

Ю.И. Горников, Е.И. Оранская

**Институт химии поверхности имени А.А. Чуйко
Национальной академии наук Украины, Киев, Украина**

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В КОМПОЗИТАХ
НА ОСНОВЕ ПИРОГЕННОГО АЛЮМОКРЕМНЕЗЕМА
И ОКСИДА МЕДИ**

Практическое применение нанокompозитов на основе пирогенных оксидов кремния и алюминия, химически модифицированных наноразмерными частицами оксидов переходных и редкоземельных металлов, в адсорбции, катализе, оптоэлектронике, при получении композиционных материалов обусловлено их высокой удельной поверхностью, $S_{уд}$, и свойствами модифицирующих наноразмерных оксидов [1–3]. При термических исследованиях нанокompозитов в рамках стандартного дериватографического эксперимента выявлены отличия их термических свойств от свойств исходных пирогенных оксидов, что связано с взаимодействием модифицирующих оксидов и пирогенных матриц [4–6].

В данной работе изучены высокотемпературные, до 1350 °С, фазовые и химические превращения в модельных механических смесях пирогенных алюмокремнеземов ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$), с различным содержанием оксида алюминия, и оксида меди, CuO . Для сравнения использовали смеси чистых пирогенных оксидов кремния и алюминия с оксидом меди. Для получения высокоточных данных температур фазовых переходов и химических превращений, потерь массы была проведена модернизация дериватографа Q-1500D фирмы «МОМ» с заменой записи термографических кривых на ленту на управление, цифровую запись и первичную обработку данных с помощью специального модуля АЦП и разработанной к нему программы.

Модельные механические смеси готовили на основе пирогенного SiO_2 марки Асил 100 (А100), Al_2O_3 и $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (Калуш, КЭП ИХП им.А.А.Чуйко НАН Украины) с $S_{\text{уд}}$ 100, 89 и 100 м²/г, соответственно, и оксида меди CuO «чда» ГОСТ 16539-79. Содержание оксида алюминия в алюмокремнеземах составляло 30 (SA30) и 75 (SA75) мас.%. Компоненты смешивали и растирали в сухом состоянии в агатовой ступке до получения гомогенной массы. Содержание оксида меди в смесях составляло 19 мас. %.

Фазовый состав изучали методом порошковой дифрактометрии на автоматизированном дифрактометре ДРОН-4-07 (Cu K_α). Термические исследования проводили на модернизированном дериватографе Q-1500D фирмы «МОМ» с помощью модуля АЦП I-7018Р. Точность определения температуры составляла ± 3 °С, потерь массы – 10^{-5} г.

Согласно данным РФА дифрактограммы исходных и нагретых на воздухе до 1050 °С исследуемых пирогенных оксидов представляются идентичными. Они изображены на рисунке 1. Таким образом, в отсутствие модифицирующего оксида меди пирогенные оксиды сохраняют свое аморфное или слабо кристаллическое состояние.

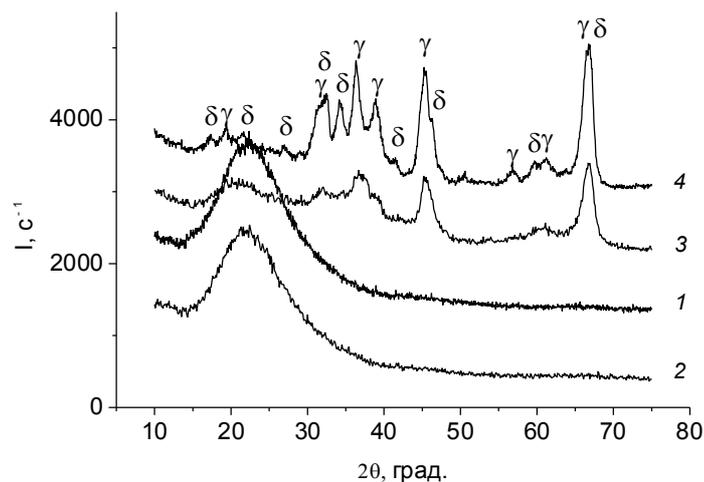


Рисунок 1 – Дифрактограммы исходных и нагретых на воздухе до 1050 °С образцов А100 (1), SA30 (2), SA75 (3), Al₂O₃ (4).

Обозначения: γ , δ – γ -, δ -Al₂O₃

Дифрактограммы модельных смесей с CuO, остывших после нагрева до 1050 °С, представленные на рисунке 2, указывают на образование низкотемпературного кристобалита в образцах А100 и SA30 и формирование алюмината меди CuAl₂O₄ и кристаллического α -Al₂O₃ в образцах SA75 и Al₂O₃.

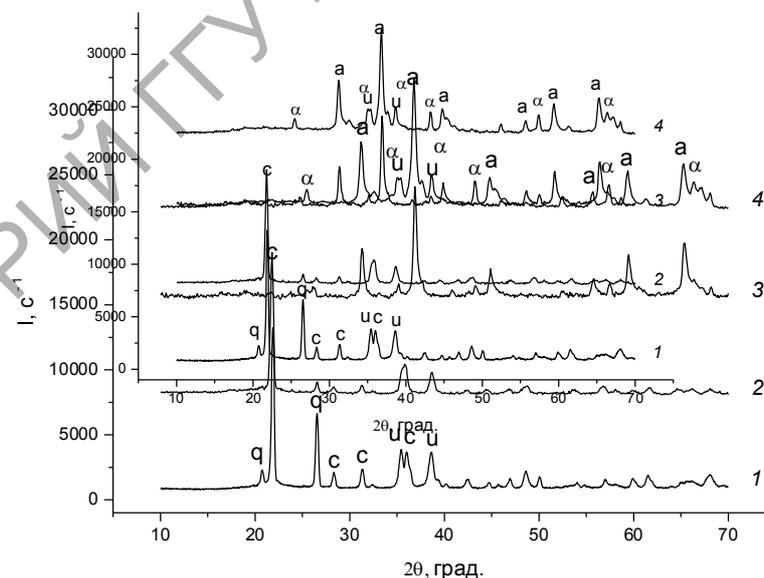


Рисунок 2 – Дифрактограммы механических смесей А100 (1), SA30 (2), SA75 (3) и Al₂O₃ (4) с 19 мас.% CuO, нагретых до 1050 °С.

Обозначения: с – α -кристобалит, а – CuAl₂O₄, α – α -Al₂O₃, u – CuO

Как было показано в [7] данные преобразования инициированы

ионами меди в момент разложения CuO до Cu_2O и O_2 при температуре $\sim 1030^\circ\text{C}$ по реакции $4\text{CuO} = 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$. Реакции взаимодействия оксидов меди и алюминия достаточно хорошо изучены [8, 9]. Однако они мало исследованы для композитов на основе пирогенных оксидов алюминия и алюмокремнеземов.

Термографические кривые модельных смесей пирогенных оксидов кремния, алюминия и алюмокремнеземов с оксидом меди регистрировали в температурном интервале $25\text{--}1350^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева $15^\circ\text{C}/\text{мин}$. Образцы помещали в платиновые тигли во избежание взаимодействия оксида меди с алундовыми тиглями. Дериватограммы представлены в интервале температур $500\text{--}1350^\circ\text{C}$ на рисунке 3.

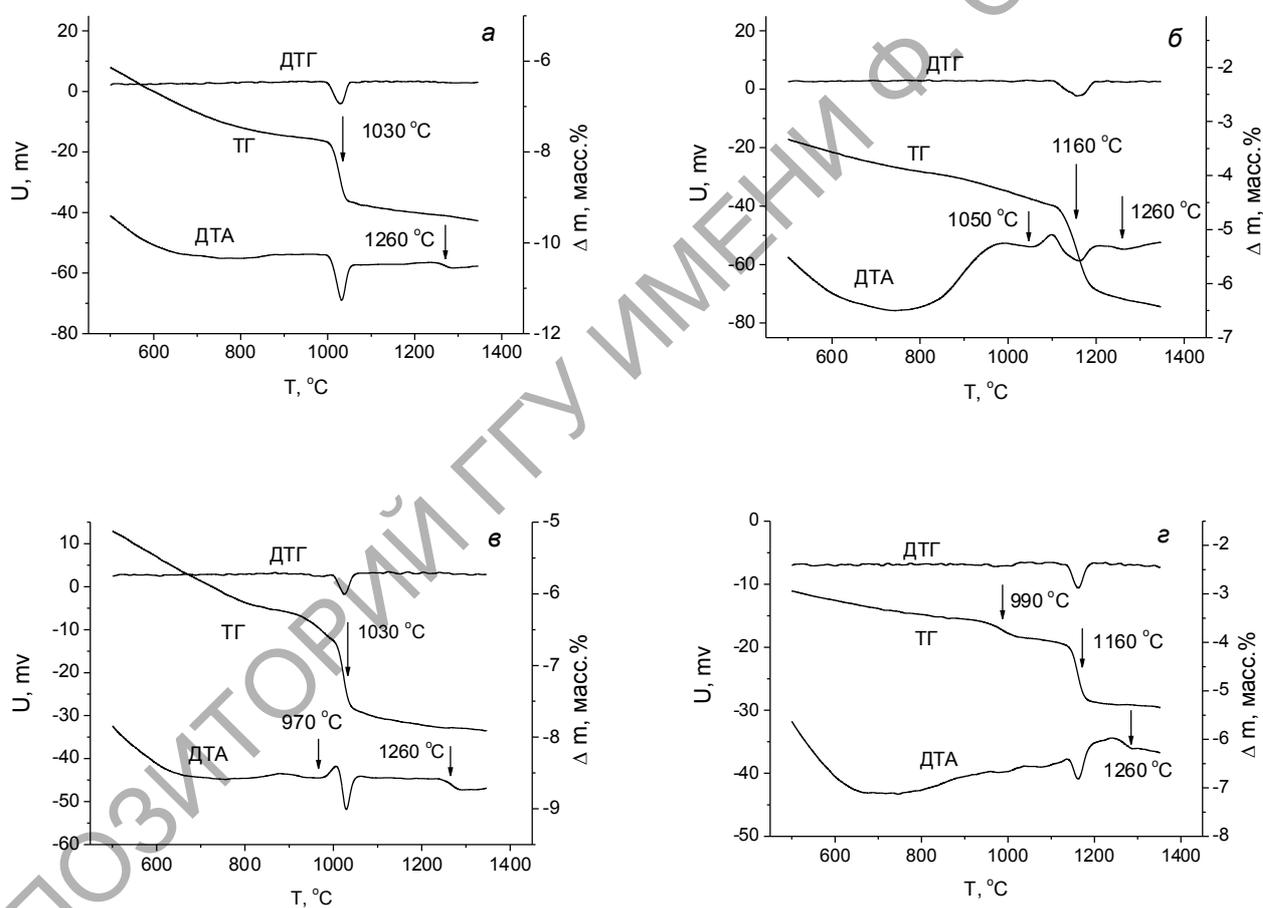


Рисунок 3 – Дериватограммы смесей A100 (а), Al_2O_3 (б), SA30 (в), SA75 (г) с 19 мас.% CuO

Из приведенных данных следует, что в смеси A100 и CuO последовательно протекают процесс разложения CuO , сопровождающийся потерей массы и эндотермическим эффектом при 1030°C , и плавления образца вблизи 1260°C . Для смеси Al_2O_3 и CuO

наблюдаются три эндотермических эффекта при 1050, 1160 и 1260 °С. Второй сопровождается потерей массы. Эти данные хорошо согласуются с литературными об образовании $\text{CuAl}_2\text{O}_4 = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CuO}$ при 1050 °С, его разложении $4\text{CuAl}_2\text{O}_4 = 4\text{CuAlO}_2 + 2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$ с потерей массы при 1160 °С и плавлении с образованием продукта $2\text{CuAlO}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cu}_2\text{O}$ при 1260 °С.

Термографические кривые смесей алюмокремнеземов с CuO имеют более сложный характер. На них наблюдаются эффекты, характерные для взаимодействия CuO с обоими оксидами. Преобладание одних над другими соответствует соотношению оксидов Al_2O_3 и SiO_2 . В случае смеси SA30 с CuO взаимодействие CuO и Al_2O_3 происходит при меньшей температуре, чем разложение CuO , ~970°С. Однако оно не приводит к образованию алюмината меди CuAl_2O_4 в виде отдельной фазы, что следует из отсутствия эффекта его разложения при 1160 °С. По-видимому, это связано с отсутствием отдельной фазы Al_2O_3 в исходном пироженном алюмокремнеземе. Для смеси SA75 и CuO характерно снижение температуры взаимодействия CuO и Al_2O_3 , а также температуры разложения CuO до 990 °С. Об образовании отдельной фазы алюмината меди CuAl_2O_4 свидетельствует эффект его разложения при 1160 °С. Плавление смесей обоих алюмокремнеземов с CuO происходит при той же температуре 1260 °С.

В таблице 1 приведен фазовый состав образцов модельных смесей, остывших после нагрева в дериватографе.

Таблица 1 – Фазовый состав остывших после нагрева в дериватографе до 1350 °С механических смесей пироженных оксидов с 19 мас. % CuO

Образец	Фазовый состав
A100 + CuO	α -кристобалит, α -кварц, CuO
Al_2O_3 + CuO	α - Al_2O_3 , CuO , CuAl_2O_4
SA30 + CuO	α -кристобалит, CuO
SA75 + CuO	α - Al_2O_3 , CuO , α -кварц

С учетом фазового состава остывших модельных смесей после нагрева их до 1050 °С анализ приведенных на рис.3 и в таблице 1 данных позволяет полностью проследить за последовательностью процессов в композитах на основе пироженного алюмокремнезема, протекающих в высокотемпературной области. Образование α -кристобалита, α -кварца, α - Al_2O_3 является результатом их кристаллизации из расплавов в отличие от

кристаллизации при высокотемпературном разложении CuO. Присутствие во всех остывших образцах оксида меди, CuO, объясняется окислением Cu₂O при охлаждении образцов. Для остывшей смеси Al₂O₃ с CuO характерно присутствие алюмината меди CuAl₂O₄. В то же время он отсутствует в остывших образцах смесей SA30 и SA75 с CuO. Как было отмечено выше, для смеси SA30 с CuO в виде отдельной фазы CuAl₂O₄ не образуется. В смеси SA75 с CuO разложение CuAl₂O₄, очевидно, протекает до конца.

Таким образом, использование высококачественной цифровой записи дериватографических данных позволяет анализировать термические превращения в сложных взаимодействующих системах, к которым относятся исследуемые нами композиты на основе пирогенных оксидов кремния, алюминия и алюмокремнеземов. На основе термических данных было показано, что в смесях оксида меди и алюмокремнезема с таким содержанием оксида алюминия, при котором он не формирует отдельную фазу в условиях пирогенного синтеза, как, например, в SA30, не происходит образования и отдельной фазы алюмината меди. В то же время, исходя только из рентгенографических данных, можно было бы предположить образование алюмината меди, который полностью разлагается при охлаждении, как в случае смеси CuO и алюмокремнезема SA75. Полученные данные могут быть полезны при создании новых материалов для лазерной техники, керамических и строительных материалов.

Литература

1. Morphological and structural features of individual and composite nanooxides with alumina, silica and titania in powders and aqueous suspensions / V.M. Gun'ko [et al.] // Powder Technology. – 2009. – Vol. 195. – Issue 3. – P. 245–258.

2. Adsorption of polar and nonpolar compounds onto complex nanooxides with silica, alumina, and titania / V.M. Gun'ko [et al.] // J. Colloid and Interface Sci. – 2010. – Vol. 348. – P. 546–558.

3. Synthesis of nanocomposites M_xO_y/SiO₂: chemical modification of silica with acetylacetonates of iron and cerium / V.M. Bogatyrev [et al.] // Наноситеми, наноматериали, нанотехнології. – 2007. – Т. 5. – Вып. 2. – С. 425–433.

4. Нанокompозиты M_xO_y/SiO₂ на основе пирогенного кремнезема и ацетатов Ni, Mn, Cu, Zn, Mg / В.М. Богатырев [и др.] // Химия, физика и технология поверхности. – 2009. – Вып. 15. – С. 294–302.

5. Influence of silica morphology on characteristics of grafted nanozirconia / I.Y. Sulim [et al.] // Appl. Surf. Sci. – 2009. – Vol. 255. – P. 7818–7824.

6. Кулик, К.С. Синтез и свойства нанокompозитов $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ / К.С. Кулик, Н.В. Борисенко // Химия, физика и технология поверхности. – 2009. – Вып. 15. – С. 303–310.

7. Оранская, Е.И. Термические превращения пирогенного кремнезема, модифицированного оксидом меди / Е.И. Оранская // Химия, физика и технология поверхности. – 2010. – Вып. 2(17). – С. 105–111.

8. Farrer, J.K. Synthesis and characterization of spinel-type CuAl_2O_4 nanocrystalline by modified sol–gel method / J.K. Farrer, M.M. Nowell // J. Sol-Gel Sci. and Technol. – 2009. – Vol. 51. – № 1. – P. 48–52.

9. In situ XRD, Raman, and TPR studies of $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for CO oxidation / M.F. Luo [et al.] // J.Molecular Catalysis A: Chem. – 2005. – Vol. 239. – Issues 1–2. – P. 243–248.