

ХИМИЯ ИЛИМДЕРИ
ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ
CHEMICAL SCIENCES

Бообекова А.А., Сатывалдиев А.

**ЭЛЕКТР УЧКУНДУК ДИСПЕРСТӨӨ МЕТОДУ МЕНЕН СИНТЕЗДЕЛГЕН
ЖЕЗДИН НАНОКУКУМДӨРҮНҮН КЫЧКЫЛДАНЫШЫ**

Бообекова А.А., Сатывалдиев А.

**ОКИСЛЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ МЕДИ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ
ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ**

A.A. Boobekova, A. Satyvaldiev

**OXIDATION OF COPPER NANOPOWDERS SYNTHESIZED
BY ELECTROSPARK DISPERSION**

УДК: 621.9.048: 541.182

Электр учкундук дисперстөө методу менен синтезделген жездин нанокүкүмдөрү, суюк чөйрөнүн жаратылышына карабастан, абанын кычкылтеги менен 270-600°C температуралык интервалда наноөлчөмдөгү CuO оксидин пайда кылуу менен кылданышы дифференциалдык термикалык анализ методу менен аныкталды. Жезди гександа электр учкундук дисперстөөдө жогорку дисперстүү жезден турган продукт, ал эми спиртте курамында жездин нанокүкүмүнөн башка анчалык көп эмес санда жездин оксиддери болгон продуктынын пайда болору рентген фазалык анализ жана электрондук микроскопия методдору көрсөткөн. Жездин нанодисперстүү күкүмдөрү кычкылданганда жогорку химиялык активдүүлүккө ээ болгон наноөлчөмдөгү CuO оксиди пайда болот. Ошондуктан бул оксиддин ажыроо температурасы 100-150°C төмөн болот.

Негизги сөздөр: кычкылдануу, нанокүкүм, жез, электр учкундук дисперстөө, дифференциалдык термикалык анализ, жездин оксиди.

Методом дифференциально-термического анализа установлено, что нанопорошки меди, синтезированные методом электроискрового диспергирования, не зависимо от природы жидкой среды, окисляются кислородом воздуха в интервале температур 270-600°C с образованием наноразмерного оксида CuO. Методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии показано, что при электроискровом диспергировании меди в гексане образуется продукт, состоящий из высокодисперсной меди, а в составе продукта, полученного в спирте, кроме нанопорошка меди в небольшом количестве присутствуют оксиды меди. При окислении нанодисперсного порошка меди происходит образование наноразмерного оксида CuO, обладающего более высокой химической активностью. Поэтому температура

разложения данного оксида уменьшается на 100-150°C.

Ключевые слова: окисление, нанопорошок, медь, электроискровое диспергирование, дифференциально-термический анализ, оксид меди.

Using differential thermal analysis, it was found that copper nanopowders synthesized by the method of electric dispersion dispersion, regardless of the nature of the liquid medium, are oxidized with atmospheric oxygen in the temperature range 270-600°C with the formation of nanosized oxide CuO. By methods of x-ray phase analysis and electron microscopy, it was shown that when electrospark dispersing copper in hexane, a product is formed consisting of finely dispersed copper, and copper oxide contains a small amount of copper nanopowder in the composition of the product obtained in alcohol. During the oxidation of nanodispersed copper powder, the formation of nanosized CuO oxide with a higher chemical activity occurs. Therefore, the decomposition temperature of this oxide is reduced by 100-150 °C.

Key words: oxidation, nanopowder, copper, electrospark dispersion, differential thermal analysis, copper oxide.

Введение. Нанодисперсные порошки меди находят применение в качестве металлоплакирующей добавки в моторные масла, для создания электропроводящих клеев, высокотемпературной сверхпроводящей керамики, в катализе и химической промышленности, а также в медицине [1].

Для получения нанопорошков меди практический интерес представляет использование метода электроискрового диспергирования, который характеризуется одностадийностью, простотой аппаратного оформления [2].

Нанопорошки металлов, в том числе нанопорошки меди, при взаимодействии с кислородом воздуха быстро окисляются или самовозгораются.

На стабильность нанодисперсных порошков металлов, полученных в условиях искрового разряда, определенное влияние оказывают продукты термического разложения молекул жидкой среды. При разложении молекул углеродсодержащих жидкостей образуется свободный углерод в виде сажи, которая может образовать на поверхности наночастиц защитный слой, влияющий на их химическую активность.

Цель работы. На основе изучения процессов окисления нанопорошков меди на воздухе можно получить информацию об их реакционной способности, что играет важную роль при разработке технологических процессов с использованием нанопорошков меди, а также при установлении сроков и условий их хранения [3].

Поэтому целью данной работы является изучение процесса окисления нанопорошков меди, синтезированных в условиях электроискрового диспергирования, методом дифференциально-термического анализа.

Материалы и методы исследования. Для получения нанопорошков меди в условиях электроискрового диспергирования использована лабораторная установка с одиночными электродами, где искровой разряд создается с помощью RC-генератора [4]. Electrodes были изготовлены из меди с чистотой 99,9%. В качестве жидкой среды были использованы гексан и этиловый спирт (95%).

Фазовый состав продуктов электроискрового диспергирования меди установлен методом рентгенофазового анализа. Рентгенограммы снимались на дифрактометре ДРОН-3 на медном излучении.

Дифференциально-термический анализ проводился на дериватографе Q-1000/D системы «Паулик-Паулик-Эрдей», Венгрия. Дериватограммы снимались в интервале температур 20-1000°C в атмосфере воздуха. Образцы нагревались со скоростью 10 град/мин. В качестве стандартного вещества использован оксид алюминия Al_2O_3 . Масса образца, взятого для анализа составила 50 мг при чувствительности весов 50 мг.

Результаты исследования и их обсуждение. Рентгенограммы продуктов электроискрового диспергирования меди представлены на рисунке 1.

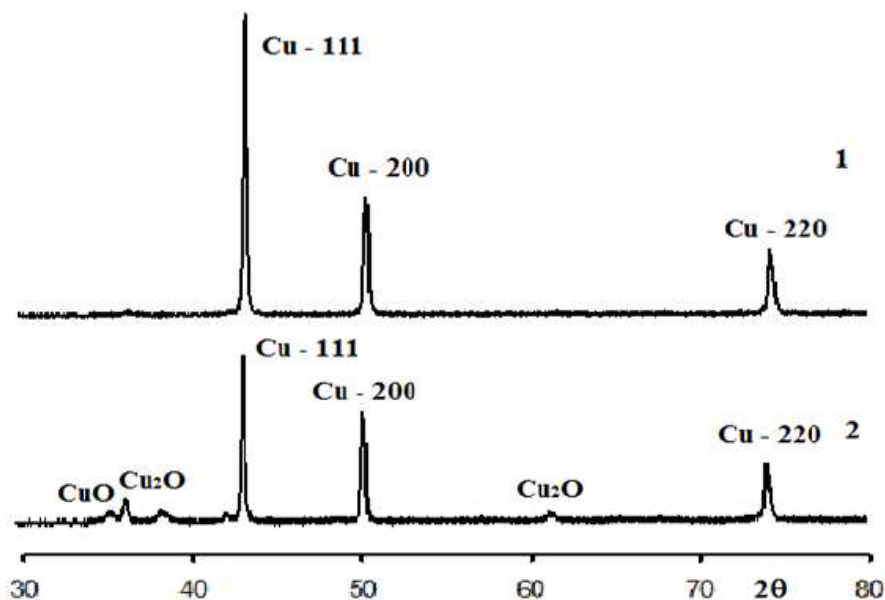


Рис. 1. Рентгенограммы продуктов электроискрового диспергирования меди в гексане (1) и спирте (2).

Результаты расчета рентгенограмм показывают, что фазовый состав продуктов электроискрового диспергирования меди зависит от природы жидкой среды. Продукт, полученный при электроискровом

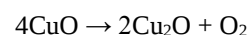
диспергировании меди в гексане, состоит из одной фазы, которая представляет собой металлическая медь (рис. 1). При электроискровом диспергировании меди в спирте основной фазой продукта является

высокодисперсная медь, а также в небольшом количестве присутствуют оксиды меди (рис. 1). Возможности образования нанодисперсных порошков меди в условиях электроискрового диспергирования подтверждены методами электронной микроскопии [5].

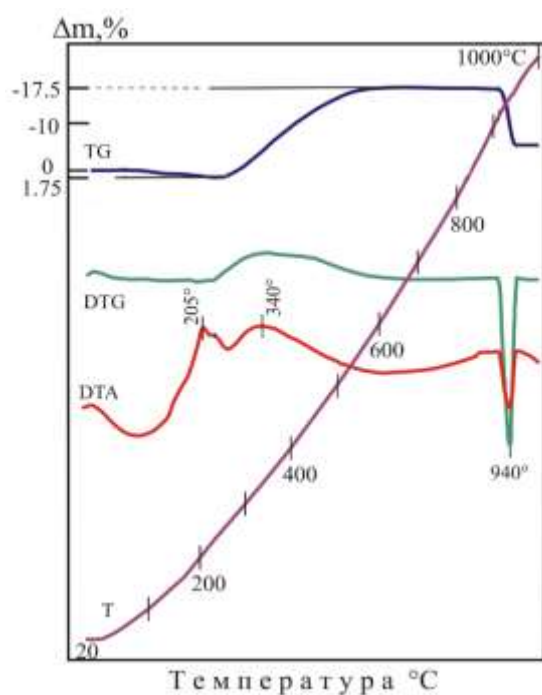
На кривой DTA дериватограммы продукта электроискрового диспергирования меди в гексане имеются два экзотермических пика при 205°C и 340°C, а также один эндотермический пик (рис. 2.1.). Экзотермический пик средней интенсивности при 205°C соответствует процессу окисления свободного углерода в виде сажи, образовавшегося при разложении молекул гексана. Этот процесс сопровождается убылью массы образца на 1,75%.

Экзотермический пик средней интенсивности

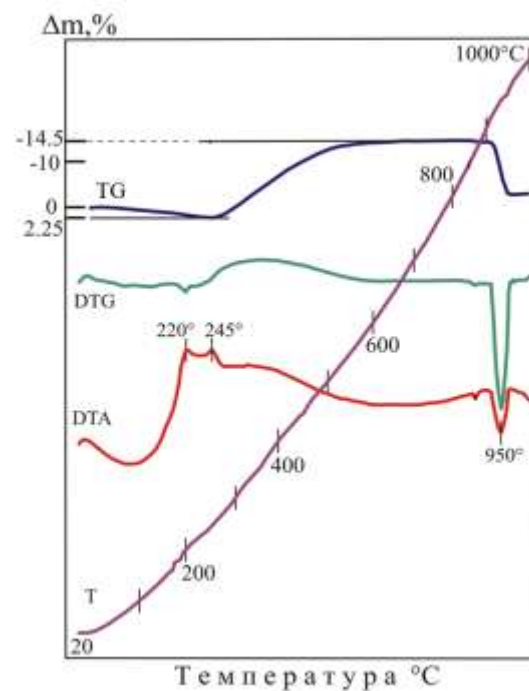
при 340°C соответствует окислению основного компонента продукта нанодисперсной меди и соответственно происходит прирост массы образца. Окисление нанопорошка меди начинается при 290°C и заканчивается при 600°C. Из кривой TG видно, что прирост массы образца при 600°C составляет 19,25%. Интенсивный эндотермический пик при 940°C соответствует термическому разложению оксида двухвалентной меди CuO:



Данный процесс сопровождается уменьшением массы образца на 12,25%, что подтверждает разложение оксида CuO.



1



2

Рис. 2. Дериватограммы продуктов электроискрового диспергирования меди в гексане (1) и спирте (2).

Результаты анализа дериватограммы продукта, полученного в спирте, показывают, что при нагревании данного продукта в воздухе до 600°C происходит окисление компонентов этого продукта и общий прирост массы составляет 16,75% (рис. 2.2). Экзотермический пик небольшой интенсивности при 220°C соответствует окислению свободного углерода с образованием CO₂, что приводит к уменьшению массы образца. Второй слабый экзотермический пик при 285°C

соответствует окислению нанопорошков меди до Cu₂O. Окисление нанопорошков меди начинается от 270°C и заканчивается при 600°C. Необходимо отметить, что на кривой DTA дериватограммы продукта, полученного в спирте, отсутствует экзотермический пик, соответствующий процессу окисления меди до CuO. Из литературы [6] известно, что окисление меди является экзотермическим процессом, т.к. теплоты образования оксида меди CuO составляет -165,3

кДж/моль. Термоокисление нанопорошков меди, синтезированных методом электроискрового диспергирования, кислородом воздуха происходит в интервале температур 270-600°C и прирост массы образцов на 19,25% и 16,75% указывает на полное окисление их с образованием CuO. Более низкая степень окисления (16,75%) продуктов, полученных в спирте, связана с содержанием в составе продукта оксидов меди.

В работе [7] отмечается, что окисление нанопорошков меди, синтезированных методом электрического взрыва проводников, протекает в две стадии с последовательным образованием оксидов Cu₂O и CuO. Максимумы на кривой DTA находятся при 225 и 321°C для образца нанопорошков меди, синтезированных в атмосфере аргона, и при 267 и 328°C для нанопорошков меди, полученных в среде CO₂. Двухстадийное окисление нанопорошков меди авторы объясняют бимодальным распределением частиц по размерам и окислением сначала более мелких частиц меди.

Эндотермический эффект при 950°C средней интенсивности, как указывалось ранее, соответствует термическому разложению оксида двухвалентной меди CuO и в результате уменьшается масса образца на 11,5%. Согласно литературным данным [8] термическое разложение CuO происходит в области температур 1050-1100°C. Это указывает на то, что при окислении нанодисперсного порошка меди происходит образование наноразмерного оксида CuO, обладающего более высокой химической активностью. Поэтому температура разложения данного оксида уменьшается на 100-150°C.

Таким образом, методом дифференциально-термического анализа установлено, что нанопорошки

меди, синтезированные методом электроискрового диспергирования, не зависимо от природы жидкой среды, окисляются кислородом воздуха в интервале температур 270-600°C с образованием наноразмерного оксида CuO. На это указывает его температура разложения.

Литература:

1. Савельев Г.Г., Галанов А.И., Денисенко А.В. и др. Спекание наноразмерного электровзрывного порошка меди. // Известия Томского политехнического университета, 2004. - Т. 307. - №2. - С. 100-105.
2. Байрамов Р.К. Особенности электроискрового диспергирования некоторых металлов. // ЖПХ, 2003. - Т.76. - №5. - С. 771-773.
3. Лысов Д.В., Дзидзигури Э.Л., Яхиева Ж.Е., Кузнецов Д.В. Исследование процессов окисления нанопорошков кобальта и никеля. // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. - 2013. - №3. - С. 3-6.
4. Асанов У.А. Физико-химические процессы в плазме искрового разряда, создаваемого в жидких диэлектриках. - Бишкек: Кыргызпатент, 2001. - 403 с.
5. Бообекова А.А., Каршева К.О., Сатыбалдиев А.С. Химическая активность наноразмерной меди, синтезированной методом электроискрового диспергирования. // Известия вузов. - 2014. - №7. - С. 34-36.
6. Равдель А.А., Пономарева А.М. Краткий справочник физико-химических величин. - СПб.: Специальная литература, 1998. - 232 с.
7. Амелькович Ю.А., Назаренко О.Б., Сечин А.И., Фрянова К.О. Диагностика изменений состава и свойств нанопорошков меди после длительного хранения. // Контроль. Диагностика. - 2014. - №13. - С. 42-46.
8. Глинка Н.Л. Общая химия. - М.-Л.: Химия, 1988. - 708 с.