

УДК 537.311.1:541.182.023.4

Орозматова Г. Т.

к.х.н. доцент

Ошский государственный университет, г.Ош, Кыргызская Республика

Орозматова Г. Т.

х.и.к., Ош мамлекеттик университетинин доцент, Ош шаары, Кыргыз Республикасы

Orozmatova G.T.

candidate of chemical science, associate professor

Osh State University, Osh, Kyrgyz Republic

Сатывалдиев А.

д.х.н., профессор

Кыргызский государственный университет им. И. Арабаева,

г. Бишкек, Кыргызская Республика

Сатывалдиев А.

химия илимдеринин доктору, профессор

И. Арабаев атындагы Кыргыз мамлекеттик университети,

Бишкек, Кыргыз Республикасы

Satyvaldiev A.

doctor of chemical sciences, professor

Kyrgyz state university named after. I. Arabaeva, Bishkek, Kyrgyz Republic

Мурзакулова Б.С.

к.х.н., доцент

Ошский технологический университет г. Ош, Кыргызская Республика

Мурзакулова Б.С.

х.и.к., доцент

Ош технологиялык университети, Ош, Кыргыз Республикасы

Murzakulova B.S.

candidate of chemical science, Associate Professor

Osh Technological University Osh, Kyrgyz Republic

Токурова Г.Б.

магистрант ОшГУ

Ошский государственный университет, г. Ош, Кыргызская Республика

Токурова Г.Б.

Ош мамлекеттик университетинин магистранты

Ош мамлекеттик университети, Ош, Кыргыз Республикасы

Tokurova G.B.

master's student at Osh State University

Osh State University, Osh, Kyrgyz Republic

**ЖЕЗ МЕНЕН НИКЕЛДИ ХИМИЯЛЫК ЫКМА МЕНЕН БИРГЕЛЕШИП
КАЛЫБЫНА КЕЛТИРҮҮ ПРОДУКТУЛАРЫНЫН КАСИЕТТЕРИН ИЗИЛДӨӨ**

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПРОДУКТОВ СОВМЕСТНОГО
ХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕДИ И НИКЕЛЯ**

STUDY OF THE PROPERTIES OF CO-REDUCTION OF COPPER AND NICKEL

Аннотация. Дифференциалдык-термикалык талдоо методу менен гидразин менен бирдей өлчөмдөгү металлдарды камтыган эритмеден жез жана никель иондорун биргелешип калыбына келтирүүдө синтезделген Cu-Ni системанын нанодиспердик композитинин тер-

микалык кычкылдануусуна беттик активдүү зат-стабилизаторлордун таасири изилденген. Стабилдештирилбеген композит абанын атмосферасында ысытылганда 240-400°C температуралык интервалда кычкылтек менен кычкылданат. Металл нанобөлүкчөлөрүнүн бетиндеги стабилизаторлор, алардын кычкылдануусуна тоскоол болгон коргоочу катмарды түзөт. Ошондуктан, ийри сызыгында турукташтырылган композиттин DTG дериватограммасынын ийри сызыгында композиттин металл фазаларынын кычкылдануусун мүнөздөгөн экзотермикалык эффект жок. Дериватографиялык анализдин маалыматтарына ылайык, БАЗдын курамы табиятына жараша 10,50% дан (ПВП) 16,00% га чейин (желатин). ДДСН менен стабилдештирилген композитинин дериватограммасынын ийри сызыгында 810°Cда эндотермикалык эффект бар, аны композиттин нанодисперстүү металлдык фазасынын балкуу процессине байланыштырса болот.

Негизги сөздөр: композит, Cu-Ni системасы, дериватограмма, стабилизаторлор, термикалык кычкылдануу.

Аннотация. Методом дифференциально-термического анализа изучено влияние поверхностно-активных веществ-стабилизаторов на термическое окисление нанодисперсного композита системы Cu-Ni, синтезированного при совместном восстановлении ионов меди и никеля из раствора, содержащего одинаковое количество металлов, гидразином. Не стабилизированный композит при нагревании в атмосфере воздуха окисляется кислородом в интервале температур 240-400°C. Стабилизаторы на поверхности наночастиц металлов, образуют защитный слой, препятствующий их окислению. Поэтому на кривой DTG дериватограммы стабилизированного композита отсутствует экзотермический эффект характеризующий окисление металлических фаз композита. Согласно данным дериватографического анализа содержание ПАВ, в зависимости от их природы, составляет от 10,50% (ПВП) до 16,00% (желатин). На кривой DTG дериватограммы стабилизированного ДДСН композита имеется эндотермический эффект при 810°C, которого можно отнести к процессу плавления нанодисперсных металлических фаз композита.

Ключевые слова: композит, система Cu-Ni, дериватограмма, стабилизаторы, термическое окисление.

Аннотация. The effect of surfactant stabilizers on the thermal oxidation of a nanodispersed composite of the Cu-Ni system synthesized by the combined reduction of copper and nickel ions from a solution containing the same amount of metals with hydrazine was studied by differential thermal analysis. An unstabilized composite, when heated in an air atmosphere, is oxidized by oxygen in the temperature range of 240-400°C. Stabilizers on the surface of metal nanoparticles form a protective layer that prevents their oxidation. Therefore, on the DTG curve of the derivatogram of the stabilized composite, there is no exothermic effect characterizing the oxidation of the metal phases of the composite. According to the derivatographic analysis, the content of surfactants, depending on their nature, ranges from 10.50% (PVP) to 16.00% (gelatin). On the DTG curve of the derivatogram of the composite stabilized by SDS, there is an endothermic effect at 810°C, which can be attributed to the process of melting nanodispersed metal phases of the composite.

Key words: composite, Cu-Ni system, derivatogram, stabilizers, thermal oxidation.

Бир компоненттүү металлдык нано-системалардан эки жана көп компоненттүү металл композиттерине өтүү алардын практикалык колдонуу мүмкүнчүлүктөрүн кыйла кеңейтет. Ошондуктан ар түрдүү биметаллдык нанокompозиттерди, анын ичинде Cu-Ni системасын синтездөө жана алардын касиеттерин изилдөө боюнча интенсивдүү изилдөөлөр жүргүзүлүүдө [1-3].

Мурдагы [4-6] иштерде гидразиндин катышуусунда жана стабилизаторлордун бар болушунда металлдардын ар түрдүү курамдагы эритмелеринен жез жана никель иондорун бир убакта химиялык калыбына келтирүү жолу менен синтезделген Cu-Ni системасынын композиттеринин фазалык курамы, дисперстүүлүгү жана термикалык касиеттери изилденген. Алынган ком-

позиттердин негизги компоненттери никелдин жездеги жана жездин никелдеги нанодисперстүү катуу эритмелери экени аныкталган.

Нанокөлөмдөгү металлдарды турукташтыруу үчүн ар кандай табияттагы беттик-активдүү заттар (БАЗ) кеңири колдонулат, алар металл нанопорошокторунун физика-химиялык касиеттерине таасир этет. Бул иштин максаты — химиялык калыбына келтирүү ыкмасы менен синтезделген Cu-Ni системасынын композитинин термикалык кычкылдануусуна БАЗдын таасирин изилдөө болуп саналат.

Cu-Ni системасынын нанокompозиттери [4] иште көрсөтүлгөн ыкма боюнча синтезделген. Эритмедеги жез жана никель иондорунун мольдук катышы 1:1 түзгөн. Металлдардын баштапкы эритмелери $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ гидросульфаты жана $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ гидронитраты («хч» маркасындагы) туздарынан даярдалган. Калыбына келтирүүчү зат катары 64% концентрациядагы гидразингидраттын $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ эритмеси колдонулган. Композиттин нанопорошоктору 0,2% концентрациядагы желатин, натрийдин додецилсульфаты (НДСН) жана поливинилпирролидон (ПВП) менен турукташтырылган.

Иште [7] авторлор нанодисперстүү материалдардын термикалык туруктуулугун тестирилөө үчүн дериватографиялык анализ ыкмасын колдонуу сунушталган. Ошондуктан Cu-Ni системасынын нанодисперстүү композитинин термокыч-

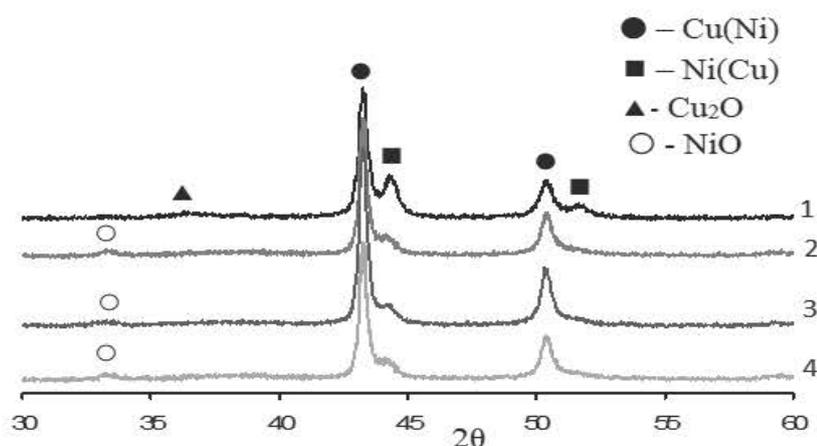
кылдануу касиеттерин изилдөө үчүн дифференциалдык-термикалык анализ ыкмасы колдонулган.

Cu-Ni системасынын композитинин дериватограммалары F. Paulik, J. Paulik жана L. Erdey системасындагы Q-1000/D дериватографында алынган. Үлгүлөрдүн ысытылышы аба чөйрөсүндө 1000°C ге чейин, мүнөтүнө 10 градус ылдамдыкта, алдын ала күйгүзүлгөн алюминий оксиди боюнча жүргүзүлгөн. Изилденген үлгүлөрдүн массасы 50 мг түзүп, дериватограф таразларынын сезимталдыгы да 50 мг болгон.

Композит үлгүлөрүнүн фазалык курамы рентгенофазалык анализ ыкмасы менен аныкталган. Дифрактограммалар жезден чыккан чыпкалангандан кийин алынган нурланууда RINT-2500 HV дифрактометринин жардамы менен алынган.

Композит бөлүкчөлөрүнүн дисперстүүлүгү электрондук микроскопия ыкмасы менен аныкталган. Алынган продуктулардын микрофотосүрөттөрү JOEL JSM-7600F эмиссиялык сканирлөөчү электрондук микроскопунда тартылган. Ошондой эле композит фазаларынын кристаллиттеринин когеренттик чачыроо аймактарынын (КЧА) өлчөмдөрү дифрактограммалардагы рефлекстердин кеңейишине жараша Шеррер формуласы боюнча [8] бааланган.

Cu-Ni системасынын стабилдештирилбеген жана беттик-активдүү заттар (БАЗ) менен стабилдештирилген композитинин дифрактограммалары 1-сүрөттө көрсөтүлгөн, ал эми фазалык курамы 1-таблицада берилген.



Сүрөт 1. Cu-Ni системасынын стабилдештирилбеген (1) жана желатин (2), ДДСН (3) жана ПВП (4) менен стабилдештирилген композитинин дифрактограммалары

Жез жана никель иондорун гидразин менен биручурда калыбына келтирүү учурунда, жез жана никель иондорунун курамы бирдей болгон эритмеден (Cu:Ni = 1:1) үч фазадан турган композит түзүлөт (1-сүрөт). Негизги

фаза — жез негизиндеги катуу эритме Cu(Ni), ал эми экинчи фаза — никель негизиндеги катуу эритме Ni(Cu) болуп саналат. Мындан тышкары, алынган продукттун курамында аз өлчөмдө бир валенттүү жездин оксиди Cu₂O же никелдин оксиди NiO да кездешет.

Таблица 1. Cu:Ni системасынын композитинин кристаллиттеринин фазасынын фазалык курамы, торчосунун параметрлери жана өлчөмдөрү

№	Стабилизатор	Фазалык курамы	Торчонун параметри, нм	$d_{\text{ОКР}}$, нм
1	-	Cu(Ni) Ni(Cu) Cu ₂ O	0,3621 0,3538 -	20,3 15,2 -
2	Желатин	Cu(Ni) Ni(Cu) NiO	0,3621 0,3540 -	23,4 - -
3	ДДСН	Cu(Ni) Ni(Cu) NiO	0,3621 0,3541 -	22,2 - -
4	ПВП	Cu(Ni) Ni(Cu) NiO	0,3620 0,3552 -	24,0 - -

Cu(Ni) катуу эритмесинин тор параметри беттик-активдүү заттардын (БАЗ) болушуна карабастан дээрлик бирдей мааниге ээ ($a = 0,3621$ нм) (таблица 1). Cu(Ni) катуу эритмесинин тор параметри жез менен никелдин тор параметрлеринен чоң. Ошондуктан бул катуу эритме, божомол боюнча, киришме тибиндеги катуу эритме болуп саналат.

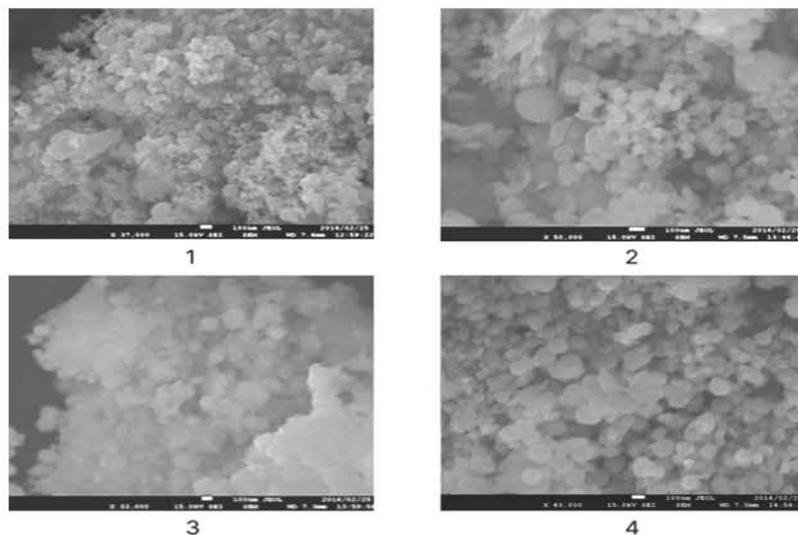
Ni(Cu) катуу эритмеси — алмашуу тибиндеги катуу эритме, анткени анын тор параметри никелдин тор параметринен ($a = 0,3524$ нм) чоң, бирок жездин тор па-

раметринен ($a = 0,3615$ нм) кыйла кичине. Тор параметринин эң жогорку мааниси (0,3552 нм) ПВП катышуусунда металлдардын катышы 1:1 болгон эритмеден алынган Ni(Cu) катуу эритмесинен тиешелүү. Демек, бул катуу эритме курамында эң көп жезди камтыйт.

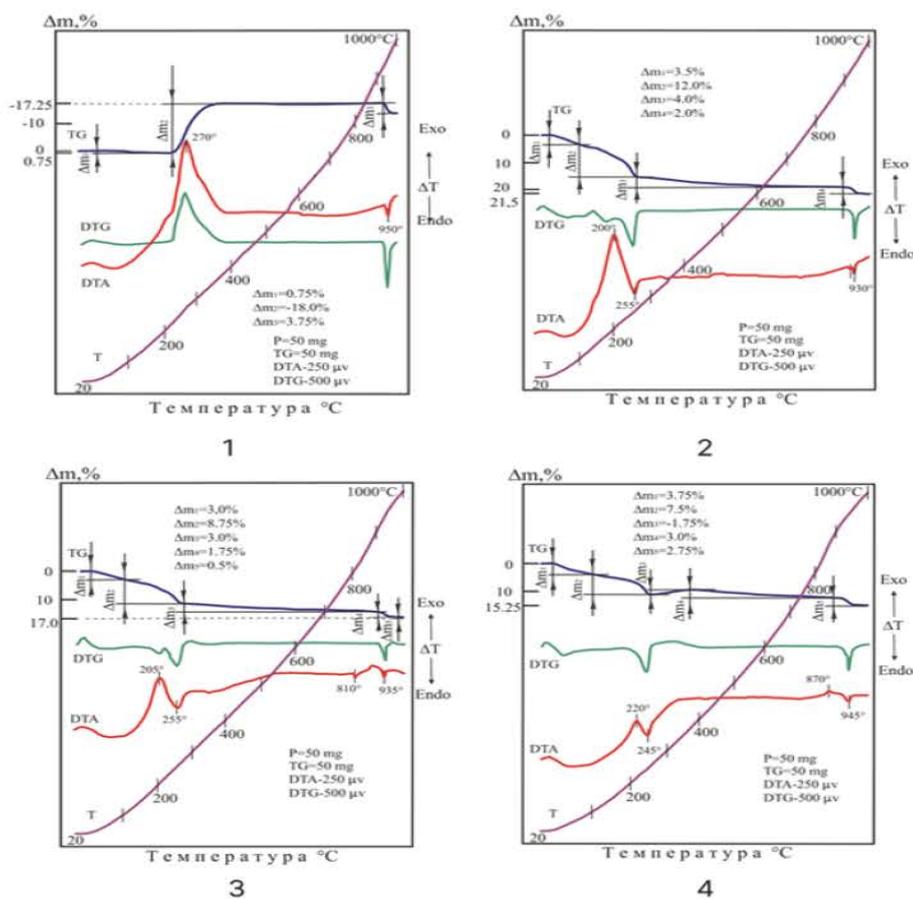
Микрофотосүрөттөрдү талдоонун жана фазалардын кристаллиттеринин когеренттик чачыроо аймактарынын (КЧА) өлчөмдөрүн эсептөөнүн негизинде Cu-Ni системасынын композити нанодисперстүү система экендиги аныкталган. Стабилдештирүү даражасына же беттик-активдүү

заттардын (БАЗ) табиятына карабастан, композит фазаларынын бөлүкчөлөрүнүн

өлчөмү 20–30 нмди түзүп, алар ар түрдүү өлчөмдөгү агрегаттарды пайда кылат (2-сүрөт).



Сүрөт 2. Cu-Ni системасынын стабилдештирилбеген (1) жана желатин (2), ДДСН (3) жана ПВП (4) менен стабилдештирилген композиттеринин СЭМ-фотографиялары. 3-сүрөттө эритмедеги металлдардын 1:1 молдук катышында Cu-Ni системасынын стабилдештирилбеген (1) жана БАЗ менен стабилдештирилген композитинин дериватограммалары берилген



Сүрөт 3. Cu-Ni системасынын стабилдештирилбеген (1) жана желатин (2), ДДСН (3) жана ПВП (4) менен стабилдештирилген композитинин дериватограммалары

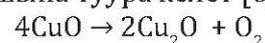
Cu-Ni системасынын дериватограммаларынын анализинин натыйжалары таблицада 2 көрсөтүлгөн.

Таблица 2. Cu-Ni системасы композитинин абада 1000°Cге чейин ысытканда пайда болуучу процесстер

№	БАЗ	Термоэффекттер			Процесстер	Үлгүнүн Δm, %	Термолиздин продуктасы
		Тип	Интенсив.	t макс., °C			
1	-	Эндо	Начар	100	H ₂ O бууланышы	-0,75	H ₂ O буусу
		Экзо	Күчтүү	270	Металлдардын нанобөлүкчөлөрүнүн кычкылданышы	+18,00	NiO, CuO
		Эндо	Орточо	950	CuO ажырашы	-3,75	Cu ₂ O, O ₂
2	Желатин	Эндо	Начар	90	Испарение H ₂ O	-3,50	H ₂ O буусу
		Экзо	Күчтүү	200	Желатиндин кычкылданышы	-12,00	CO ₂ , H ₂ O
		Эндо	Орточо	255	Желатиндин кычкылдануу продуктасынын сублимациясы	-4,00	Газ абалындагы заттар
		Эндо	Орточо	930	CuO ажырашы	-2,00	Cu ₂ O, O ₂
3	ДДСН	Эндо	Начар	100	H ₂ O бууланышы	-3,00	Пары H ₂ O
		Экзо	Күчтүү	205	ДДСН кычкылданышы	-8,75	CO ₂ , H ₂ O
		Эндо	Орточо	255	ДДСН кычкылдануу продуктасынын сублимациясы	-3,00	Газообразные вещества
		Эндо	Начар	810	Металлдардын нанобөлүкчөлөрүнүн балкышы	-	Расплав
		Эндо	Орточо	930	CuO ажырашы	-1,75	Cu ₂ O, O ₂
4	ПВП	Эндо	Начар	80	H ₂ O бууланышы	-3,75	Пары H ₂ O
		Экзо	Күчтүү	220	ПВП кычкылданышы	-7,50	CO ₂ , H ₂ O
		Эндо	Орточо	245	ПВП кычкылдануу продуктасынын сублимациясы	-3,00	Газообразные вещества
		Экзо	Начар	870	-	-	-
		Эндо	Орточо	945	CuO ажырашы	-1,75	Cu ₂ O, O ₂

Cu-Ni системасынын туруксуздашпаган композитинин DTG дериватограммасынын ийри сызыгында (3-сүрөт, 2-таблица) бир экзотермикалык жана эки эндотермикалык эффект бар. 100°C начар эндотермикалык эффект нымдуулуктун бууланышына туура келет жана үлгү массасынын бир аз төмөндөшү (-0,75%) менен коштолот. 270°Cгы интенсивдүү экзотермикалык эффект металлдардын катуу эритмелери түрүндөгү композиттин металл фазаларынын жогорку дисперстүү күкүмдөрүнүн кычкылдануусунун термо-химиялык процессине туура келет: $Cu, Ni + O_2 \rightarrow CuO + NiO$

Белгилей кетсек, композиттин металл фазаларынын кычкылданышы 240-400°C температуранын диапазонунда жүрөт жана ошол эле учурда металл оксиддеринин пайда болушунун эсебинен үлгүнүн массасы 18%ке көбөйөт. 950°C орточо интенсивдүүлүктө эндотермикалык эффект схема боюнча эки валенттүү жез кычкылынын CuO ажырашына туура келет [6]:



Бул процесс үлгүнүн массасынын 3,75% азайышы менен коштолот.

Желатин, ДДСН жана ПВП катышуусунда алынган Cu-Ni системасынын композиттеринин дериватограммаларынын

TG жана DTG ийри сызыктарынын жүрүшү беттик активдүү зат жок учурда алынган композиттин дериватограммасынын тиешелүү ийри сызыктарындагы өзгөрүүлөрдөн айырмаланат (3-сүрөт).

Беттик-активдүү заттар менен турукташкан DTG ийри сызыктарында нымдуулуктун буулануу (80-100°C) жана жез кычкылынын CuO (930-945°C) ажыроо процесстерине туура келген эндотермикалык эффекттер бар (2-табл.). Беттик-активдүү заттар менен турукташкан композиттердин курамында нымдуулук жогорулайт, демек, бууланууда үлгүлөрдүн массасынын азайышы 3,00-3,75% түзөт.

Бул турукташтырылбаган композиттин нымдуулугунан 4-5 эсе көп. Беттик активдүү зат болгон учурда CuO оксидинин термикалык ажыроосунан үлгүнүн салмагынын азайышы 1,75-2,00% түзөт.

Беттик активдүү зат менен турукташтырылган композиттин үлгүлөрүнүн DTG дериватограммаларында 200°C, 205°C жана 220°C максимумдары менен жетишээрлик интенсивдүү экзотермикалык эффекттер байкалат, алар тиешелүүлүгүнө жараша желатин, ДДСН жана ПВП молекулаларынын кычкылданышын мүнөздөйт, натыйжада үлгүлөрдүн массасы 12%, 8,75% жана 7,50% азаят.

Беттик активдүү зат менен турукташтырылган композиттин үлгүлөрүнүн дериватограммалары ошондой эле 255°C жана 245°C температурада орточо интенсивдүүлүктүн эндотермикалык эффектилери менен мүнөздөлөт, бул БАЗдын кычкылдануу продуктуларынын сублимациясына таандык болушу мүмкүн. Бул процесстердин натыйжасында үлгүлөрдүн массасы 3-4% га төмөндөйт.

ДДСН менен стабилдештирилген композиттин дериватограммасынын өзгөчөлүгү - бул DTG ийри сызыгында 810°C төмөн интенсивдүүлүктөгү эндотермикалык эффекттин болушу, ал композиттин наноөл-

чөмдүү металл фазаларынын балкышына байланыштуу болушу мүмкүн, анткени бул учурда үлгүнүн массасы өзгөрбөйт (3.5-сүрөт). Белгилүү болгондой [39] металл нанопорошоктору макроскопиялык металлдардын балкуу температурасына салыштырмалуу төмөн балкуу температурасына ээ. Массивдүү жез жана никель тиешелүү түрдө 1083°C жана 1455°C да балкыйт [40].

Белгилеп кетүүчү нерсе, беттик-активдүү заттар менен стабилдештирилген композиттик үлгүлөрдүн дериватограммаларынын DTG ийри сызыгында металл фазаларынын кычкылданышын мүнөздөгөн экзотермикалык эффекттер жок жана ошого жараша үлгүнүн салмагынын өсүшү байкалбайт (3-сүрөт). Бул жез менен никельди биргелешип калыбына келтирүү учурунда беттик активдүү заттын катышуусунда металл фазаларынын калыбына келген бөлүкчөлөрүнүн бетинде БАЗ молекулаларынын коргоочу катмары пайда болуп, бул бөлүкчөлөрдүн кычкылданышын болтурбай турганын көрсөтүп турат.

Ошентип, дифференциалдык термикалык анализ ыкмасын колдонуу менен нанобөлүкчөлөрү беттик активдүү заттар менен турукташпаган Cu-Ni системасынын композитинин металл фазалары абанын атмосферасында ысытылганда 240-400°C температура интервалында кычкылтек менен кычкылданышы аныкталды. Металл нанобөлүкчөлөрү үчүн стабилизатор катары колдонулган беттик активдүү заттар алардын кычкылдануусуна жол бербөөчү коргоочу катмарды түзөт.

Дериватографиялык анализ боюнча беттик активдүү заттардын курамы алардын жаратылышына жараша 10,50%тен (ПВП) 16,00%ке (желатинге) чейин жетет. Дериватографиялык изилдөөлөр ДДСН менен стабилдештирилген Cu-Ni системасынын композитинин наноөлчөмдүү металлдык фазаларынын балкуу температурасын аныктоого мүмкүндүк берди.

Адабияттар

1. Захаров Ю.А., Пугачев В.М., Васильева О.В., Карпушкина Ю.В., Просвирин И.П., Лырщикова С.Ю. Нанокристаллические порошки системы никель-медь // Вестник Кемеровского государственного университета 2014 № 3 (59) Т. 3. – С. 201-210.

2. Пугачев В.М., Захаров Ю.А., Васильева О.В., Карпушкина Ю.В., Додонов В.Г., Датий К.А. Фазовый состав наноструктурированной системы никель-медь, получаемой восстановлением

из растворов солей // Вестник Кемеровского государственного университета 2015 № 1 (61) Т. 1. – С.39-44.

3. Moganavally P., Suresh R., Deepa M. Synthesis and Characterization of Bimetallic CuNi Nanoparticles // Journal of Applied Chemistry, 2014, Volume 7.- P. 34-36.

4. Явуз Жошкун, Сатывалдиев А.С. Фазовый состав продуктов совместного восстановления меди и никеля // Наука, новые технологии и инновации Кыргызстана, 2016, №9. - С.75-78.

5. Явуз Жошкун, Сатывалдиев А.С. Влияние додецилсульфата натрия на фазовый состав продуктов совместного восстановления меди и никеля // Наука, новые технологии и инновации Кыргызстана, 2016, №12. - С.72-74.

6. Сатывалдиев А.С., Бакенов Ж.Б., Кукеев А.С. Термическая активность композитов системы Cu-Ni, полученных методом химического восстановления // Наука, новые технологии и инновации Кыргызстана 2020. №11. –С.36-40 .

7. Ильин А.П., Коршунов А.В., Толбанова А.О. Структура, свойства и проблемы аттестации нанопорошков металлов // Известия Томского политехнического университета, 2009, т.314, №3. – С. 35-40.

8. Авчинникова Е.А., Воровьева С.А. Синтез и свойства наночастиц меди, стабилизированных полиэтиленгликолем // Вестник БГУ, 2013, сер.7, №3. – С. 12-16.

9. Борыняк Л.А., Чернышев А.П. Метод расчета эквивалентной температуры спекания нанопорошков // Обработка металлов, 2013, № 2 (59) – С. 39-43.

10. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник: Справ. изд./ Под ред. А.А. Потехина и А.И. Ефимова – 3-ое изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1991. – 432 с.