

ОШ МАМЛЕКЕТТИК УНИВЕРСИТЕТИНИН ЖАРЧЫСЫ. ХИМИЯ. БИОЛОГИЯ.
ГЕОГРАФИЯ

ВЕСТНИК ОШСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА. ХИМИЯ. БИОЛОГИЯ.
ГЕОГРАФИЯ

JOURNAL OF OSH STATE UNIVERSITY. CHEMISTRY. BIOLOGY. GEOGRAPHY

e-ISSN: 1694-8688

№1(6)/2025, 63-70

ХИМИЯ

УДК: 537.311.1:541.182.023.4

DOI: [10.52754/16948688_2025_1\(6\)_8](https://doi.org/10.52754/16948688_2025_1(6)_8)

**ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ ХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ
СИСТЕМ Cu-Ni И Cu-Co ГИДРАЗИНОМ**

Cu-Ni ЖАНА Cu-Co СИСТЕМАЛАРЫНЫН ГИДРАЗИН МЕНЕН ХИМИЯЛЫК
КАЛЫБЫНА КЕЛТИРҮҮ ПРОДУКТУЛАРЫНЫН ФАЗАЛЫК КУРАМЫ

PHASE COMPOSITION OF PRODUCUS OF CHEMICAL REDUCTION SYSTEMS

Cu-Ni AND Cu-Co HYDRAZINE

Орозматова Гулнур Тынчылыковна

Орозматова Гулнур Тынчылыковна

Orozmatova Gulnur Tynchylykovna

к.х.н., доцент, Ошский государственный университет

Х.и.к., доцент, Ош мамлекеттик университети

Associate Professor, Osh State Univsity

gorozmatova11@gmail.com

0000-0001-6250-4384

Сатывалдиев Абдураим

Сатывалдиев Абдураим

Satyvaldiev Abduraim

д.х.н., профессор Кыргызский государственный университет им.И.Арабаева

Х. и. д., профессор Кыргыз мамлекеттик университети.И. Арабаев Атындагы КМУ

Arabaev Kyrgyz State University

satyvaldiev1948@mail.ru

0000-0002-1863-8913

Полотов Ибраим Жеңишбекович

Полотов Ибраим Жеңишбекович

Polotov Ibraim Zhenishbekovich

к.т.н., доцент, Ошский государственный университет

т.и.к., доцент, Ош мамлекеттик университети

t.i.k, associate professor Osh State University

ipolotov@oshsu.kg

0009-0005-1086-6339

Мурзакулова Батма Сыдыковна

Мурзакулова Батма Сыдыковна

Myrzakulova Batma Sydykovna

к.х.н., доцент, Ошский технологический университет им.М.М.Адышева

Х.и.к., доцент, М.М.Адышев атындагы Ош технологиялык университети

Associate Professor, M.M.Adyshev Osh Technological University

inteklab@gmail.com

0009-0000-0181-3626

Азизова Айзат Камалидиновна

Азизова Айзат Камалидиновна

Azizova Aizat Kamalidinovna

Магистр Ошского государственного университета

Магистрант Ош мамлекеттик университети

Master of Osh State University

aazizova038@gmail.com

0009-0007-5270-4308

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ ХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ СИСТЕМ Cu-Ni И Cu-Co ГИДРАЗИНОМ

Аннотация

Продукты восстановления систем Cu-Ni и Cu-Co были получены при совместном химическом восстановлении ионов меди с ионами никеля и ионов меди с ионами кобальта в отсутствие поверхностно-активных веществ и в присутствии додецилсульфата натрия (ДДСН) - $C_{12}H_{25}SO_4Na$ и бромид гексадецилтриметиламмония (БГДТМА) - $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$, которые являются соответственно анионо-активным и катионо-активным поверхностно-активными веществами. Методом рентгенофазового анализа установлено, что при химическом восстановлении систем Cu-Ni и Cu-Co гидразином образуются двух фазные продукты, состоящие соответственно из наноразмерных частиц меди и твердого раствора меди в никеле или в кобальте. Металлические фазы имеют ГЦК-решетку. На значение параметра решетки твердых растворов влияет ПАВ, которые являются стабилизаторами наночастиц металлических фаз.

Ключевые слова: гидразин, кобальт, медь, никель, наночастицы, химическое восстановление, твердые растворы

Cu-Ni ЖАНА Cu-Co СИСТЕМАЛАРЫНЫН ГИДРАЗИН МЕНЕН ХИМИЯЛЫК КАЛЫБЫНА КЕЛТИРҮҮ ПРОДУКТУЛАРЫНЫН ФАЗАЛЫК КУРАМЫ

PHASE COMPOSITION OF PRODUCUS OF CHEMICAL REDUCTION SYSTEMS Cu-Ni AND Cu-Co HYDRAZINE

Аннотация

Cu-Ni жана Cu-Co системаларынын калыбына келтирүү продуктулары никель иондору менен жез иондорун жана кобальт иондору менен жез иондорун беттик активдүү заттар жок жана натрийдин додецил сульфаты (ДДСН) - $C_{12}H_{25}SO_4Na$ жана гексадецилтриметиламмоний бромиди (БГДТМА)- $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$ менен бирге химиялык калыбына келтирүү жолу менен алынган, алар тиешелүүлүгүнө жараша анион-активдүү жана катион-активдүү беттик активдүү заттар. Рентгендик фазалык анализ ыкмасын колдонуу менен Cu-Ni жана Cu-Co системаларын гидразин менен химиялык калыбына келтирүүнүн натыйжасында жездин наноөлчөмдүү бөлүкчөлөрүнөн жана тиешелүүлүгүнө жараша никельдеги же кобальттагы жездин катуу эритмесинен турган эки фазалуу продуктылар пайда болоору аныкталган. Металлдык фазалар fcc торчосуна ээ. Катуу эритмелердин торчо параметринин маанисине металлдык фазалардын наноөлүкчөлөрүнүн стабилизаторлору болгон беттик активдүү заттар таасир этет.

Abstract

To improve the stability of scattered metal particles, surface-active substances (SAS) of different kind used as stabilizers for nanoparticles. The reduction composition products of the Cu- Ni and Cu-Co formed by accompanied chemical reduction of copper ions with nickel ions and copper ions with cobalt ions without SAS and in the presence of sodium dodecyl sulfate (DDSN) - $C_{12}H_{25}SO_4Na$ and hexadecyltrimethylammonium bromide - $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$, which are anionic and cationic surface-active substances, respectively. Using X-ray phase analysis, it was established that during the chemical reduction of Cu-Ni and Cu-Co systems with hydrazine, two-phase products are formed, consisting, respectively, of nano-sized copper particles and a solid solution of copper in nickel or cobalt. Metal phases have an fcc lattice. The value of the lattice parameter of solid solutions is influenced by surfactants, which are stabilizers of nanoparticles of metal phases.

Ачкыч сөздөр: Ачкыч сөздөр: гидразин, кобальт, жез, никель, наноөлүкчө, химиялык калыбына келтирүү, катуу эритмелер

Keywords: hydrazine, cobalt, copper, nickel, nanoparticles, chemical reduction, solid solutions

Введение

Переход от однокомпонентных металлических наночастиц к бинарным значительно расширяет перспективы их практического применения.

В этом плане определенный теоретический и практический интерес представляет изучение фазового состава продуктов совместного химического восстановления ионов меди с никелем или кобальтом, т.к. согласно диаграмме состояния системы Cu-Ni между компонентами этой системы существует непрерывный ряд твердых растворов, а в системе Cu-Co медь и кобальт образуют ограниченно растворимые твердые растворы [1].

Основным фактором, влияющим на ход совместного химического восстановления металлов, является различие величин их стандартных окислительно-восстановительных потенциалов (ОВП). Стандартные ОВП для систем с простыми ионами Cu^{2+}/Cu , Ni^{2+}/Ni и Co^{2+}/Co составляют соответственно +0,342 В, -0,257 В и -0,277 В [2], т.е. по сравнению с медью никель и кобальт характеризуются более отрицательным значением ОВП. В качестве восстановителя нами использован гидразин (N_2H_4), который не загрязняет восстановленный металл, т.к. при окислении его выделяется газообразный азот. Гидразин активным восстановителем является в щелочной среде. Поэтому химическое восстановление систем Cu-Ni и Cu-Co проводится в щелочной среде. В щелочной среде эти металлы образуют гидроксиды, а их значения стандартных ОВП сдвигаются в более отрицательную сторону и имеют соответственно следующие значения -0,22 В, -0,72 В и -0,73 В [2]. Это приводит к тому, что при совместном восстановлении ионов меди с ионами никеля или кобальта восстановление ионов меди протекает большей скоростью. Что влияет на фазовый состав продуктов восстановления систем Cu-Ni и Cu-Co [3].

Для повышения устойчивости синтезированных высокодисперсных частиц металлов используют поверхностно-активные вещества (ПАВ) различной природы в качестве стабилизаторов частиц металлов [4]. Продукты восстановления систем Cu-Ni и Cu-Co были получены при совместном химическом восстановлении ионов меди с ионами никеля и ионов меди с ионами кобальта в отсутствие ПАВ и в присутствии додецилсульфата натрия (ДДСН) - $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$ и бромид гексадецилтриметиламмония (БГДТМА) - $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, которые являются соответственно анионо-активным и катионо-активным ПАВ.

Химическое восстановление металлов можно осуществлять следующими двумя способами: добавлением восстановителя в раствор соли соответствующего металла (1-вариант); добавлением раствора соли металла в раствор восстановителя (2-вариант).

Ранее [5, 6] установлено, что при синтезе биметаллических наночастиц системы Cu-Ni добавлением восстановителя в смесь растворов солей меди и никеля, в составе продуктов восстановления, кроме металлических фаз, содержатся оксиды меди или никеля в зависимости от соотношения металлов в растворе. В этом варианте при подщелачивании раствора солей происходит образование труднорастворимых гидроксидов металлов, которые трудно восстанавливаются [6]. Поэтому для получения биметаллических наночастиц систем Cu-Ni и Cu-Co мы использовали 2-вариант. В этом способе в раствор восстановителя добавляется смесь растворов солей меди и никеля или кобальта, где металлы находятся в виде простых ионов, небольшими порциями и поэтому металлы восстановятся достаточно большой скоростью.

Материалы и методы (Materials and Methods)

Синтез биметаллических наночастиц систем Cu-Ni и Cu-Co проводился по следующей методике. Растворы металлов с одинаковой концентрацией были приготовлены из гидросульфатов меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, никеля $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и кобальта $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ марки «хч». В качестве восстановителя использован 63% раствор гидразина N_2H_4 . Раствор меди с раствором никеля или кобальта смешивался в определенных объемах, чтобы содержание металлов в растворе (в молях) составляло в соотношении $\text{Cu:Me}=1:1$, где Me – Ni, Co. При восстановлении металлов систем Cu-Ni и Cu-Co в присутствии ПАВ в смесь растворов меди и никеля или кобальта добавляется 0,4% раствор ПАВ в таком количестве, чтобы концентрация ПАВ в конечном растворе составляла 0,2%. Определенный объем восстановителя нагревается в водяной бане до 80°C и в этот раствор восстановителя добавляется смесь растворов металлов по каплям при непрерывном перемешивании. Осадок отделяется на центрифуге и промывается водой до нейтральной реакции, затем спиртом и высушивается при $70\text{--}80^\circ\text{C}$.

Для установления фазового состава продуктов восстановления систем Cu-Ni и Cu-Co использован метод рентгенофазового анализа. Дифрактограммы продуктов снимались на дифрактометре ДРОН-3 на медном отфильтрованном излучении. Проведена также оценка размеров областей когерентного рассеяния (dOKP) кристаллитов металлических фаз синтезированных продуктов по уширению рефлексов на дифрактограммах по формуле Шеррера [7].

Результаты и обсуждение (Results and Discussion)

Дифрактограммы продуктов восстановления систем Cu-Ni и Cu-Co

представлены на рис. 1, 2.

При химическом восстановлении систем Cu-Ni и Cu-Co гидразином происходит образование двух металлических фаз в каждой системе, не зависимо, от присутствия ПАВ (рис.1, 2). В обеих системах основной фазой является металлическая медь гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой типа NaCl, а второй фазой является металлический никель или кобальт, которые также имеют ГЦК-решетку. Параметры решетки металлических фаз приведены в табл.

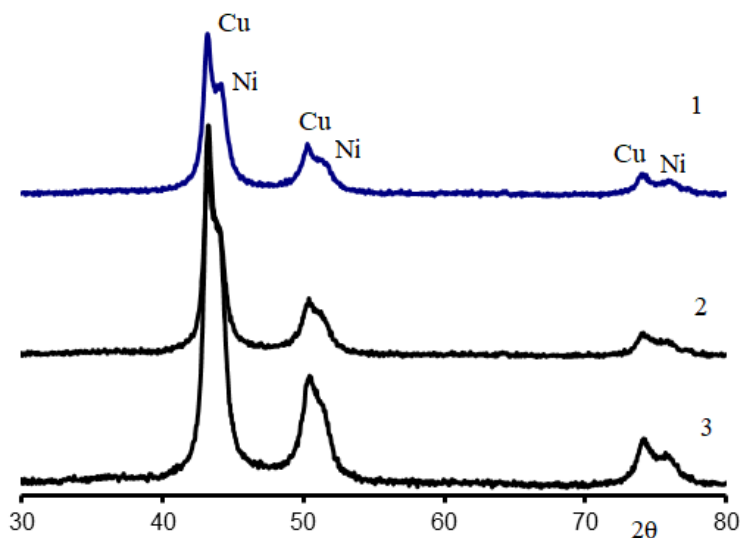


Рис. 1. Дифрактограммы продуктов химического восстановления системы Cu-Ni при соотношении металлов 1:1: 1- в отсутствии ПАВ; 2- в присутствии ДДСН; 3- в присутствии БГДТМА

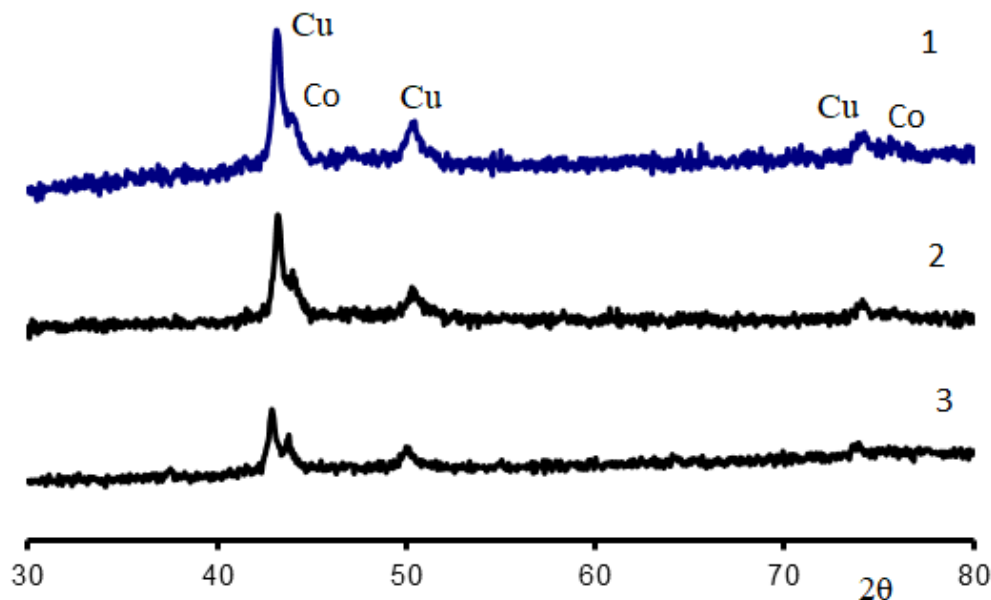


Рис. 2. Дифрактограммы продуктов химического восстановления системы Cu-Co при соотношении металлов 1:1: 1- в отсутствии ПАВ; 2- в присутствии ДДСН; 3- в присутствии БГДТМА

Табл.1. – Фазовый состав, параметры решетки и размер кристаллитов ($d_{\text{ОКР}}$) металлических фаз систем Cu-Ni и Cu-Co

№	Стабилизатор	Фазовый состав	Параметр решетки, нм	$d_{\text{ОКР}}$, нм
Система Cu-Ni				
1	-	Cu Ni	0,3618 0,3548	8,6 9,0
2	ДДСН	Cu Ni	0,3616 0,3558	7,2 8,3
3	БГДТМА	Cu Ni	0,3614 0,3556	7,8 8,3
Система Cu-Co				
1	-	Cu Co	0,3618 0,3552	9,1 8,3
2	ДДСН	Cu Co	0,3618 0,3565	8,4 10,2
3	БГДТМА	Cu Co	0,3641 0,3575	7,1 8,5

Значение параметра решетки металлической меди в продуктах системы Cu-Ni практически соответствует значению для чистой меди (0,3615 нм) и составляет от 0,3614 до 0,3618 нм

(табл.). Что позволяет предположить о том, что данная фаза состоит из металлической меди. Значение параметра решетки Вторая фаза продуктов восстановления системы Cu-Ni имеет параметр решетки от 0,3548 нм до 0,3558 нм, что значительно больше значения параметра решетки никеля (0,3524 нм), но меньше значения параметра решетки меди. Что подтверждает образование твердого раствора меди в никеле и который является твердым раствором замещения, Более богатый медью твердый раствор образуется при восстановлении системы Cu-Ni в присутствии ДДСА и соответственно данный твердый раствор имеет наибольшее значение параметра решетки.

Известно, что диаграмма состояния системы Cu-Ni характеризуется образованием непрерывного ряда твердых растворов между медью и никелем [1], Результаты рентгенофазового анализа показывают, что при совместном химическом восстановлении ионов меди и никеля происходит образование ограничено растворимого твердого раствора на основе никеля.

При совместном восстановлении ионов меди и кобальта гидразином также образуются двухфазные продукты, где основной фазой является металлическая медь. Металлическая медь, находящаяся в составе продуктов, полученных в отсутствии ПАВ и в присутствии ДДСА, имеет одинаковое значение параметра решетки (0,3618 нм), которое незначительно отличается от значения параметра решетки для чистой меди. Значение параметра решетки металлической меди, полученной при восстановлении системы Cu-Co в присутствии БГДТМА, составляет 0,3641 нм, что на 0,0026 нм больше значения параметра решетки чистой меди. Что, возможно, связано с образованием твердого раствора внедрения.

Кобальтовая фаза продуктов восстановления системы Cu-Co также имеет ГЦК-решетку и имеет значение параметра решетки от 0,3552 нм до 0,3575 нм в зависимости от условий синтеза. Эти значения больше значения параметра решетки β -Co (0,3537 нм) и меньше значения параметра решетки меди. Что указывает на образование твердого раствора меди в β -Co, который является твердым раствором замещения.

Согласно диаграмме состояния системы Cu-Co медь и кобальт образуют ограничено растворимые твердые растворы [1], Чем больше значение параметра решетки твердого раствора, тем больше твердый раствор содержит медь, Поэтому при восстановлении системы Cu-Co, в присутствии БГДТМА образуется твердый раствор более высоким значением параметра решетки. Для кобальта характерны две аллотропические модификации: α -Co и β -Co, которые отличаются по строению кристаллической решетки. α -Co устойчив до 4270С, а выше этой температуры устойчив β -Co. При химическом восстановлении системы Cu-Co образуется β -Co с ГЦК-решеткой. Из расчета размеров ОКР кристаллитов фаз видно, что биметаллические системы Cu-Ni и Cu-Co являются нанодисперсными. Не зависимо от стабилизации и природы ПАВ частицы фаз биметаллических систем имеют размеры от 7 до 10 нм.

Заключение, выводы (Conclusion)

Таким образом, при химическом восстановлении систем Cu-Ni и Cu-Co гидразином образуются двух фазные продукты, состоящие соответственно из наноразмерных частиц меди и твердого раствора меди в никеле или в кобальте. Металлические фазы имеют ГЦК-решетку. На значение параметра решетки твердых растворов влияет ПАВ, которые являются стабилизаторами наночастиц металлических фаз.

Литература

1. Диаграмма состояния двойных металлических систем: Справочник / Под ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1997, т.2. – 1024 с.
2. 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.
3. Явуз Жощкун, Сатывалдиев А.С. Фазовый состав продуктов совместного восстановления меди и никеля //Наука, новые технологии инновации Кыргызстана, 2016, №9. - С.75-78.
4. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах . - М.: Химия, 2000. - 672 с.
5. Исраилова Г., Нурбекова А., Орозматова Г.Т., Мурзакулова Б.С. Изучение фазового состава продуктов совместного восстановления меди и никеля в присутствии стабилизатора // Сб. научных статей межд. научно-практ. конф. «Теоретические и прикладные аспекты естественнонаучного образования» г.Чебоксары, 2023.-С.222-227.
6. Захаров Ю.А., Пугачев В.М. и др. Нанокристаллические порошки системы никель-медь // Вестник Кемеровского государственного университета, 2014, т. 3, № 3. – С.201-210.
7. Авчинникова Е.А., Воровьева С.А. Синтез и свойства наночастиц меди, стабилизированных полиэтиленгликолем //Вестник БГУ, 2013, сер.7, №3. – С. 12-16.