

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ОКСИДА МЕДИ

А.И. Циммерман<sup>1</sup>, Ю.Л. Шаненкова<sup>2</sup>, М.И. Гуков<sup>1</sup>

<sup>1,2</sup>Томский политехнический университет  
ЭНИН, ЭПП, <sup>1</sup>5Г42

Сверхпроводящие материалы являются наиболее перспективными в области электроэнергетики. Благодаря своим свойствам данные материалы способны проводить электроэнергию без потерь. Соединение элементов иттрия, бария, меди и кислорода на данный момент являются наиболее перспективными материалами в области сверхпроводников, так как имеют высокое значение критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние. Для получения данного вида сверхпроводника необходимы оксид иттрия  $Y_2O_3$ , углекислый барий  $BaCO_3$  и оксид меди  $CuO$  [1]. Также стоит отметить, что оксиды меди (II) широко используются как антибактериальные продукты [2], в различных установках, например, печатной электронике, защите древесины, преобразовании солнечной энергии, высокоскоростного транспорта, в катализе [3], для придания медицинским материалам биоцидных свойств [4]. Кроме того, наноструктуры  $CuO$  были изучены в качестве нового класса анодных материалов для аккумуляторных литий-ионных батарей и в качестве электродных материалов для суперконденсаторов [5].

На сегодняшний день существует достаточно большое количество методов получения оксида меди: высокотемпературный процесс окисления [5], электрический взрыв проводников [6], электролиз  $Cu$  с использованием переменного тока промышленной частоты [7]. Одним из перспективных методов синтеза нанодисперсных материалов является получение в высокоскоростной импульсной струе плотной электроэрозионной плазмы. В НИ ТПУ разработан метод плазмодинамического синтеза на основе импульсного сильноточного коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ), с помощью которого возможно получение нанодисперсного  $CuO$  [8]. Преимущества данного метода следующие: возможность реализации процесса в течение короткого промежутка времени, высокие достигаемые температуры и, соответственно, высокие скорости охлаждения.

С помощью коаксиального магнитоплазменного ускорителя с медными электродами была произведена серия экспериментов при разных энергетических, геометрических параметрах системы. На рисунке 1 представлены типичные осциллограммы напряжения и тока,

полученные при  $C = 28,8$  мФ,  $U_{ЗАР} = 2$  кВ, накопленная энергия  $W_c = 57,6$  кДж, атмосферное давление в камере-реакторе  $p = 1$  атм. Из осциллограмм видно, что процесс длится примерно 600 мкс, амплитудные значения тока  $I_m = 124$  кА и напряжения  $U_m = 1,08$  кВ. Электрическая мощность, развиваемая ускорителем, находится из выражения:  $P(t) = U(t) \cdot i(t)$ . Таким образом, максимальная мощность ускорителя составляет 134 кВт. Полная подведенная энергия в данном случае составила 35 кДж.

В момент времени  $t_0 = 0$  (рисунок 1) силовые ключи в цепи разряда емкостного накопителя замыкаются, начинает протекать ток. Время  $t_1$  соответствует моменту времени зажигания дуги в канале формирования плазменной структуры. В момент времени  $t_2$  плазменная структура разряда выходит из ускорительного канала и происходит истечение плазмы в объем камеры-ректора, как это видно из фотографии на рисунке 2. С помощью фотографии можно определить скорость на срезе ускорительного канала и среднюю скорость плазменно-динамической струи в ускорительном канале, их значения соответственно равны 2,60 км/с и 3,73 км/с.

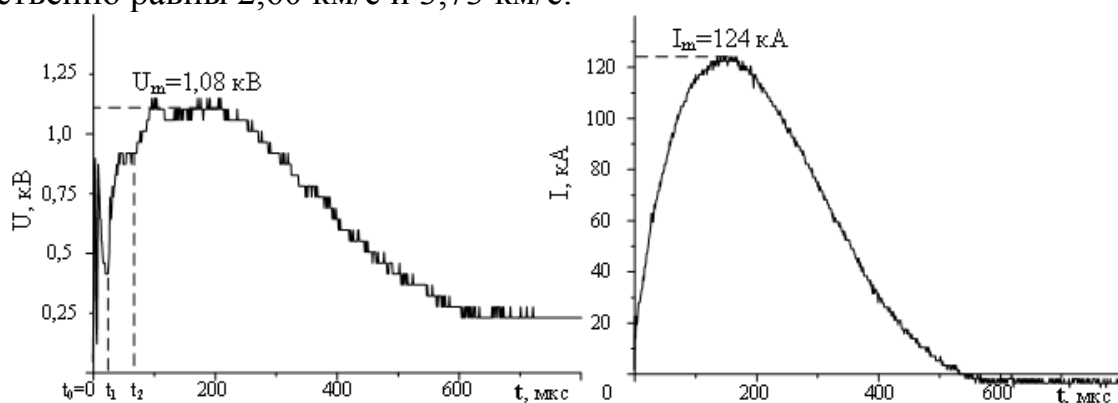


Рис. 1. Типичные осциллограммы напряжения и тока

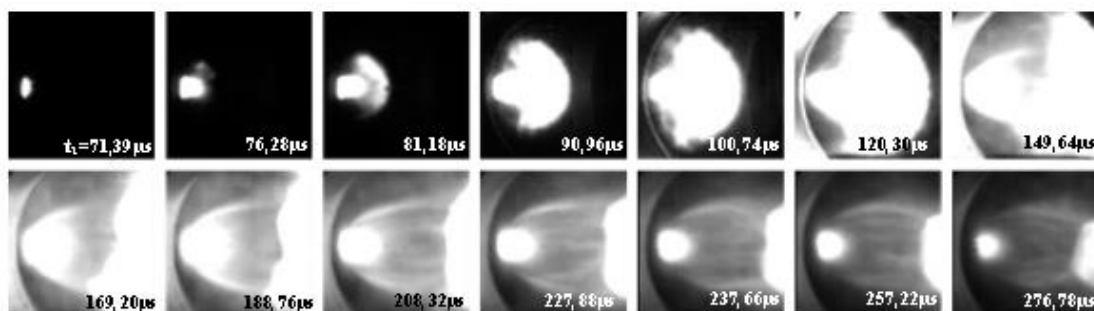


Рис. 2. Фотограмма гиперскоростной плазменной струи, истекающей из ускорительного канала КМПУ

Для исследования фазового состава синтезированного продукта в ходе эксперимента изменялось давление в камере-реакторе. В таб-

лице 1 представлены параметры экспериментов, в том числе указаны давление в камере реакторе  $P$ , зарядная ёмкость  $C$ , зарядное напряжение  $U_{зар}$ , энергия накопителя  $W_C$  и выделившаяся энергия  $W$ , а также фазовый состав продуктов.

Табл. 1. Параметры экспериментов

№	P, атм.	C, мФ	U <sub>зар</sub> , В	W <sub>C</sub> , кДж	W, кДж	Фазовый состав, %			
						CuO	Cu <sub>2</sub> O	Cu	Cu(OH) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O
1	0,5/0,5 O <sub>2</sub> /воз.	14,4	2,0	28,8	21,5	77,9	6,1	1,0	15,0
2	0,8/0,2 O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	14,4	2,0	28,8	23,0	77,8	3,4	18,8	-
3	1,0 O <sub>2</sub>	27,6	1,3	23,3	17,4	93,3	4,9	1,8	-

Из таблицы 1 видно, что продукт, синтезированный в атмосфере кислород-воздух (50%/50%) (опыт №1) имеет следующий фазовый состав: оксид меди (II) CuO, оксид меди (I) Cu<sub>2</sub>O, медь Cu и гидратированный гидроксид меди Cu(OH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O. Присутствие меди объясняется тем, что ускорительный канал КМПУ выполнен из меди. Ожидаемый оксид меди представлен в двух видах соединения с разными валентностями. Так как, Cu<sub>2</sub>O является менее стабильным материалом в отличие от CuO, следовательно, необходимо уменьшить процентное содержание данной фазы в продукте. Фаза Cu(OH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O образуется за счёт присутствия в камере-реакторе воздуха. Эксперимент под номером 2 (таблица 1) был произведён в атмосфере O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> с процентным содержанием 80% к 20% соответственно. Из таблицы видно, что в синтезированном продукте, полученном в данной атмосфере, отсутствует фаза Cu(OH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O. Однако процентное содержание ожидаемой фазы оксида меди (II) не увеличилось. Для увеличения массового содержания CuO объём камеры-реактора заполнялся чистым кислородом (100%). В результате получено существенное увеличение процентного содержания CuO до ~94%. Таким образом, для получения оксида меди (II) с чистотой до 94% необходимо проводить эксперимент в атмосфере кислорода без дополнительных примесей. На рисунке 3 представлена рентгеновская дифрактограмма продукта синтеза опыта №3 (таблица 1). Фазовый анализ продукта проведен с помощью программы Powder-Cell и базы структурных данных PDF 4. Из рисунка видно, что полученный материал состоит в основном из CuO, также присутствуют фазы меди и оксида меди (I) на уровне следов.

Таким образом, в работе показано, что с помощью коаксиального магнитоплазменного ускорителя возможно получение ультрадисперсного оксида меди. Наибольшее массовое содержание (94%) требуемой фазы CuO получается в кислородной среде.

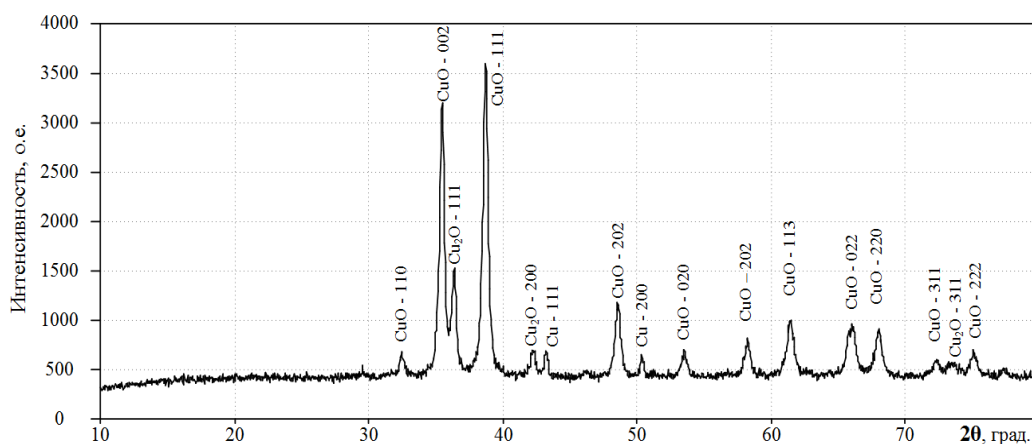


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма продукта синтеза

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Гинзбург В.Л., Андриюшин Е.А. Сверхпроводимость. – М.: Альфа-М, 2006. – 112 с.
2. Ramskova T., Croteaub M.-N., Forbesc V.E., Selck H. Biokinetics of different-shaped copper oxide nanoparticles in the freshwater gastropod, *Potamopyrgus antipodarum* // *Aquatic Toxicology*. – 2015. – № 163. – P. 71–80
3. Jing X., Park J.H., Peters T.M., Thorne P.S. Toxicity of copper oxide nanoparticles in lung epithelial cells exposed at the air–liquid interface compared with in vivo assessment // *Toxicology in Vitro*. – 2015. – Vol. 29. – P. 502–511
4. Гарасько Е.В., Тесакова М.В., Чуловская А.С. и др. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. – 2008. – Т. 51. – № 10. – С. 116–119
5. Ananth A., Dharaneedharan S., Neo M.-S., Mok Y.S. Copper oxide nanomaterials: Synthesis, characterization and structure-specific antibacterial performance // *Chem. Eng. Jour.* – 2015. № 262. – P. 179–188
6. Назаренко О.Б., Тихонов Д.В. // *Огнеупоры и техническая керамика*. – 2006. – № 10. – С. 25–29
7. Коробочкин В.В., Усольцева Н.В., Горлушко Д.А., Балмашнов М.А. // *Известия Томского политехнического университета*. – 2010. – Т. 317. – № 3. – С. 3–16
8. Пат. 137443 РФ. МПК7 H05H 11/00. Коаксиальный магнитоплазменный ускоритель / А.А Сивков, А.С. Сайгаш, Ю.Л. Колганова. Заявлено 24.09.2013; Опубликовано 10.02.2014, Бюл. № 4. – 6с.

Научный руководитель: А.А. Сивков, д.т.н., профессор каф. ЭПП ЭНИН ТПУ.