

ВЛИЯНИЕ ГАЗОВОЙ АТМОСФЕРЫ НА ПРОДУКТ ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА В СИСТЕМЕ CU-O

А.И. ЦИММЕРМАН, Ю.Л. ШАНЕНКОВА, М.И. ГУКОВ

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Энергетический институт
E-mail: alextsimmer@yandex.ru

INFLUENCE OF GASEOUS ATMOSPHERE ON PLASMA DYNAMIC SYNTHESIS PRODUCT IN CU-O SYSTEM

A.I. TSIMMERMAN, YU.L. SHANENKOVA, M.I. GUKOV

National Research Tomsk Polytechnic University, Institute of Power Engineering
E-mail: alextsimmer@yandex.ru

Annotation. High-temperature superconductive material are widely investigated due to a large number of application areas. Copper oxide is one of the most important component in these products. This paper shows the results in synthesis of ultradispersed copper oxide in the system based on coaxial magnetoplasma accelerator. The influence of gaseous atmosphere on phase content of the final product was investigated to find the best one for copper oxide yield. Using the pure 100 % volume oxygen atmosphere increase the yield of copper oxide (II) up to 94 %.

Сверхпроводники – это материалы, в которых при охлаждении до некоторой критической температуры резко уменьшается удельное сопротивление до нуля. В 1911 году Каммерлинг-Оннес впервые наблюдал резкое падение электрического сопротивления ртути при температуре ниже 4,1 К, это явление получило название сверхпроводимости [1]. В 1986 году Карл Мюллер и Георг Беднорц совершили грандиозный прорыв, открыв новый тип сверхпроводников, получивших название высокотемпературных [2,3]. Главной заслугой данного открытия было доказательство того, что соединения на основе оксидов меди являются высокотемпературными сверхпроводниками, причем в зависимости от структуры, процентного содержания и фазы связи Cu-O можно повысить критическую температуру перехода материала в сверхпроводящее состояние. Известно, что критическую температуру перехода материала в сверхпроводящее можно увеличить до 165 К [4]. Оксид меди (II) – один из основных компонентов, благодаря которому достигаются высокие значения температуры перехода в сверхпроводящее состояние.

CuO является полупроводником p-типа с узкой запрещенной зоной (1,2 эВ) [5]. Он используется в газовых датчиках, биосенсорах, фотодетекторах, магнитных носителях, фотокатализе и др. [5]. Проблема синтеза нанодисперсного оксида меди CuO с высоким процентным содержанием (до 95 %) хорошо известна [6]. Применяемые на сегодняшний день методы в основном базируются на использовании сложных химических процессов. При этом синтез оксидов меди, получаемых данными способами, с наноразмерной структурой является актуальной проблемой.

В данной работе была рассмотрена возможность получения ультрадисперсного порошка CuO с помощью плазмодинамического метода и исследованы его характеристики. Данный способ синтеза основан на использовании импульсного высокопоточного коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ) эрозийного типа [7]. Благодаря данной установке, возможно получение нанодисперсных порошков различного химического состава [8]. Достоинствами данного метода являются: быстрое действие, экологичность и простота. Дисперсность получаемых продуктов

является достаточно низкой, а чистота выхода продукта, полученного данным методом, может достигать 99% [9].

Синтезированный продукт плазмодинамического метода анализировался следующими современными методами: методом сканирующей электронной микроскопии (Hitachi TM 3000), рентгеновской дифрактометрии (Shimadzu XRD 7000), а также с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии (Philips CM 12).

На рисунке 1 представлены SEM-снимки дисперсного продукта плазмодинамического синтеза при помощи сканирующей электронной микроскопии. Данные снимки получены при увеличении $\times 5000$. По данным снимкам видно, что синтезированный порошок сильно агломерирован и средний размер данных агломератов составляет около 20 мкм. Стоит отметить, что данный вид анализа не дает полной визуализации и данных о размерах и фазовом составе полученного продукта, поэтому дальнейшее изучение производилось методом рентгеновской дифрактометрии.

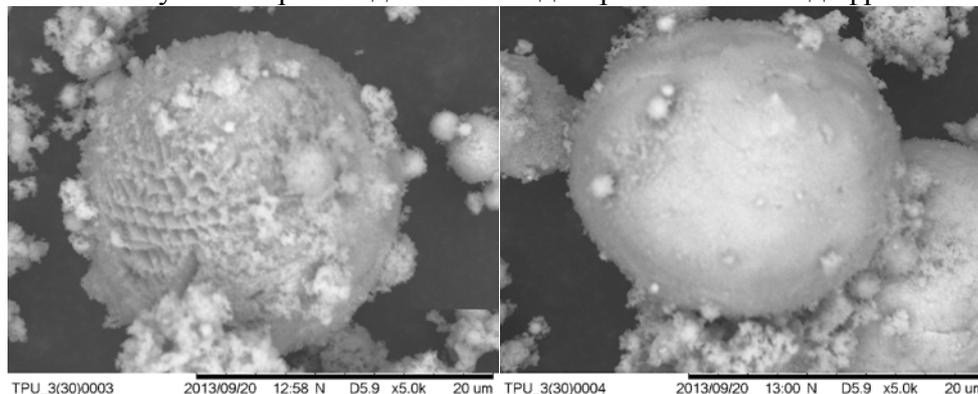


Рисунок 1. SEM-снимки синтезированного материала

Данные рентгеновской дифрактометрии (XRD-картины) полученного продукта плазмодинамического синтеза представлены на рисунке 2. Идентификация фаз осуществлялась с использованием программной среды PowderCell 2.4 и баз структурных данных PDF2+ и PDF4. С целью проведения сравнительного анализа, рентгеновские дифрактограммы взяты с трех экспериментов, которые проводились в различных атмосферах (воздух с кислородом, азот с кислородом, чистый кислород). В полученных результатах анализа были идентифицированы следующие кристаллические фазы: Cu (SPGR Fm3m, cubic), CuO (SPGR Cc, monoclinic), Cu₂O (SPGR Pn-3m, cubic), CuO₁₉ (SPGR P 2_1 2_1 2_1, rhombic) и Cu(OH)₂·H₂O (SPGR P1, triclinic).

Эксперимент, дифрактограмма которого представлена на рисунке 2а, проводился в атмосфере кислород-воздух (50%/50%) (продукт № 1). По полученным данным видно, что в продукте преобладает кристаллическая фаза CuO, однако в фазовом составе также присутствует фаза гидратированного гидроксида меди Cu(OH)₂·H₂O, образование которой является следствием проведения эксперимента в воздухе.

Во втором эксперименте (продукт № 2) атмосфера состояла на 80% из кислорода и 20% из азота. По дифрактограмме заметно, что в данном эксперименте отсутствует ненужная фаза в продукте плазмодинамического синтеза – Cu(OH)₂·H₂O, однако оксид меди идентифицировался двумя фазами: CuO₁₉ (ромбоэдрическая

структура) и CuO (моноклинная структура). Также стоит отметить, что, сравнивая дифрактограммы второго опыта с первым и третьем, можно заметить рост интенсивности рефлексов фазы оксида меди (I), а рефлексы фазы оксида меди (II), наоборот, уменьшаются. Возможно это связано с присутствием азота в рабочей камере-реакторе при проведение эксперимента.

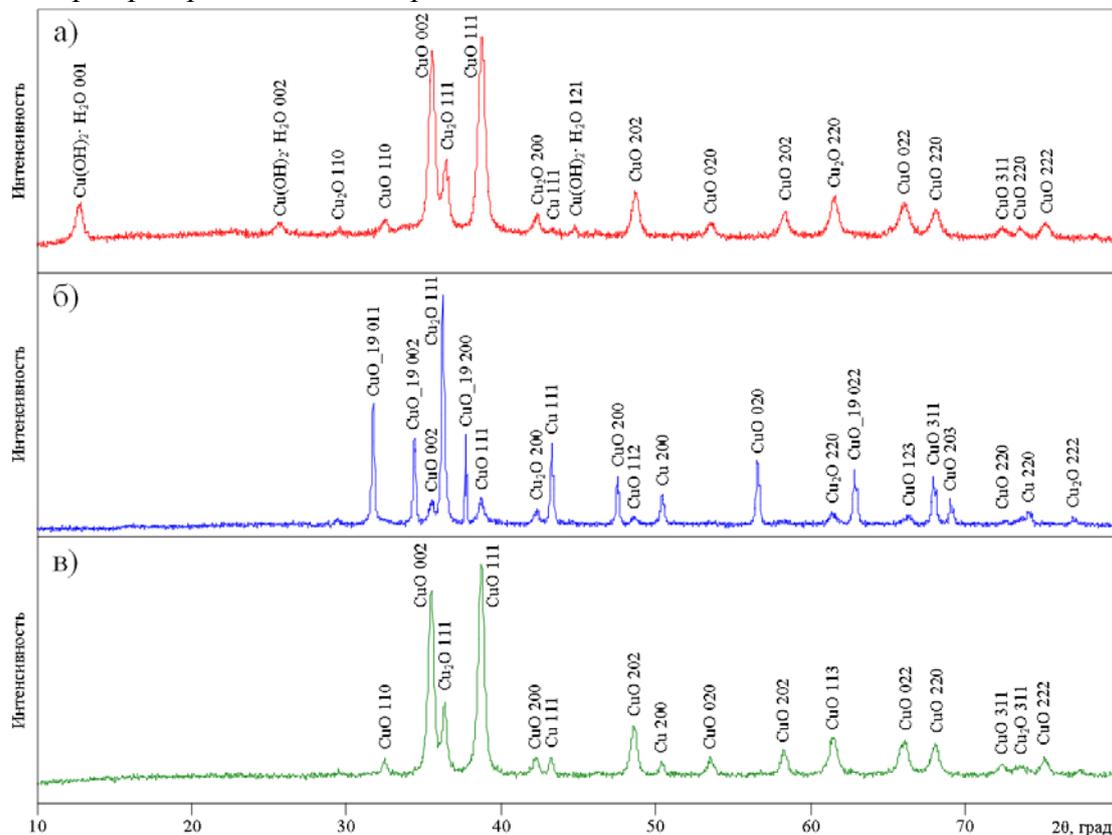


Рисунок 2. Рентгеновские дифрактограммы синтезированных материалов

В третьем эксперименте, дифрактограмма которого изображена на рисунке 2в (продукт № 3), атмосфера состояла из чистого кислорода. Заметно значительное уменьшение фазы Cu_2O и увеличение фазы CuO , а также полное отсутствие гидратированного гидроксида меди и других лишних примесей. С помощью программы PowderCell 2.4 было подсчитано процентное содержание всех кристаллических фаз в продукте № 3. Таким образом, процентное содержание идентифицируемых фаз распределилось следующим образом: CuO – 94 %, Cu_2O – 4,5 % и Cu – 1,5 %.

Для подтверждения рентгеноструктурного анализа полученный продукт исследовался на просвечивающем электронном микроскопе. На рисунке 3 представлены светлопольные и темнопольные рисунки, а также дифракционная картина синтезированного продукта № 3. Размер частиц полученного материала варьируется от ~50 нм до ~200 нм. Большинство частиц-кристаллитов имеют геометрически правильные формы с прямолинейными ребрами и плоскими гранями. Электронная дифракция с выделенной области (SAED) имеет точечный характер. Подавляющее большинство рефлексов относится к отражениям на плоскостях кристаллитов CuO . Данный анализ является полным подтверждением XRD-картины.

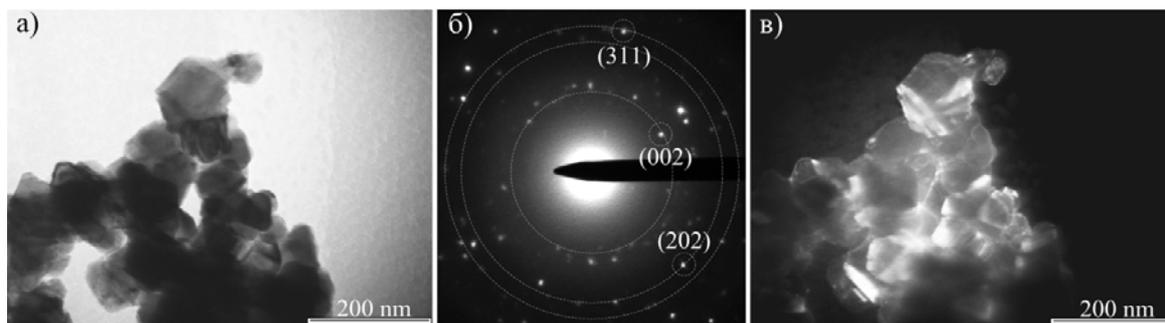


Рисунок 3. ТЕМ-снимки продукта № 3. а) светлопольный снимок; б) дифракционная картина; в) темнопольный снимок

Заключение

В работе была экспериментально показана возможность получения нанодисперсного оксида меди (II) в системе, основанной на использовании коаксиального магнитоплазменного ускорителя с медными электродами. Установлено, что для получения продукта с наибольшим содержанием данной кристаллической фазы, синтез необходимо осуществлять в чисто кислородной среде, это позволяет повысить выход CuO до ~94 %, при этом размер частиц варьируется от ~50 нм до ~200 нм.

Список литературы

1. Храмов Ю. А. Камерлинг-Оннес Гейке // Физики: Биографический справочник / Под ред. А. И. Ахиезера. – Изд. 2-е, испр. и дополн. – М.: Наука, 1983. – 400 с.
2. Гинзбург В.Л., Андрюшин Е.А. Сверхпроводимость. – М.: Альфа-М, 2006. – 112 с.
3. Беднорц И.Г., Мюллер К.А. // Успехи физ. наук. – 1988. – Т. 156, вып. 2. – С. 323-346
4. Monteverde M., Acha C., Núñez-Regueiro M., Pavlov D.A., Lokshin K.A., Putilin S.A. and Antipov E.V. High-pressure effects in fluorinated $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ // IOPScience – 2005. № 72 (3). – P. 458-464
5. Qiaobao Zhang, Kaili Zhang, Daguo Xu, Guangcheng Yang, Hui Huang, Fude Nie, Chenmin Liu, Shihe Yang. CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications // Progress in Materials Science. – 2014. № 60. – P. 208–337
6. Ananth A., Dharaneedharan S., Neo M.-S., Mok Y.S. Copper oxide nanomaterials: Synthesis, characterization and structure-specific antibacterial performance // Chemical Engineering journal. – 2015. № 262. – P. 179–188
7. Пат. 137443 РФ. МПК7 H05H 11/00. Коаксиальный магнитоплазменный ускоритель / А.А Сивков, А.С. Сайгаш, Ю.Л. Колганова. Заявлено 24.09.2013; Оpubл. 10.02.2014, Бюл. № 4. – 6 с.
8. Pak, A., Sivkov, A., Shanenkov, I., Rahmatullin, I., Shatrova, K. Synthesis of ultrafine cubic tungsten carbide in a discharge plasma jet International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 48, pp. 51-55
9. Sivkov, A.A., Rakhmatullin, I.A., Makarova, A.F. Plasmadynamic synthesis of boron carbide upon the interaction of counter jets of boron carbon electrodischarged plasma Nanotechnologies in Russia 9 (11-12), pp. 674-681