzin, A.Yu. Kartoshkin, S.A. Vasilyev // Applied Nanoscience. – 2019. – V. 9. – I. 1. – P. 119-133. DOI: 10.1007/s13204-018-0895-5.

2. **KolosoV, A.Yu.** Estimation of the dihedral angle between metal nanoparticles during their coalescence / A.Yu. Kolosov, D.N. Sokolov, N.Yu. Sdobnyakov, P.V. Komarov, S.S. Bogdanov, A.A. Bogatov, V.S. Myasnichenko // *Journal of Nano- and Electronic Physics.* – 2017. – V. 9. – № 5. – P. 05042-1-05042-4. DOI: 10.21272/jnep.9(5).05042.
3. **KolosoV, A.Yu.** Investigation into the structure and features of the coalescence of differently shaped metal nanoclusters / A.Yu. Kolosov, N.Yu. Sdobnyakov, V.S. Myasnichenko, D.N. Sokolov // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques.* – 2016. – V. 10. – № 6. – P. 1292-1299. DOI: 10.1134/S102745101605075X.
4. **Brongersma, H.H.** Surface segregation in *Cu–Ni* and *Cu–Pt* alloys; a comparison of low-energy ion-scattering results with theory / H.H. Brongersma, M.J. Sparnaay, T.M. Buck // *Surface Science.* – 1978. – V. 71. – I. 3. – P. 657-678. DOI: 10.1016/0039-6028(78)90453-3.
5. **Hennes, M.** Equilibrium segregation patterns and alloying in *Cu/Ni* nanoparticles: experiments versus modeling / M. Hennes, J. Buchwald, U. Ross, A. Lotnyk, S.G. Mayr // *Physical Review.* – 2015. – V. 91. – P. 245401-1-245401-11. DOI: 10.1103/PhysRevB.91.245401.
6. **Романовский, В.И.** 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 // *Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология».* – 2018. – Т. 61. – Вып. 9-10. – С. 42-47. DOI: 10.6060/ivkkt.20186109-10.5867a.
7. **Khort, A.** Graphene@metal nanocomposites by solution combustion synthesis / A. Khort, V. Romanovski, V. Lapitskaya, T. Kuznetsova, Kh. Yusupov, D. Moskovskikh, Yu. Haiduk, K. Podbolotov // *Inorganic Chemistry.* – 2020. – V. 59. – I. 9. – P. 6550-6565. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c00673.
8. **Горелая, О.Н.** Магнитный сорбент из отходов водоподготовки для очистки нефтесодержащих сточных вод / О.Н. Горелая, В.И. Романовский // *Вестник Брестского государственного технического университета. Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология.* – 2020. – № 2. – С. 61-64. DOI: 10.36773/1818-1212-2020-120-2.1-61-64.
9. **Горелая, О.Н.** Сорбент для очистки нефтесодержащих сточных вод на основе отходов станций обезжелезивания / О.Н. Горелая, В.И. Романовский // *Водоснабжение и санитарная техника.* – 2020. – № 10. – С. 48-54.
10. **Khort, A.** CO oxidation and organic dyes degradation over graphene-*Cu* and graphene-*CuNi* catalysts obtained by solution combustion synthesis / A. Khort, V. Romanovski, D. Leybo, D. Moskovskikh // *Scientific Reports.* – 2020. – V. 10. – Art. № 16104. – 10 p. DOI: 10.1038/s41598-020-72872-0.
11. **Romanovski, V.** New approach for inert filtering media modification by using precipitates of deironing filters for underground water treatment // *Environmental Science and Pollution Research.* – 2020. – V. 27. – I. 25. – P. 31706-31714. DOI: 10.1007/s11356-020-09514-5.
12. **Romanovskii, V.I.** Modified anthracites for deironing of underground water / V.I. Romanovskii, A.A. Khort // *Journal of Water Chemistry and Technology.* – 2017. – V. 39. – I. 5. – P. 299-304. DOI: 10.3103/S1063455X17050083.
13. **Propolsky, D.** Modified activated carbon for deironing of underground water / D. Propolsky, E. Romanovskaia, W. Kwapinski, V. Romanovski // *Environmental Research.* – 2020. – V. 182. – Art. № 108996. DOI: 10.1016/j.envres.2019.108996.

14. **Пропольский, Д.Э.** Полифункциональный модифицированный уголь для очистки подземных вод / Д.Э. Пропольский, В.И. Романовский // Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление. – 2020. – № 4. – С. 103-111. DOI: 10.35567/1999-4508-2020-4-7.
15. **Клебеко, П.А.** Влияние условий синтеза на фазовый состав модифицированного покрытия антрацитов для обезжелезивания подземных вод / П.А. Клебеко, В.И. Романовский // Вестник Брестского государственного технического университета. Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология. – 2020. – № 2. – С. 65-67. DOI: 10.36773/1818-1212-2020-120-2.1-65-67.
16. **Клебеко, П.А.** Модифицированные антрациты – эффективные каталитические материалы для обезжелезивания подземных вод / П.А. Клебеко, В.И. Романовский // Водоснабжение и санитарная техника. – 2020. – № 7. – С. 24-29. DOI: 10.35776/MNP.2020.07.
17. **Khort, A.A.** One-step solution combustion synthesis of pure Ni nanopowders with enhanced coercivity: the fuel effect / A.A. Khort, K.B. Podbolotov, R. Serrano-García, Y.K. Gun'ko // Journal of Solid State Chemistry. – 2017. – V. 253. – P. 270-276. DOI: 10.1016/j.jssc.2017.05.043.
18. **Podbolotov, K.B.** Solution combustion synthesis of copper nanopowders: the fuel effect / K.B. Podbolotov, A.A. Khort, A.B. Tarasov, G.V. Trusov, S.I. Roslyakov, A.S. Mukasyan // Combustion Science and Technology. – 2017. – V. 189. – I. 11. – P. 1878-1890. DOI: 10.1080/00102202.2017.1334646.
19. **Metropolis, N.** Equation of state calculations by fast computing machines / N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, E. Teller, A.N. Teller // Journal of Chemical Physics. – 1953. – V. 21. – I. 6. – P. 1087-1092. DOI: 10.1063/1.1699114.
20. **Gupta, R.P.** Lattice relaxation at a metal surface / R.P. Gupta // Physical Review B. – 1981. – V. 23. – I. 12. – P. 6265-6270. DOI: 10.1103/PhysRevB.23.6265.
21. **Cleri, F.** Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // Physical Review B. – 1993. – V. 48. – I. 1. – P. 22-33. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.22.
22. **Panizon, E.** The study of the structure and thermodynamics of CuNi nanoalloys using a new DFT-fitted atomistic potential / E. Panizon, J. Olmos-Asar, M. Peressi, R. Ferrando // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2015. – V. 17. – I. 42. – P. 28068-28075. DOI: 10.1039/C5CP00215J.
23. **Sdobnyakov, N.** Solution combustion synthesis and Monte Carlo simulation of the formation of CuNi integrated nanoparticles / N. Sdobnyakov, A. Khort, V. Myasnichenko, K. Podbolotov, E. Romanovskaia, A. Kolosov, D. Sokolov, V. Romanovski // Computational Materials Science. – 2020. – V. 184. – Art. № 109936. – 12 p. DOI: 10.1016/j.commatsci.2020.109936.
24. **Соколов, Д.Н.** Исследование структурных характеристик нанокластеров металлов в процессе плавления/кристаллизации с использованием многочастичного потенциала Гупта / Д.Н. Соколов, А.П. Андрийчук, М.А. Харитонов, И.В.Карташов, П.В.Комаров, Н.Ю. Сдобняков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2013. – Вып. 5. – С. 301-316.
25. **Perevezentsev, V.N.** The theory of evolution of the microstructure of superplastic alloys and ceramics / V.N. Perevezentsev // In: Superplasticity. 60 years after Pearson: Proceedings of the Conference Organised on Behalf of the Superplastic Forming Committee of the Manufacturing Division of the Institute of Materials and Held at the University of Manchester Institute of Science and Technology (UMIST) on 7-8 December 1994; ed. by N. Ridley. – London: CRC Press, 1995. – P. 51-59.

26. **Myasnichenko, V.S.** Simulation of crystalline phase formation in titanium-based bimetallic clusters / V.S. Myasnichenko, N.Yu. Sdobnyakov, P.M. Ershov, D.N. Sokolov, A.Yu. Kolosov, E.M. Davydenkova // Journal of Nano Research. – 2020. – V. 61. – P. 32-41. DOI: 10.4028/www.scientific.net/JNanoR.61.32.

References:

1. **Samsonov, V.M.** Surface segregation in binary *Cu–Ni* and *Au–Co* nanoalloys and the core–shell structure stability/instability: thermodynamic and atomistic simulations / V.M. Samsonov, I.V. Talyzin, A.Yu. Kartoshkin, S.A. Vasilyev // Applied Nanoscience. – 2019. – V. 9. – I. 1. – P. 119-133. DOI: 10.1007/s13204-018-0895-5.
2. **Kolosov, A.Yu.** Estimation of the dihedral angle between metal nanoparticles during their coalescence / A.Yu. Kolosov, D.N. Sokolov, N.Yu. Sdobnyakov, P.V. Komarov, S.S. Bogdanov, A.A. Bogatov, V.S. Myasnichenko // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2017. – V. 9. – № 5. – P. 05042-1-05042-4. DOI: 10.21272/jnep.9(5).05042.
3. **Kolosov, A.Yu.** Investigation into the structure and features of the coalescence of differently shaped metal nanoclusters / A.Yu. Kolosov, N.Yu. Sdobnyakov, V.S. Myasnichenko, D.N. Sokolov // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2016. – V. 10. – № 6. – P. 1292-1299. DOI: 10.1134/S102745101605075X.
4. **Brongersma, H.H.** Surface segregation in *Cu–Ni* and *Cu–Pt* alloys; a comparison of low-energy ion-scattering results with theory / H.H. Brongersma, M.J. Sparnaay, T.M. Buck // Surface Science. – 1978. – V. 71. – I. 3. – P. 657-678. DOI: 10.1016/0039-6028(78)90453-3.
5. **Hennes, M.** Equilibrium segregation patterns and alloying in *Cu/Ni* nanoparticles: experiments versus modeling / M. Hennes, J. Buchwald, U. Ross, A. Lotnyk, S.G. Mayr // Physical Review. – 2015. – V. 91. – P. 245401-1-245401-11. DOI: 10.1103/PhysRevB.91.245401.
6. **Romanovskii, V.I.** [One-step synthesis of polymetallic nanoparticles in air environment] / V.I. Romanovskii, A.A. Khort, K.B. Podbolotov, N.Yu. Sdobnyakov, V.M. Myasnichenko, D.N. Sokolov // Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Seriya «Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya». – 2018. – V. 61. – I. 9-10. – P. 42-47. DOI: 10.6060/ivkkt.20186109-10.5867a. (In Russian).
7. **Khort A.** Graphene@metal nanocomposites by solution combustion synthesis / A. Khort, V. Romanovski, V. Lapitskaya, T. Kuznetsova, Kh. Yusupov, D. Moskovskikh, Yu. Haiduk, K. Podbolotov // Inorganic Chemistry. – 2020. – V. 59. – I. 9. – P. 6550-6565. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c00673.
8. **Gorelaya, O.N.** Magnitnyj sorbent iz othodov vodopodgotovki dlya ochistki neftesoderzhashchih stochnyh vod [Magnetic sorbent from water treatment waste for oily waste water treatment] / O.N. Gorelaya, V.I. Romanovskii // Vestnik of Brest State Technical University. Water engineering, heating engineering and environmental geology. – 2020. – № 2. – P. 61-64. DOI: 10.36773/1818-1212-2020-120-2.1-61-64. (In Russian).
9. **Gorelaia, O.N.** Sorbent dlya ochistki neftesoderzhashchikh stochnykh vod na osnove otkhodov stantsii obezzhelezivaniya [Sorbent for oily wastewater treatment based on the wastes of de-ironing plants] / O.N. Gorelaia, V.I. Romanovskii // Water Supply and Sanitary Technique. – 2020. – № 10. – P. 48-54. (In Russian).
10. **Khort, A.** CO oxidation and organic dyes degradation over graphene-Cu and graphene-CuNi catalysts obtained by solution combustion synthesis / A. Khort, V. Romanovski,

- D. Leybo, D. Moskovskikh // Scientific Reports. – 2020. – V. 10. – Art. № 16104. – 10 p. DOI: 10.1038/s41598-020-72872-0.
11. **Romanovski, V.** New approach for inert filtering media modification by using precipitates of deironing filters for underground water treatment // Environmental Science and Pollution Research. – 2020. – V. 27. – I. 25. – P. 31706-31714. DOI: 10.1007/s11356-020-09514-5.
12. **Romanovskii, V.I.** Modified anthracites for deironing of underground water / V.I. Romanovskii, A.A. Khort // Journal of Water Chemistry and Technology. – 2017. – V. 39. – I. 5. – P. 299-304. DOI: 10.3103/S1063455X17050083.
13. **Propolsky, D.** Modified activated carbon for deironing of underground water / D. Propolsky, E. Romanovskaia, W. Kwapinski, V. Romanovski // Environmental Research. – 2020. – V. 182. – Art. № 108996. DOI: 10.1016/j.envres.2019.108996.
14. **Propolsky, D.E.** Polifunkcional'nyi modifitsirovannyi ugol' dlya ochistki podzemnykh vod [Multifunctional modified carbon for purification of groundwater] / D.E. Propolsky, V.I. Romanovskii // Vodnoe hozyaistvo Rossii: problemi, tekhnologii, upravlenie. – 2020. – № 4. – P. 103-111. DOI: 10.35567/1999-4508-2020-4-7. (In Russian).
15. **Klebeko, P.A.** Vliyanie uslovii sinteza na fazovyi sostav modifitsirovannogo pokrytiya antracitov dlya obezhelezivaniya podzemnykh vod [Influence of synthesis conditions on the phase composition of the modified coating on anthracites for deironing of underground waters] / P.A. Klebeko, V.I. Romanovskii // Vestnik of Brest State Technical University. Water engineering, heating engineering and environmental geology. – 2020. – № 2. – P. 65-67. DOI: 10.36773/1818-1212-2020-120-2.1-65-67. (In Russian).
16. **Klebeko, P.A.** Modifitsirovannye antracity – effektivnye kataliticheskie materialy dlya obezhelezivaniya podzemnykh vod [Modified anthracites as effective catalytic materials for deironing of undergroundwater] / P.A. Klebeko, V.I. Romanovskii // Water Supply and Sanitary Technique. – 2020. – № 7. – P. 24-29. DOI: 10.35776/MNP.2020.07. (In Russian).
17. **Khort, A.A.** One-step solution combustion synthesis of pure Ni nanopowders with enhanced coercivity: the fuel effect / A.A. Khort, K.B. Podbolotov, R. Serrano-García, Y.K. Gun'ko // Journal of Solid State Chemistry. – 2017. – V. 253. – P. 270-276. DOI: 10.1016/j.jssc.2017.05.043.
18. **Podbolotov, K.B.** Solution combustion synthesis of copper nanopowders: the fuel effect / K.B. Podbolotov, A.A. Khort, A.B. Tarasov, G.V. Trusov, S.I. Roslyakov, A.S. Mukasyan // Combustion Science and Technology. – 2017. – V. 189. – I. 11. – P. 1878-1890. DOI: 10.1080/00102202.2017.1334646.
19. **Metropolis, N.** Equation of state calculations by fast computing machines / N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, E. Teller, A.N. Teller // Journal of Chemical Physics. – 1953. – V. 21. – I. 6. – P. 1087-1092. DOI: 10.1063/1.1699114.
20. **Gupta, R.P.** Lattice relaxation at a metal surface / R.P. Gupta // Physical Review B. – 1981. – V. 23. – I. 12. – P. 6265-6270. DOI: 10.1103/PhysRevB.23.6265.
21. **Cleri, F.** Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // Physical Review B. – 1993. – V. 48. – I. 1. – P. 22-33. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.22.
22. **Panizon, E.** The study of the structure and thermodynamics of CuNi nanoalloys using a new DFT-fitted atomistic potential / E. Panizon, J. Olmos-Asar, M. Peressi, R. Ferrando // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2015. – V. 17. – I. 42. – P. 28068-28075. DOI: 10.1039/C5CP00215J.
23. **Sdobnyakov, N.** Solution combustion synthesis and Monte Carlo simulation of the formation of CuNi integrated nanoparticles / N. Sdobnyakov, A. Khort, V. Myasnichenko, K. Podbolotov, E. Romanovskaia, A. Kolosov, D. Sokolov, V. Romanovski // Computational

Materials Science. – 2020. – V. 184. – Art. № 109936, – 12 p. DOI: 10.1016/j.commatsci.2020.109936.

24. **Sokolov, D.N.** Issledovanie strukturnykh kharakteristik nanoklastero metallov v protsesse plavleniya/kristallizatsii s ispol'zovaniem mnogochastichnogo potentsiala Gupta [The investigation of the structural characteristics of the metal nanoclusters in melting/crystallization process using many-body Gupta potential] / D.N. Sokolov, A.P. Andriychuk, M.P. Khazitonova, I.V. Kartashov, P.V. Komarov, N.Yu. Sdobnyakov // Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. – 2013. – I. 5. – P. 301-316. (In Russian).

25. **Perevezentsev, V.N.** The theory of evolution of the microstructure of superplastic alloys and ceramics / V.N. Perevezentsev // In: Superplasticity. 60 years after Pearson: Proceedings of the Conference Organised on Behalf of the Superplastic Forming Committee of the Manufacturing Division of the Institute of Materials and Held at the University of Manchester Institute of Science and Technology (UMIST) on 7-8 December 1994; ed. by N. Ridley. – London: CRC Press, 1995. – P. 51-59.

26. **Myasnichenko, V.S.** Simulation of crystalline phase formation in titanium-based bimetallic clusters / V.S. Myasnichenko, N.Yu. Sdobnyakov, P.M. Ershov, D.N. Sokolov, A.Yu. Kolosov, E.M. Davydenkova // Journal of Nano Research. – 2020. – V. 61. – P. 32-41. DOI: 10.4028/www.scientific.net/JNanoR.61.32.

Original paper

FEATURES OF Cu – Ni NANOPARTICLE SYNTHESIS: EXPERIMENT AND COMPUTER SIMULATION

V.I. Romanovski^{1,2}, A.Yu. Kolosov³, A.A. Khort^{2,4}, V.S. Myasnichenko³, K.B. Podbolotov^{2,5},
K.G. Savina³, D.N. Sokolov³, E.V. Romanovskaia⁶, N.Yu. Sdobnyakov³

¹*Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, Belarus*

²*Center of Functional Nano-Ceramics, National University of Science and Technology «MISIS»,
Moscow, Russia*

³*Tver State University, Tver, Russia*

⁴*KTH, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden*

⁵*Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*

⁶*Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus*

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.293

Abstract: Combination of experiment and computer simulation made it possible to study the features of the process of Cu – Ni nanoparticle synthesis. Nanoparticles are synthesized by the method of exothermic combustion in solutions. The X-ray phase analysis of the obtained materials showed that all samples are pure bimetallic nanopowders with a distorted cubic crystal structure of each metal. The Monte-Carlo method in the temperature range from 300 to 600 K established regularities of the neck formation for two cases of the initial location of copper and nickel nanoparticles: direct contact and relative displacement by 0,2 nm. The possibility of close integration of crystal structures as a Cu and Ni nanoparticles interaction result is shown.

Keywords: Cu-Ni, coalescence, computer simulation, Gupta potential, Monte-Carlo method, solution combustion synthesis.

Романовский Валентин Иванович – к.т.н., старший научный сотрудник, ГНУ «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси»

Колосов Андрей Юрьевич – научный сотрудник кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Хорт Александр Александрович – к.т.н., научный сотрудник кафедры коррозии и поверхностных

явлений, Королевского технологического университета.

Мясниченко Владимир Сергеевич – научный сотрудник кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Подболотов Кирилл Борисович – к.т.н., доцент, ведущий научный сотрудник, ГНУ «Физико-технический институт НАН Беларуси»

Савина Ксения Геннадьевна – студентка 4 курса кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Соколов Денис Николаевич – к.ф.-м.н., научный сотрудник ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Романовская Елена Владимировна – к.х.н., старший преподаватель кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники, УО «Белорусский государственный технологический университет»

Сдобняков Николай Юрьевич – к.ф.-м.н., доцент кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Valentin I. Romanovskii – Ph. D., Senior Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry NAS Belarus

Andrey Yu. Kolosov – Researcher of the General Physics Department, Tver State University

Alexander A. Khort – Ph. D., Researcher, Division of Surface and corrosion science at KTH Royal Institute of Technology

Vladimir S. Myasnichenko – Researcher of the General Physics Department, Tver State University

Kirill B. Podbolotov – Ph. D., Docent, Leading Researcher, Physical-Technical Institute of NAS of Belarus

Ksenia G. Savina – 4th year student, General Physics Department, Tver State University

Denis N. Sokolov – Ph. D., Researcher of the General Physics Department, Tver State University

Elena V. Romanovskaia – Ph. D., Senior Lecturer of the Department of Chemistry, Technology of Electrochemical Production and Electronic Engineering Materials, Belarusian State Technological University

Nickolay Yu. Sdobnyakov – Ph. D., Docent of the General Physics Department, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 14.10.2020; после рецензирования/revise: 04.11.2020; принята/accepted 11.11.2020.