

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕДНЫХ ПОРОШКОВ РАЗЛИЧНЫХ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ФОРМ В ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛЯХ

© 2017

Т.А. Боргардт, инженер НИО-3 «Нанокатализаторы и функциональные материалы»
Н.Н. Грызунова, кандидат физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник НИО-3
«Нанокатализаторы и функциональные материалы»
Тольяттинский государственный университет, Тольятти (Россия)

Ключевые слова: медь; медный порошок; икосаэдрические частицы; термообработка; дифференциальная сканирующая калориметрия.

Аннотация: Известно, что каталитическая активность для одного и того же вещества может существенно отличаться в зависимости от строения его поверхности. Стоит отметить, что многие каталитические реакции протекают при повышенных температурах. Поэтому катализаторы, в которых в качестве активных компонентов используются «мягкие» металлы (Cu, Zn, Au, Ag, Mg и др.) с особой внутренней структурой и морфологией поверхности, имеют строгие ограничения в эксплуатации по температуре. Катализаторы на основе меди широко используются при синтезе различных химических веществ, в частности в синтезе анилина. В статье приведен сравнительный анализ воздействия температурных полей на медные порошки с частицами примерно одинаковых размеров, но имеющих разную внутреннюю структуру и морфологию поверхности. Сравнивались электролитические порошки меди четырех типов. Первый представлял собой кристаллы с ГЦК решеткой, частицы второго и третьего имели форму икосаэдров (но разной морфологии поверхности), шесть осей симметрии 5-го порядка и были ограничены кристаллографическими плоскостями типа {111}. Четвертый порошок представлял собой крупные образования, состоящие из кристаллов меди сферической формы. В работе показано, что частицы с разной исходной внутренней структурой и морфологией поверхности испытывают схожие изменения в процессе отжига на воздухе: спекание, рост вискерообразования в процессе окисления, образование полостей внутри и пор на поверхности. Однако для икосаэдрических частиц меди наблюдается повышенное выделение запасенной энергии при нагреве в дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК), которая активизирует и ускоряет протекание структурно-фазовых превращений в частицах.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что одно и то же вещество (одного элементного и количественного состава) может проявлять разную каталитическую активность в идентичных химических реакциях [1–3]. Эксперименты многих ученых в области катализа показали, что на активность каталитического вещества влияет не только его природа, но и особенности его внутреннего строения и морфология поверхности. Большинство производимых катализаторов представляют собой пористый носитель, на который наносятся различные активные компоненты [2–4]. У таких катализаторов активные вещества преимущественно нанесены на основу в виде слоев, пленок или сферических частиц.

В настоящее время активно развивается область создания структурированных микро- и нанообъектов, обладающих гранкой [5–7]. Применение таких ограниченных структур в катализе является перспективным. Однако катализ – это, как правило, высокотемпературный процесс, а при высокотемпературном катализе внутри каталитических реакторов возникает значительный градиент температур [8], что неблагоприятно сказывается на процессе синтеза и самом катализаторе, вызывая его выгорание и отравление, в результате чего возможна потеря гранки и изменение формы частиц катализатора [1–3]. Поэтому некоторые катализаторы с активными компонентами из цветных металлов, например Cu, Zn, Ag, и др., с особой внутренней структурой и морфологией поверхности имеют строгие ограничения в использовании по температуре [9]. Таким образом, существует необходимость четко определять оптимальные температурные интервалы работы структурированных катализаторов.

Цель работы – определение калориметрических свойств медных электролитических порошков, состоящих из частиц микронных размеров, и выявление влияния внутренней структуры и морфологии поверхности частиц на их поведение при высоких температурах.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для получения медных порошков в работе использовался метод электроосаждения, так как он позволяет получать медные порошки заданных морфологических форм и размеров [10–12]. Электролитические порошки меди с различной внутренней структурой и морфологией поверхности получали электроосаждением из раствора сернокислого электролита следующего состава: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 250 г/л, H_2SO_4 – 98 г/л, бидистиллят. Электроосаждение проводилось в потенциостатическом режиме при разных перенапряжениях и времени осаждения, которые варьировались так, чтобы добиться равномерного осаждения частиц, имеющих определенную морфологию поверхности, на катод-подложку в виде пластин из полированной нержавеющей стали марки 12X18H10. С целью получения порошка частицы удалялись с подложки механическим путем либо с помощью высокочастотных вибраций.

Полученные порошки исследовались на сканирующем электронном микроскопе CarlZeissSigma, что позволило определить их морфологию поверхности. Измерение среднего размера частиц порошка проводилось при помощи лазерного анализатора размера частиц Shimadzu SALD-2300. Определение изменения фазового состава частиц порошка в процессе окисления проводилось при помощи рентгеновского дифрактометра

SHIMADZU XRD-7000. Нагревание образцов одинаковой массы осуществлялось в дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) X-DSC7000 в атмосфере кислорода от 20 до 700 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин; кроме того, для проведения термообработки на воздухе использовали муфельную печь ПМ-700п.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По отработанной методике электроосаждения [13; 14] было получено четыре образца медных порошков. Рентгеноструктурные исследования и анализ микрофотографий показали, что первый образец порошка на 100 % состоит из ГЦК кристаллов меди сферической формы (рис. 1 а), имеющих средний размер 15–20 мкм (рис. 1 б). Кристаллы имеют гофрированный рельеф поверхности без четко выраженной огранки (рис. 1 а). Второй образец имеет сложную форму (рис. 1 в) и представляет собой крупные иерархические образования из частиц сферической формы того же среднего размера, что и в первом случае. Однако средний размер самих дендритоподобных образований значительно превышает 20 мкм (рис. 1 г), т. е. такие образования, из которых состоит порошок, можно рассматривать как совокупность агрегатов, образовавшихся из микрочастиц сферической формы (рис. 1 в).

Частицы третьего и четвертого образцов обладают огранкой и имеют пентагональную симметрию, которая обусловлена особенностями их внутреннего строения [15–17]. В частности, в третьем образце частицы представляют собой совершенные икосаэдры (рис. 2 а), грани которого лежат в системе плоскостей {111}. В то же время в четвертом образце частицы имеют вид первой звездчатой формы икосаэдра (рис. 2 в), которая обладает релаксационными впадинами на поверхности. Средний размер данных частиц также составляет примерно 15–20 мкм (рис. 2 б, 2 г).

Проведенный анализ строения частиц порошков показал, что при одинаковом среднем размере медные частицы имеют значительные различия в морфологии поверхности и во внутренней структуре. В частности, проведенные исследования [15–17] структуры и морфологии поверхности икосаэдрических частиц (ИЧ) меди (рис. 2 а) показали, что они имеют 12 вершин, 30 ребер, 6 осей симметрии 5-го порядка, проходящих через их вершины, содержат частичные дисклинации, высокую концентрацию двойниковых границ, четко выраженную текстуру [15–17]. Все это, по нашему мнению, должно сказываться на различии в поведении порошков в температурных полях.

Действительно, исследования на ДСК медных порошков показали значительные различия в полученных термограммах (рис. 3). Кроме того, при повышении температуры в среде, содержащей кислород, частицы меди активно окисляются. Исследования показали, что фазовый состав частиц в процессе окисления качественно изменялся одинаковым образом, что фиксировалось с помощью рентгеновского дифрактометра: медь в процессе нагрева поэтапно превращалась в оксиды Cu_2O и CuO , что согласуется с работами других авторов [18; 19].

На графике ДСК для первого образца медного порошка наблюдается два сильно выраженных экзотермических пика при температурах порядка 480 и 630 °С

(рис. 3 а). На термограмме для ИЧ мы наблюдаем только один значительный пик в интервале 300–600 °С (рис. 3 в). На графике для звездчатых многогранников, как и для ИЧ, можем наблюдать большой пик в интервале 450–600 °С (рис. 3 г).

Такое различие в графиках ДСК для медных порошков одинакового среднего размера при температурах выше 400 °С может зависеть, на наш взгляд, от особенностей их внутреннего строения и морфологии поверхности, о чем свидетельствуют микрофотографии и экспериментальные данные ряда исследователей [18; 19].

Как мы видим, наименьшим количеством запасенной внутренней энергии обладает порошок, состоящий из обычных ГЦК кристаллов сферической формы, а наибольшим – порошок из икосаэдрических частиц (ИЧ). Звездчатые многогранники имеют промежуточное положение между данными порошками, так как на поверхности звездчатых частиц меди мы можем видеть образованные релаксационные впадины на поверхности в икосаэдрической огранке, что является одним из способов частичной релаксации напряжений в частицах в процессе их роста.

Следует также отметить, что изменение энтальпии для порошка из ИЧ в 9 раз больше (рис. 3 в), чем для порошка из сферических ГЦК кристаллов (рис. 3 а). Это может быть связано с тем, что ИЧ обладают большей запасенной внутренней энергией в виде высокоэнергетических дефектов дисклинационного типа [12; 15]. Эта особенность строения ИЧ, по нашему мнению, интенсифицирует реакционные процессы, снижает температуры, при которых они реализуются.

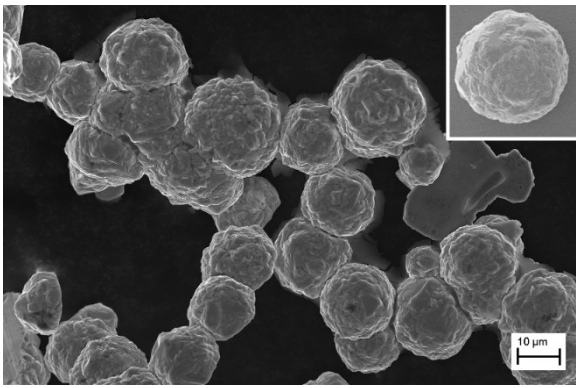
Таким образом, анализ микрофотографий частиц и графиков ДСК позволил сделать выводы о том, что активные процессы в медных порошках начинаются при температурах выше 100 °С. Однако основные преобразования происходят при температурах, которые можно условно разделить на три температурных интервала: 200–300 °С, 400–500 °С, 500–700 °С.

Также нужно отметить, что для частиц с совершенной икосаэдрической формой мы наблюдаем сдвиг данных областей влево и наличие большого экзотермического пика, что говорит о перекрывании двух экзотермических пиков, которые могут быть связаны с большим количеством запасенной в процессе роста энергии.

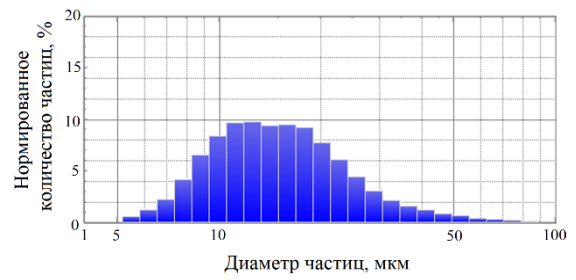
Для детального исследования поведения электролитических порошков при повышенных температурах в кислородосодержащей среде образцы дополнительно отжигались в муфельной печи при температурах 200 °С, 400 °С и 600 °С, входящих в температурные интервалы, указанные ранее (рис. 4).

Изучение микрофотографий после низкотемпературного отжига 200 °С показало, что первый экзотермический пик можно связать с процессом спекания частиц меди (рис. 4). При этом нужно отметить, что спекание ИЧ меди протекает при более низких температурах (порядка 210–230 °С) и более интенсивно, чем для медных ГЦК кристаллов сферической формы.

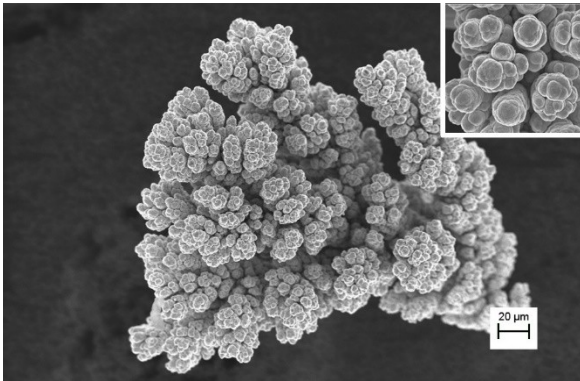
Изучение особенностей внутреннего строения и морфологии поверхности обычных ГЦК кристаллов и ИЧ меди показало, что уже при температуре в 400 °С на поверхности частиц формируется массив вискерообразных структур (рис. 5) и начинает образовываться полость внутри частиц (рис. 5 б), что согласуется с более ранними работами [20; 21].



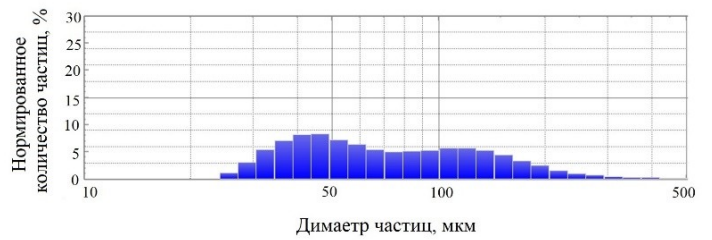
а



б

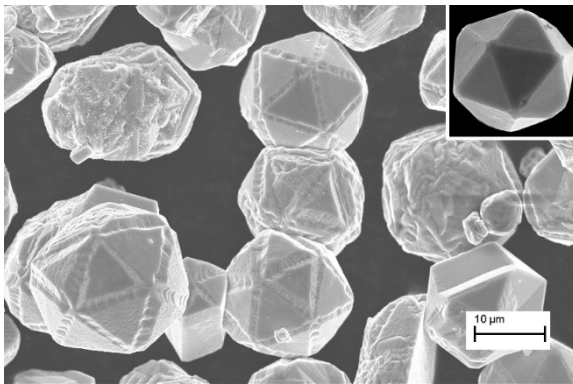


в

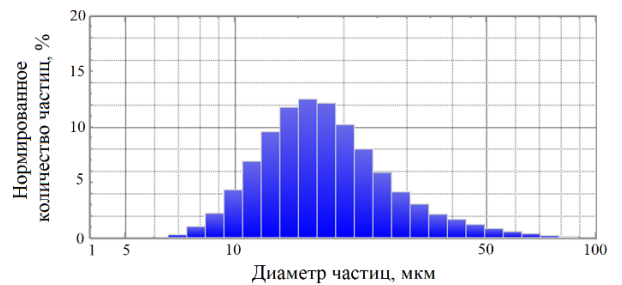


г

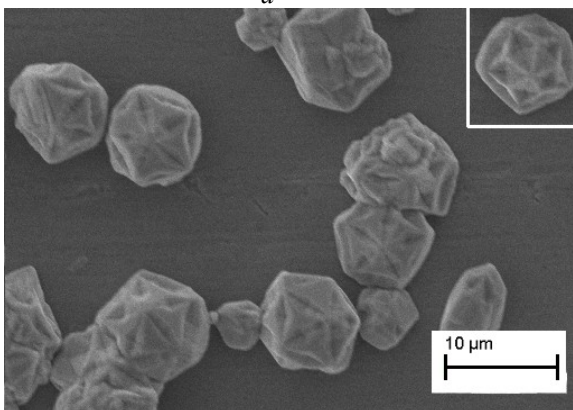
Рис. 1. Микрофотографии морфологии медных порошков из ГЦК кристаллов и гистограммы распределения частиц по размеру: а, б – образец 1; в, г – образец 2



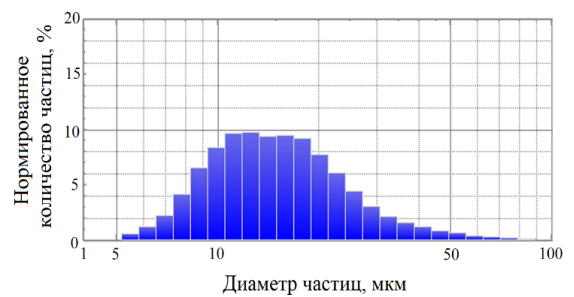
а



б



в



г

Рис. 2. Микрофотографии морфологии медных порошков из частиц с 6 осями симметрии 5-го порядка и гистограммы распределения частиц по размеру: а, б – образец 3; в, г – образец 4

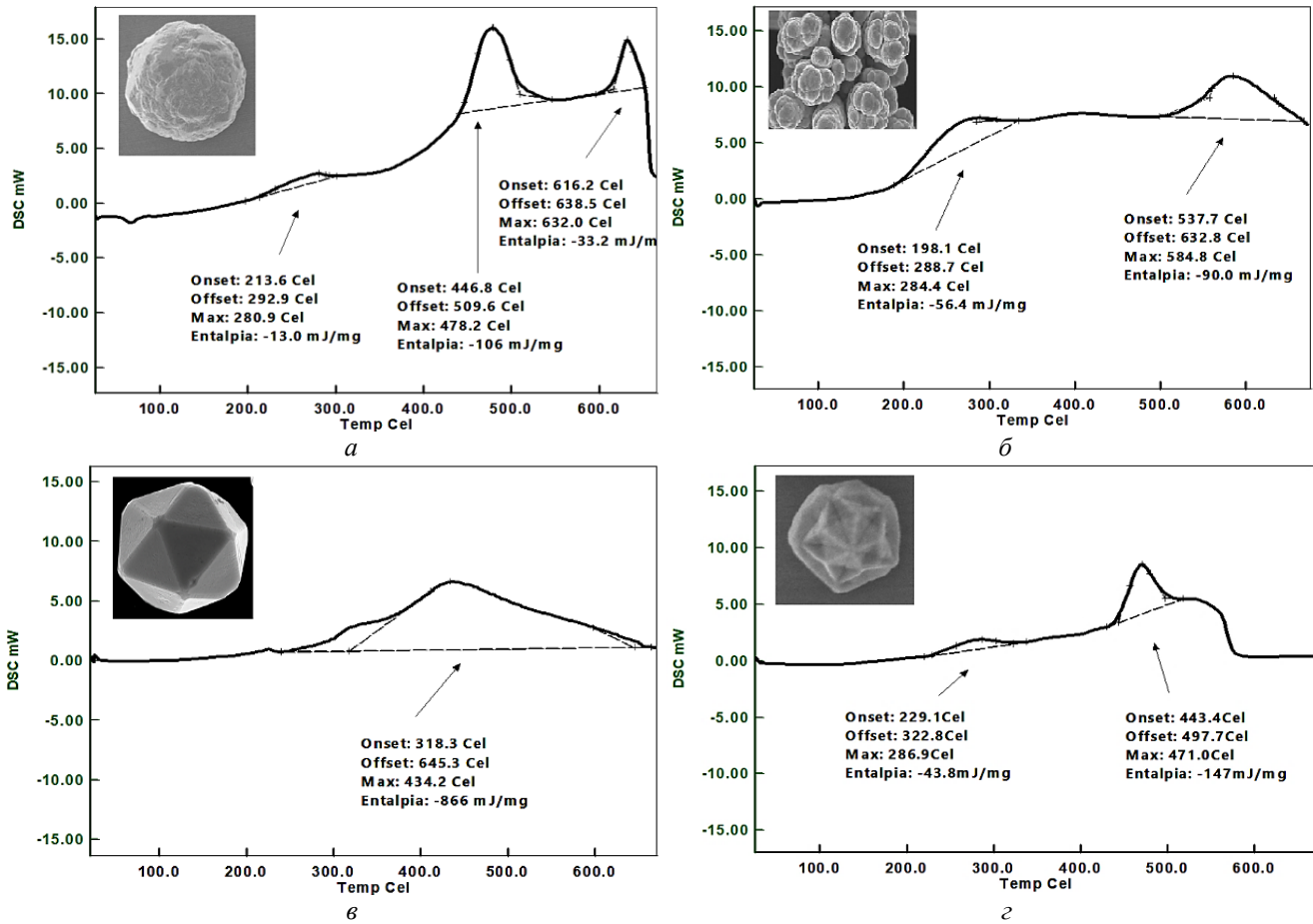


Рис. 3. Графики изменения теплового потока в зависимости от структуры и морфологии поверхности частиц: а – образец 1; б – образец 2; в – образец 3; г – образец 4

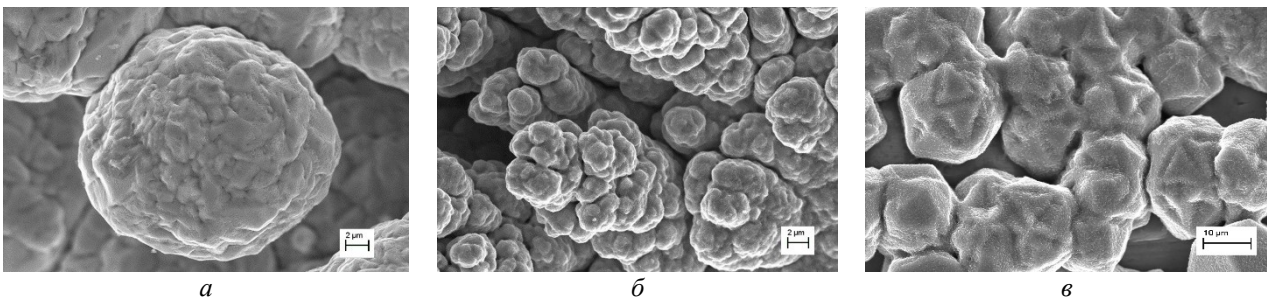


Рис. 4. Частицы медных порошков после нагрева до 200 °С: а – образец 1, б – образец 2, в – образец 3

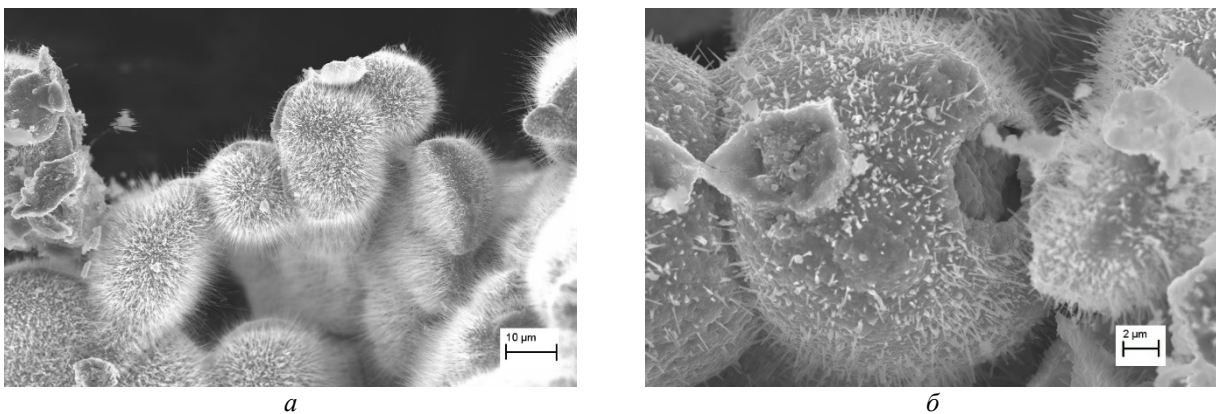


Рис. 5. СЭМ изображение морфологии поверхности частиц порошка меди после отжига при $T=400$ °С: а – образец 1; б – образец 3

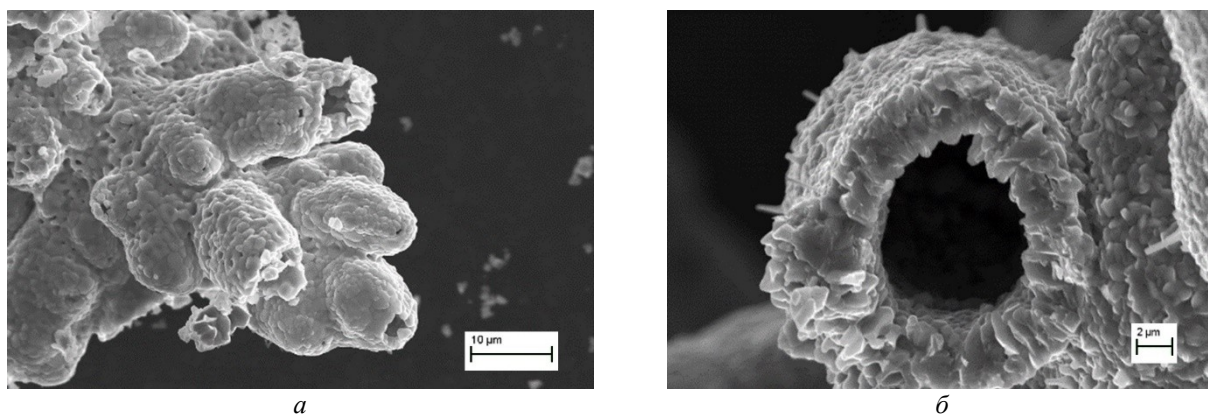


Рис. 6. СЭМ изображение морфологии поверхности частиц порошка меди после отжига при $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$: а – образец 2; б – образец

Для ИЧ меди мы наблюдаем, что интенсивность роста вискероов и скорость формирования полости в ИЧ меди значительно больше, чем для обычных частиц.

После отжига порошков меди при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ на поверхности для всех частиц наблюдается исчезновение вискероов и образование нанопор, а также формирование больших внутренних полостей как в ИЧ, так и в ГЦК кристаллах (рис. 6).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Таким образом, в работе с помощью методики электроосаждения были получены электролитические медные порошки с примерно одинаковым средним размером частиц и различной морфологией их поверхности: гофрированной сферической формы, совершенных икосаэдров, триамбических икосаэдров (первой звездчатой формы), крупных образований, состоящих из сферических кристаллов.

Выполненные исследования полученных нами медных порошков на термическую стабильность в среде, содержащей кислород, показали, что медные порошки различных морфологических форм рекомендуется использовать в низкотемпературном катализе. Различия во внутренней структуре и морфологии поверхности частиц порошков обеспечивают возникновение разного набора экзотермических пиков, что, по нашему мнению, связано с различной концентрацией высокоэнергетических дефектов ростового происхождения в частицах меди и, как следствие, разной запасенной в них внутренней энергии.

Температурные исследования в кислороде показали, что все порошки испытывали одинаковые фазовые и морфологические превращения: спекание, оплавление огранки, окисление, образование вискероов и пор на поверхности и полостей внутри. Обнаружено, что в зависимости от структурных особенностей в порошках наблюдается разная скорость и интенсивность протекания перечисленных процессов. Наиболее активными оказались порошки, имеющие пентагональную симметрию, так как процессы окисления в них начинались несколько раньше, чем в других порошках.

Из перечисленного выше следует, что ИЧ меди целесообразно использовать при температурах не выше $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Этот температурный интервал несколько ниже, чем для других медных порошков (до $250\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Экспериментальная часть работы выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-02-00517.

Статья подготовлена по материалам докладов участников VIII Международной школы «Физическое материаловедение» с элементами научной школы для молодежи, Тольятти, 3–12 сентября 2017 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Одинцов А.А., Сергеев М.О., Ревина А.А., Боева О.А. Адсорбционные свойства и каталитическая активность наночастиц золота, полученных в обратных мицеллах // Успехи в химии и химической технологии. 2013. Т. 27. № 6. С. 75–79.
2. Фомина Л.В. Катализ и катализаторы. Барнаул: Алт. ун-т, 2014. 208 с.
3. Кулакова И.И., Лисичкин Г.В. Каталитическая химия. Часть 1. Основы катализа. М.: МГУ, 2014. 112 с.
4. Hamid M.Y., Ehab A. The Adsorption and Decomposition of Formic Acid on $\text{Cu}\{100\}$ and $\text{Cu}\{100\}/\text{Pt}$ Surfaces using Temperature Programmed Reaction Spectroscopy // Indian Journal of Science and Technology. 2014. Vol. 7. P. 7371–7401.
5. Matthew D.M., Colin J.M. A Microscopic View of the Active Sites for Selective Dehydrogenation of Formic Acid on $\text{Cu}(111)$ // ACS Catalysis. 2015. Vol. 5. P. 1916–1924.
6. Xin Chen, Lihua Jia. Solvothermal synthesis of copper (I) chloride microcrystals with different morphologies as copper-based catalysts for dimethyldichlorosilane synthesis // Journal of Colloid and Interface Science. 2013. Vol. 404. P. 16–23.
7. Marks L.D., Peng L. Nanoparticle shape, thermodynamics and kinetics // Journal of Physics: Condensed Matter. 2016. Vol. 28. № 5. P. 053001.
8. Нарочный Г.Б., Яковенко Р.Е., Савостьянов А.П. Исследование процесса теплопередачи в трубчатом реакторе в условиях интенсивного синтеза углеводородов из CO и H_2 // Инженерный вестник Дона. 2015. № 4. С. 22–38.
9. Бакуменко Т.Т. Каталитические свойства веществ. Киев: Наукова думка, 1968. 1464 с.
10. Внуков А.А., Демченко Е.И. Особенности получения медных электролитических порошков с повышенным содержанием в них нанодисперсий // Вестник

- Харьковского национального автомобильно-дорожного университета. 2010. № 51. С. 4–8.
11. Тесакова М.В., Парфенюк В.И. Влияние материала анода на состав и размерные характеристики наноразмерных медьсодержащих порошков, полученных электрохимическим методом // *Электронная обработка материалов*. 2010. № 5. С. 11–16.
 12. Викарчук А.А., Воленко А.П. Пентагональные кристаллы меди: многообразие форм роста и особенности внутреннего строения // *Физика твердого тела*. 2005. Т. 47. № 2. С. 339–344.
 13. Овечкина Т.А., Грызунова Н.Н., Викарчук А.А. Физические основы получения сферических микрочастиц с полостью внутри на основе меди // *Научный вестник*. 2016. № 1. С. 168–173.
 14. Овечкина Т.А., Грызунова Н.Н., Викарчук А.А., Грызунов А.М., Денисова А.Г. Особенности поведения электролитических медных порошков различных морфологических форм в температурных полях // *Письма о материалах*. 2017. Т. 7. № 2. С. 120–124.
 15. Викарчук А.А., Грызунова Н.Н., Денисова Д.А., Довженко О.А., Тюрков М.Н., Цыбускина И.И., Ясников И.С. Новые металлические функциональные материалы, состоящие из пентагональных частиц, кристаллов и трубок. Ч. I. Механизмы образования и особенности строения пентагональных частиц и кристаллов // *Журнал функциональных материалов*. 2008. № 5. С. 163–174.
 16. Абрамова А.Н., Викарчук А.А. Эволюция структуры икосаэдрических малых частиц в температурных полях // *Вектор науки Тольяттинского государственного университета*. 2013. № 3. С. 105–107.
 17. Yasnikov I.S., Vikarchuk A.A. Thermodynamics of cavity formation in pentagonal crystals during electrodeposition of copper // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2005. Т. 69. № 9. P. 1548–1553.
 18. Love C.J., Smith J.D., Cui Y.H., Varanasi K.K. Size-dependent thermal oxidation of copper: single-step synthesis of hierarchical nanostructures // *Nanoscale*. 2011. Vol. 3. P. 4972–4976.
 19. Nerle U., Rabinal M.K. Thermal Oxidation of Copper for Favorable Formation of Cupric Oxide (CuO) Semiconductor // *IOSR Journal of Applied Physics*. 2013. Vol. 5. P. 01–07.
 20. Ясников И.С., Викарчук А.А. Образование полостей в икосаэдрических малых частицах, формирующихся в процессе электрокристаллизации металла // *Письма в Журнал технической физики*. 2007. Т. 33. № 19. С. 24–31.
 21. Викарчук А.А. Нанообъекты, наноматериалы и микроизделия из них, полученные методом электроосаждения металла // *Вектор науки Тольяттинского государственного университета*. 2009. № 1. С. 7–15.
- REFERENCES**
1. Odintsov A.A., Sergeev M.O., Revin A.A., Boeva O.A. Adsorptive properties and catalytic activity of gold nanoparticles, prepared in reverse micelles. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 2013, vol. 27, no. 6, pp. 75–79.
 2. Fomina L.V. *Kataliz i katalizatory* [Catalysis and catalysts]. Barnaul, Alt. un-t Publ., 2014. 208 p.
 3. Kulakova I.I., Lisichkin G.V. *Kataliticheskaya khimiya. Osnovy kataliza* [Catalytic Chemistry. Basics of catalysis]. Moscow, MGU Publ., 2014. Ch. 1, 112 p.
 4. Hamid M.Y., Ehab A. The Adsorption and Decomposition of Formic Acid on Cu{100} and Cu{100}Pt Surfaces using Temperature Programmed Reaction Spectroscopy. *Indian Journal of Science and Technology*, 2014, vol. 7, pp. 7371–7401.
 5. Matthew D.M., Colin J.M. A Microscopic View of the Active Sites for Selective Dehydrogenation of Formic Acid on Cu (111). *ACS Catalysis*, 2015, vol. 5, pp. 1916–1924.
 6. Xin Chen, Lihua Jia. Solvothermal synthesis of copper (I) chloride microcrystals with different morphologies as copper-based catalysts for dimethyldichlorosilane synthesis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, vol. 404, pp. 16–23.
 7. Marks L.D., Peng L. Nanoparticle shape, thermodynamics and kinetics. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2016, vol. 28, no. 5, pp. 053001.
 8. Narochnyy G.B., Yakovenko R.E., Savostyanov A.P. The study of heat-transfer process in tubular reactor within the conditions of intense hydrocarbon synthesis from CO and H₂. *Inzhenernyy vestnik Dona*, 2015, no. 4, pp. 22–38.
 9. Bakumenko T.T. *Kataliticheskie svoystva veshchestv* [Catalytic properties of substances]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1968. 1464 p.
 10. Vnukov A.A., Demchenko E.I. Regularities of electrolytic copper powders with higher content of nanofraction. *Vestnik Kharkovskogo natsionalnogo avtomobilno-dorozhnogo universiteta*, 2010, no. 51, pp. 4–8.
 11. Tesakova M.V., Parfenyuk V.I. Effect of the anode material on the composition and dimensional characteristics of the nano-sized copper-bearing powders produced by the electrochemical method. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2010, vol. 46, no. 5, pp. 400–405.
 12. Vikarchuk A.A., Volenko A.P. Pentagonal copper crystals: Various growth shapes and specific features of their internal structure. *Physics of the Solid State*, 2005, vol. 47, no. 2, pp. 352–356.
 13. Ovechkina T.A., Gryzunova N.N., Vikarchuk A.A. The physical basis of spherical microparticles with a cavity inside a copper-based. *Nauchnyy vestnik*, 2016, no. 1, pp. 168–173.
 14. Ovechkina T.A., Gryzunova N.N., Vikarchuk A.A., Gryzunov A.M., Denisova A.G. Specific behavior of electrolytic copper powders of different morphological forms in temperature fields. *Pisma o materialakh*, 2017, vol. 7, no. 2, pp. 120–124.
 15. Vikarchuk A.A., Gryzunova N.N., Denisova D.A., Dovzhenko O.A., Tyurkov M.N., Tsybuskina I.I., Yasnikov I.S. New metal functional materials consisting of pentagonal particles, crystals and tubes. P. 1. Mechanisms of formation and peculiarities of the structure of pentagonal particles and crystals. *Zhurnal funktsionalnykh materialov*, 2008, no. 5, pp. 163–174.
 16. Abramova A.N., Vikarchuk A.A. Technical sciences structure evolution of small icosahedral particles in temperature fields. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2013, no. 3, pp. 105–107.

17. Yasnikov I.S., Vikarchuk A.A. Thermodynamics of cavity formation in pentagonal crystals during electrodeposition of copper. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2005, vol. 69, no. 9, pp. 1548–1553.
18. Love C.J., Smith J.D., Cui Y.H., Varanasi K.K. Size-dependent thermal oxidation of copper: single-step synthesis of hierarchical nanostructures. *Nanoscale*, 2011, vol. 3, pp. 4972–4976.
19. Nerle U., Rabinal M.K. Thermal Oxidation of Copper for Favorable Formation of Cupric Oxide (CuO) Semiconductor. *IOSR Journal of Applied Physics*, 2013, vol. 5, pp. 01–07.
20. Yasnikov I.S., Vikarchuk A.A. The formation of cavities in icosahedral small particles formed in the process of metal electrocrystallization. *Pisma v Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*, 2007, vol. 33, no. 19, pp. 24–31.
21. Vikarchuk A.A. Nanoobjects, nanomaterials and micro-products based on them, made by the method of electrodeposition of a metal. *Vektor nauki Tolyatinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2009, no. 1, pp. 7–15.

THE STUDY OF COPPER POWDERS OF VARIOUS MORPHOLOGICAL FORMS IN TEMPERATURE FIELDS

© 2017

T.A. Borgardt, engineer of research unit NIO-3 “Nanocatalysts and functional materials”

N.N. Gryzunova, PhD (Physics and Mathematics),

Associate Professor, leading researcher of research unit NIO-3 “Nanocatalysts and Functional Materials”

Togliatti State University, Togliatti (Russia)

Keywords: copper; copper powder; icosahedral small particles; heat treatment; differential scanning calorimetry.

Abstract: It is known that the catalytic activity of the same substance can vary significantly depending on the structure of its surface. It should be noted that many catalytic reactions occur at elevated temperatures. Therefore, the catalysts having “soft” metals (Cu, Zn, Au, Ag, Mg, etc.) as their active components with the specific internal structure and surface morphology have strong temperature limitation for use. The copper-based catalysts are widely used in the synthesis of various chemicals, in particular in the synthesis of aniline. In this paper, the authors give the comparative analysis of the temperature fields impact on the copper powders with the particles of roughly the same sizes, but with different internal structure and surface morphology. The electrolytic copper powders of four types were compared. The first type was represented by the crystals with the FCC-lattice; the particles of second and third types had the form of icosahedra (but of different surface morphology), six symmetry axes of the fifth order and were faceted by the crystal planes of {111} type. The fourth powder was represented by the large formations consisting of copper crystals of spherical shape. It is shown that particles with different initial internal structure and surface morphology suffer similar changes in the process of annealing in the air: agglomerating, whiskers growth in the oxidation process, the formation of cavities inside and the pores on the surface. However, for the icosahedral copper particles, the increased discharge of stored energy is observed when heated in the differential scanning calorimeter (DSC), which activates and accelerates the course of structural-phase transformations within the particles.