

**ИССЛЕДОВАНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ОКСИДА МЕДИ, ПОЛУЧЕННОГО
ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Циммерман А.И., Шаненкова Ю.Л., Гуков М.И.

Научный руководитель: Сивков А.А., профессор, д.т.н.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: alextsimmer@yandex.ru

STUDY OF ULTRADISPERSED COPPER OXIDES OBTAINED BY PLASMA DYNAMIC METHOD

Tsimmerman A.I., Shanenkova Yu.L., Gukov M.I.

Scientific Supervisor: Prof., Dr. Sivkov A.A.

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin av., 30, 634050

E-mail: alextsimmer@yandex.ru

Annotation – Copper oxide is widely used in the production of superconductors. One of the promising methods of obtaining nanosized copper oxide (II) is plasmodynamic method. This paper presents the results on obtaining of copper oxide in various atmospheres - oxygen-air, oxygen-nitrogen and pure oxygen. During the studies it was found that the highest percentage of CuO was presented in the synthesized product obtained in the oxygen atmosphere.

В развитие сверхпроводящих материалов наибольшее распространение получили соединения на основе купратов за счет более высокой критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние [1]. В том числе синтез иттрий бариевых купратов, которые наиболее широко используются на сегодняшний день. Для получения данного вида сверхпроводника необходимы оксид иттрия Y_2O_3 , углекислый барий $BaCO_3$ и оксид меди CuO [1]. 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], также используются 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]. Получение нанодисперсного с высокой чистотой продукта (до 95%) оксида меди остается актуальной задачей [6].

Нанодисперсный CuO получают различными способами: высокотемпературным процессом окисления [5], сонохимическим синтезом [5], дуговым распылением Cu в газовой смеси кислорода низкого давления, электрическим взрывом проводников [7], электролизом Cu с использованием переменного тока промышленной частоты [8]. Одним из перспективных методов синтеза нанодисперсных материалов является получение в высокоскоростной импульсной струе плотной электроэрозивной плазмы. Известно, что плазменные методы следующими преимуществами: возможность реализации процесса в течение короткого промежутка времени, высокие достигаемые температуры (~ 10000 К) и, соответственно, высокие скорости охлаждения ($>10^6$ К/с). В НИ ТПУ разработан метод плазмодинамического синтеза на основе импульсного сильноточного коаксиального магнитоплазменного ускорителя, с помощью которого возможно получение нанодисперсного CuO [9].

С помощью коаксиального магнитоплазменного ускорителя с медными электродами была произведена серия экспериментов при разных энергетических, геометрических параметрах системы. На ри-

сунке 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 136 кВт. Полная подведенная энергия в данном случае составила 35 кДж.

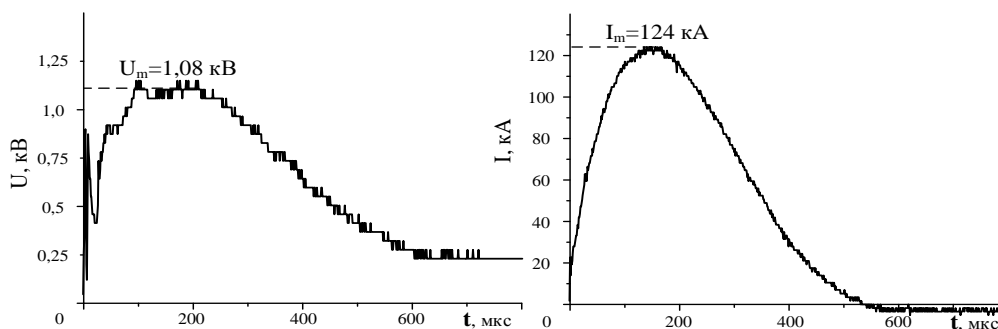


Рис. 1. Типичные осциллограммы напряжения и тока

Для исследования влияния фазового состава синтезированного продукта в ходе эксперимента изменялось давление в камере-реакторе. В таблице 1 представлены параметры экспериментов, в том числе указаны давление в камере реакторе P , зарядная ёмкость C , зарядное напряжение $U_{ЗАР}$, энергия накопителя W_c , время импульса t , амплитудные значения тока I_m , и напряжения U_m и выделившаяся энергия W , а также фазовый состав продуктов синтезированного материала.

Таблица 1

Параметры экспериментов

№	P , Атм	C , мФ	$U_{ЗАР}$, В	W_c , кДж	t , мкс	I_m , кА	U_m , кВ	W , кДж	Фазовый состав, %			
									CuO	Cu ₂ O	Cu	Cu(OH) ₂ ·H ₂ O
1	0,5/0,5 O ₂ /воз.	14,4	2,0	28,8	400	120	0,78	21,5	77,9	6,1	1,0	15,0
2	0,8/0,2 O ₂ /N ₂	14,4	2,0	28,8	390	140	0,92	23,0	77,8	3,4	18,8	-
3	1,0 O ₂	27,6	1,3	23,3	760	63	0,80	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) Cu₂O, медь Cu и гидратированный гидроксид меди Cu(OH)₂·H₂O. Присутствие меди объясняется тем, что ускорительный канал КМПУ выполнен из меди. Ожидаемый оксид меди представлен в двух видах соединения с разными валентностями. Так как, Cu₂O является менее стабильным материалом в отличие от CuO, следовательно, необходимо уменьшить процентное содержание данной фазы в продукте. Фаза Cu(OH)₂·H₂O образуется за счёт присутствия в камере-реакторе воздуха. Эксперимент под номером 2 (таблица 1) был произведён в атмосфере O₂/N₂ с процентным содержанием 80% к 20% соответственно. Из таблицы видно, что в синтезированном продукте, полученном в данной атмосфере, отсутствует фаза Cu(OH)₂·H₂O. 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 2 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 оксида меди (II), также присутствуют фазы меди и оксида меди (I).

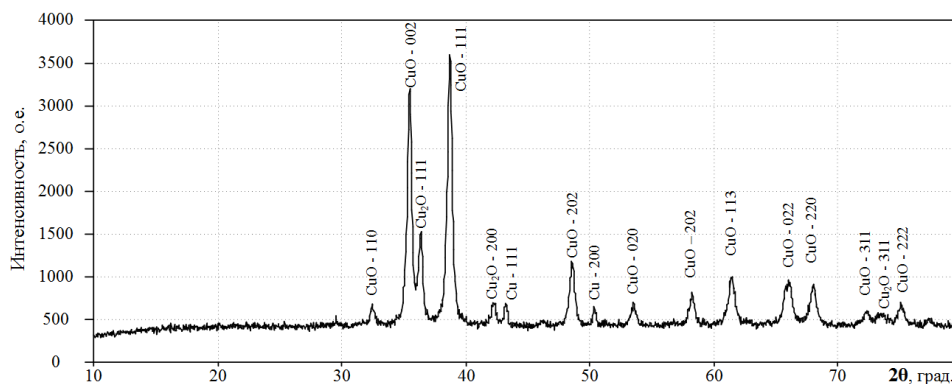


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма продукта синтеза

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

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. Gacia P.D., Shrestha L.K., Bairi P., Sanchez-Ballester N.M., Hill J.P., Boczkowska A., Abe H., Ariga K. Low-Temperature Synthesis of Copper oxide (CuO) Nanostructures with Temperature-Controlled Morphological Variations // *Ceramics International*. – 2015. – Doi:10.1016/j.ceramint.2015.03.323
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. Назаренко О.Б., Тихонов Д.В. // *Огнеупоры и техническая керамика*. – 2006. – № 10. – С. 25–29
8. Коробочкин В.В., Усольцева Н.В., Горлушко Д.А., Балмашнов М.А. // *Известия Томского политехнического университета*. – 2010. – Т. 317. – № 3. – С. 3–16
9. Пат. 137443 РФ. МПК7 H05H 11/00. Коаксиальный магнетоплазменный ускоритель / А.А Сивков, А.С. Сайгаш, Ю.Л. Колганова. Заявлено 24.09.2013; Опубл. 10.02.2014, Бюл. № 4. – 6с.