

**ИССЛЕДОВАНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ МЕДИ, ПОЛУЧЕННЫХ
ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**Ю.Л. Шаненкова, И.И. Шаненков

Научные руководители: профессор, д.т.н. А.А. Сивков, доцент, к.т.н А.С. Сайгаш

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: julia_kolganova@mail.ru

**STUDY OF ULTRADISPERSED COPPER OXIDES OBTAINED BY PLASMODYNAMIC
METHOD**Yu.L. Shanenkova, I.I. Shanenkov

Scientific Supervisors: Prof., Dr. A.A. Sivkov, PhD A.S. Saigash

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina ave. 30, 634050

E-mail: julia_kolganova@mail.ru

The synthesis of copper oxides has a great importance due to the fact these materials are widely used in superconductors manufacturing. It's known that properties of materials in nanodispersed conditions are improved. In this article, an analysis of ultradispersed plasmodynamic synthesis product obtained using coaxial magnetoplasma accelerator with copper electrodes was carried out. The obtained powder was analyzed by X-ray diffractometer Shimadzu XRD 7000 using the temperature consoles Anton Paar TTK450. Using this analysis such phases as copper Cu, copper oxide (I) Cu₂O, copper oxide (II) CuO, and copper hydroxide hydrate Cu(OH)₂•H₂O were identified in the product. By gradually heating, the powder to the temperature of 800 °C the phase change was observed. The mass of copper oxide increased up to 96% and copper hydroxide hydrate.

Широкое распространение оксид меди получил благодаря своим уникальным свойствам. Особенностью данного материала является то, что он является полупроводником р-типа с узкой запрещенной зоной, используется в качестве основы для некоторых высокотемпературных сверхпроводников, а также является материалом, обладающим гигантским магнитным сопротивлением [1-2]. Наноструктурированный оксид меди обладает превосходными физическими и химическими свойствами, в отличие от простого оксида меди. Получение оксида меди, достаточно чистого с относительно узким распределением по размерам частиц, представляющего собой монокристаллиты, в настоящее время остается актуальной проблемой. Одним из возможных вариантов ее решения является плазмодинамический метод [3].

Плазмодинамический метод базируется на использовании сильноточного импульсного коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ) эрозионного типа с медными электродами [4]. Прямой плазмодинамический синтез осуществляется в гиперскоростной струе электроразрядной эрозионной плазмы. Импульсное электропитание КМПУ осуществляется от емкостного накопителя энергии с емкостью конденсаторной батареи до $C=28,8$ мФ, заряженной до напряжения $U_{зар}=2\div 4$ кВ. В ходе работы ускорителя в разрядной струе постоянно накапливается и вовлекается в течение масса эродированного материала, которая выносится из ускорительного канала и взаимодействуя с кислородом

«ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

(предварительно закаченным в камеру-реактор) происходит синтез получаемого продукта. После осаждения материала в камере, происходит сбор синтезированного продукта. Полученный порошок исследовался на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 7000.

Данные рентгеновской дифрактометрии синтезированного продукта представлены на рисунке 1. С целью проведения сравнительного анализа XRD-картины а и б сняты при использовании температурной приставки Anton Paar ТТК450. По дифрактограмме исходного порошка (рисунок 1а) в программе рентгеноструктурного анализа PowderCell 2.4 обнаружены следующие структурные модели таких кристаллических фаз: Cu – 7,0 % (Space Group (SG) Fm-3m (225), cubic); Cu₂O – 25,0 % (SG Pn-3m (224), cubic); CuO – 48 % (SG C2/c (15), monoclinic); Cu(OH)₂·H₂O 20 % (SG P*, -1, anorthic). По соотношению процентов массы материалов, доминирующей фазой является CuO_{cubic}.

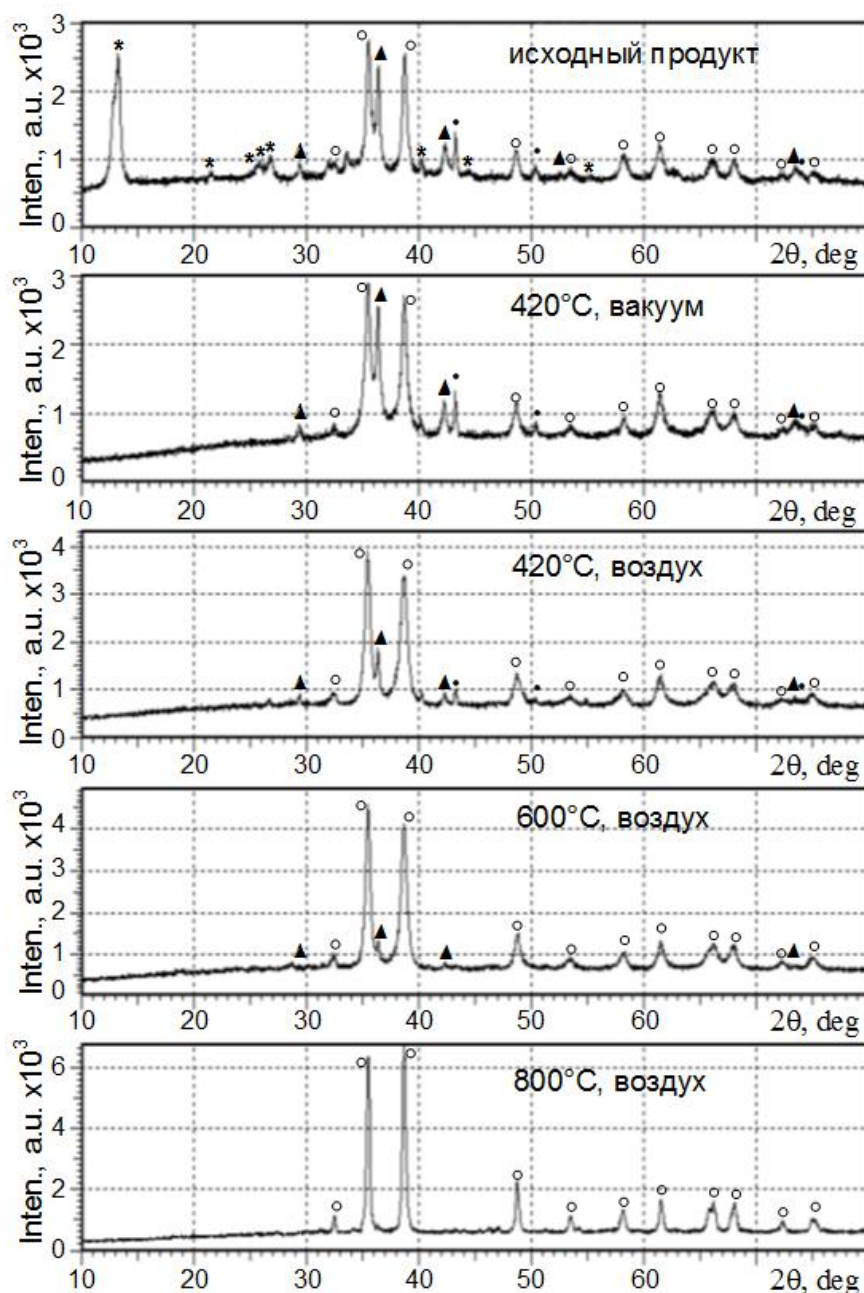


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы синтезированного материала

● Cu; ▲ Cu₂O; ○ CuO; * Cu(OH)₂·H₂O

«ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Следующим этапом исследования полученного продукта синтеза – нагрев исходного материала. XRD-картина порошка, нагретого в вакууме до 420 °С со скоростью 25 °С/мин с выдержкой 70 мин, представлена на рисунке 1б. По дифрактограмме однозначно видно исчезновение сильного отражения ($2\theta \approx 16^\circ$) и остальных рефлексов, соответствующих гидратированному гидроксиду меди $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При нагреве данный материал разлагается на оксид меди CuO и воду H_2O , которая испаряется, обеспечивая необратимость процесса. Благодаря этому процентное содержание оксида меди CuO повышается до 86,0 %, судя по изменению соотношения интенсивности когерентных рефлексов оставшихся фаз. Полное исчезновение $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ происходит в результате термообработки исходного материала при 420 °С, но отожжённого не в вакууме, а в воздушной атмосфере, как это видно на рисунке 1в. Более того, сравнение дифрактограмм материала после отжига показывает заметное снижение интенсивности рефлексов на кристаллической меди и на оксиде меди (IV) в случае термообработки в воздухе. Возможно это связано с тем, что эти фазы окисляются до оксида меди (II) CuO . В связи с этим была произведена термообработка исходного продукта в атмосферной печи Nabertherm со скоростью нагрева 80 °С/мин до 600 и 800 °С с выдержкой в течение 30 мин (рисунок 1г и 1д). XRD-картина полученного материала характеризуется практически полным исчезновением отражений на кристаллической меди и последовательном снижении интенсивности отражений на Cu_2O до уровня «следов». Обращает на себя внимание еще один важный факт, заключающийся в существенном уменьшении уширений сильнейших рефлексов CuO . Это говорит о протекании в температурном диапазоне $\sim 400\div 800$ °С процесса рекристаллизации, роста ОКР и соответственно размеров кристаллитов этой фазы. Такого типа XRD-картина практически двухфазной системы дает возможность проведения адекватного структурного анализа с помощью программ PowderCell. Результаты расчета показали увеличение массового содержания CuO до 96,0 %. Содержание сопутствующих фаз Cu_2O и Cu оценивается на уровне «следов» соответственно около 3,0 и 1,0 %.

На основании вышеизложенного можно заключить, что плазмодинамический метод позволяет осуществлять синтез ультрадисперсного продукта, основой кристаллической фазой которого является оксид меди CuO . В атмосферных условиях был получен ультрадисперсный порошок с содержанием следующих кристаллических фаз Cu – 7,0 %; Cu_2O – 25,0 %; CuO – 48,0 %; $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 20 %. Установлено, что при температуре отжига исходного продукта до 800 °С обеспечивается получение ультрадисперсного продукта, состоящего из кристаллитов кубического оксида меди (II) CuO .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ananth A., Dharaneedharan S., Neo M.-S., Mok Y.S. Copper oxide nanomaterials: Synthesis, characterization and structure-specific antibacterial performance // *Chemical Engineering Journal*. – 2015. – Vol. 262. – P. 179-188.
2. Zhang Q., Zhang K., Xu D., Yang G., Huang H. CuO nanostructures: synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications // *Prog. Mater Sci.* – 2014. – Vol. 60 – P. 208-337.
3. Сивков А.А., Сайгаш А.С., Колганова Ю.Л. Влияние свойств медного покрытия на алюминиевой контактной поверхности на переходное сопротивление // *Электротехника*. – 2013. – № 8. – С. 11-14.
4. Пат. 137443 РФ Коаксиальный магнитоплазменный ускоритель / Сивков А.А., Сайгаш А.С., Колганова Ю.Л. Заявлено 24.09.2013; Опубликовано 10.02.2014, Бюл. № 4. – 6 с.