

УДК 535.37

Е.И. ОранскаяИнститут химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины,
г. Киев, ул. Генерала Наумова, 17, Украина, 03164

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ПИРОГЕННОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И КРЕМНИЯ И ОКСИДА МЕДИ

Ключевые слова: пирогенные оксиды алюминия и кремния, оксид меди, кристаллический оксид кремния, алюминат меди, термические превращения

Методами рентгенофазового и термического анализа изучены термические превращения в механических смесях пирогенных Al_2O_3 и смешанных оксидов Al_2O_3 и SiO_2 с оксидом меди. Показано, что в присутствии CuO кристаллизация аморфного SiO_2 и превращение слабокристаллических модификаций γ -, δ - Al_2O_3 в высококристаллическую модификацию α - Al_2O_3 происходит при температуре на $200^\circ C$ ниже, чем в исходных пирогенных Al_2O_3 и SiO_2 . Взаимодействие CuO и пирогенного Al_2O_3 с образованием $CuAl_2O_4$ осуществляется в области $950^\circ C$ и сопровождается полиморфным превращением Al_2O_3 при температуре разложения CuO ($1030^\circ C$).

Введение

Химическое модифицирование пирогенного кремнезема оксидами переходных и редкоземельных металлов методом жидкофазного нанесения солей металлов на поверхность кремнезема с последующим термоллизом позволяет получать нанокомпозиты с нанесенными на кремнеземную матрицу наноразмерными частицами оксидов таких металлов, как Fe, Ti, Ni, Cu, Zn, Mn [1–4]. Они обладают высокой удельной поверхностью, сравнимой с удельной поверхностью исходного пирогенного кремнезема. Это свидетельствует о термической стабильности аморфной кремнеземной матрицы в условиях термообработки при температурах 300 – $600^\circ C$ и играет решающую роль в формировании наноразмерных модифицирующих оксидов. Изучение термических свойств нанокомпозитов, получаемых указанным выше способом, показывает, что нагрев их до $1000^\circ C$ приводит к росту кристаллитов модифицирующих оксидов при сохранении аморфного состояния кремнеземной матрицы. В то же время при модифицировании пирогенного кремнезема с использованием ацетилацетонатов циркония и церия и нагреве его до $1000^\circ C$ авторы работ [5, 6] наблюдали кристаллизацию диоксида кремния SiO_2 . Подобный эффект, наблюдаемый нами в нанокомпозитах и механических смесях на основе пирогенного кремнезема и оксида меди, был объяснен взаимодействием ионов меди с кремнеземной матрицей в момент разложения CuO по реакции

$4\text{CuO} = 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$ при температуре $1030\text{ }^\circ\text{C}$ [7]. Нагрев кремнезема, модифицированного с использованием ацетата цинка, до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ сопровождался образованием силиката цинка [4]. Следовательно, модифицирование пирогенного кремнезема оксидами металлов приводит к изменению его термической стабильности.

Кроме пирогенного кремнезема, практический интерес представляют и другие пирогенные оксиды, такие как оксид алюминия, смешанные оксиды алюминия и кремния, применяемые для адсорбции, катализа и получения композиционных материалов [8–11]. Термические свойства материалов на основе оксидов алюминия, кремния и оксида меди, получаемых методами осаждения, импрегнирования, золь-гель-методом, достаточно хорошо изучены [12–14]. Так, термообработка композитов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ при температуре выше $1000\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к ряду химических превращений: образованию и разложению алюминатов Cu(I) и Cu(II) , разложению оксида Cu(II) , окислению оксида Cu(I) , образованию $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Алюминаты меди, в свою очередь, обладают фотокаталитическими свойствами и высокой термической стабильностью, что также вызывает практический интерес [15–17]. В то же время влияние пирогенного способа синтеза и наличия оксида кремния в составе смешанных оксидов на термические превращения в присутствии оксида меди исследованы мало. Целью данной работы является изучение термической стабильности пирогенных оксида алюминия и смешанных оксидов алюминия и кремния в присутствии оксида меди CuO . В предыдущей работе [7] было показано, что кристаллизация SiO_2 в механических смесях пирогенного кремнезема и CuO так же зависит от удельной поверхности кремнезема $S_{\text{уд}}$ и содержания оксида меди, как и в модифицированном кремнеземе, при этом образуется меньшее количество кристаллического SiO_2 . Потому в качестве объектов исследования использовали модельные механические смеси.

Материалы и методы

Механические смеси готовили на основе пирогенных Al_2O_3 и $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ с удельной поверх-

ностью 89 и $100\text{ м}^2/\text{г}$ соответственно (КЭП ИХП им. А.А. Чуйко НАН Украины, г. Калуш) и оксида меди CuO «ч.д.а» согласно ГОСТ 16539-79. Компоненты смешивали и растирали в сухом состоянии в агатовой ступке в течение 20 мин до получения гомогенной массы. Содержание оксида алюминия в смешанных оксидах составляло 30 (SA30) и 75 (SA75) масс.%, а оксида меди в смесях – 7 и 19 масс.%. Пирогенный оксид кремния марки «Асил-100» (A100) с удельной поверхностью $110\text{ м}^2/\text{г}$ (КЭП ИХП им. А.А. Чуйко НАН Украины, г. Калуш) использовали для сравнения. Фазовый состав образцов определяли методом порошковой дифрактометрии на дифрактометре ДРОН-4-07 в отфильтрованном CuK_α -излучении. Термические исследования выполняли на дериватографе Q-1500D с компьютерной регистрацией данных. Нагрев и отжиг образцов до $1100\text{ }^\circ\text{C}$ проводили в муфельной печи СНОЛ-1,8.

Результаты и их обсуждение

Согласно рентгенографическим данным, представленным на рис. 1, пирогенный оксид алюминия содержит слабокристаллические модификации γ - и $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Такие модификации присутствуют и в образце SA75. В образце SA30 оксид алюминия не

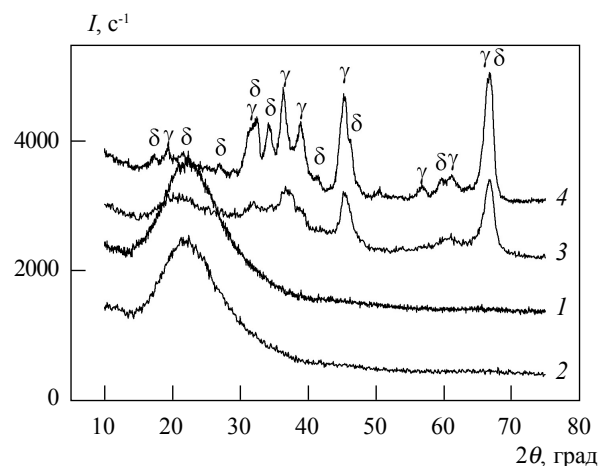


Рис. 1. Дифрактограммы образцов A100 (1), SA30 (2), SA75 (3) и γ - $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (4)

выделяется в регистрируемую кристаллическую фазу или фазы, так что его дифрактограмма практически совпадает с дифрактограммой пирогенного кремнезема А100. При нагреве образцов до температуры 1050 °С, превышающей температуру разложения CuO, их структура не изменяется, что следует из совпадения дифрактограмм исходных и остывших образцов.

На рис. 2 представлены участки дериватограмм исследуемых механических смесей и смеси пирогенного кремнезема А100 с 19 масс.% CuO. Как видно из рисунка, разложение CuO до Cu₂O и O₂, происходящее при 1030 °С, наблюдается для образцов, содержащих диоксид кремния. Тепловой эффект процесса разложения и потеря массы уменьшаются

с увеличением содержания оксида алюминия в смешанных Al₂O₃/SiO₂. В случае смеси пирогенного Al₂O₃ и CuO на кривой ДТА также наблюдается эндотермический эффект в области температур 950–1080 °С, сопровождающийся незначительной потерей массы.

В таблице приведены количественные данные по изменению массы CuO в результате его разложения. Из них следует, что в образцах, содержащих SiO₂, оксид меди разлагается не полностью. Разлагаемая часть CuO уменьшается с увеличением содержания оксида алюминия в пирогенном оксиде.

Фазовый состав исследуемых образцов после высокотемпературного разложения CuO изучали на отдельно приготовленных смесях,

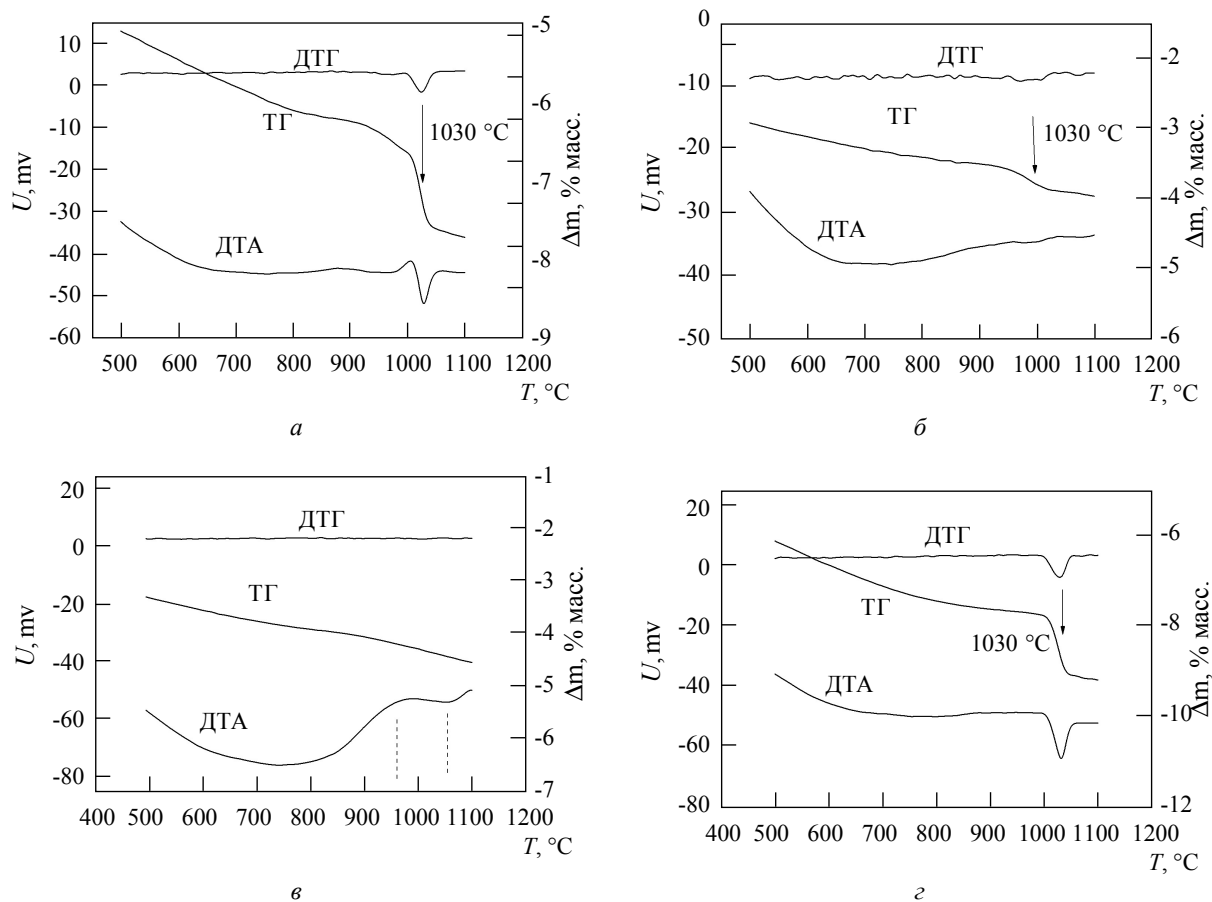


Рис. 2. Дериватограммы механических смесей 19 масс.% CuO и SA30 (а), SA75 (б), Al₂O₃ (в), A100 (z)

Таблица. Расчет доли CuO, участвующего в разложении при 1030 °С

Образец	Содержание Al ₂ O ₃ , масс. %	M ₁ , мг	Δm, мг	M ₂ , мг	M ₂ / M ₁ ·100, %
A100	0	24,7	1,95	19,42	78
SA30	30	20,9	1,53	12,92	62
SA75	75	26,98	1,05	10,95	40
Al ₂ O ₃	100	28,5	–	–	–

Прим. M₁ – масса CuO в навеске, Δm – потеря массы в результате разложения CuO, M₂ – масса CuO, вступившего в реакцию разложения.

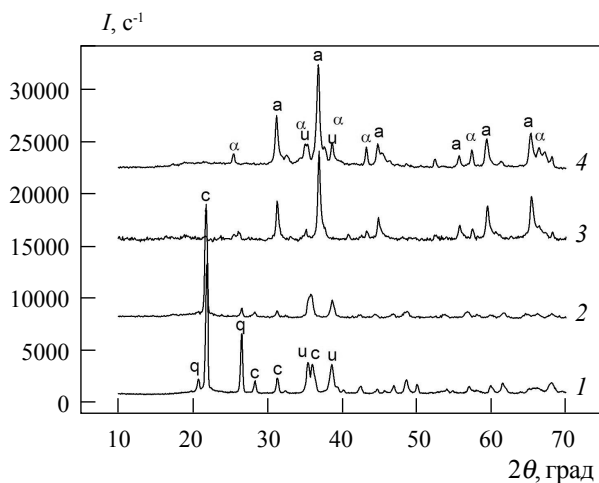


Рис. 3. Дифрактограммы механических смесей A100 (1), SA30 (2), SA75 (3) и Al₂O₃ (4) с 19 масс.% CuO, нагретых до 1050 °С: с – α-кристобалит, а – CuAl₂O₄, α – α-Al₂O₃, u – CuO

нагретых и отожженных на воздухе в печи при 1050 С в течение 0,5 ч. Дифрактограммы остывших образцов приведены на рис. 3.

Как видно, в образцах с диоксидом кремния (A100, SA30) происходит кристаллизация SiO₂ с образованием α-кристобалита в количестве, коррелирующем с содержанием диоксида кремния в составе пирогенного оксида. В образцах с оксидом алюминия (SA75, Al₂O₃) формируется алюминат меди CuAl₂O₄ и α-Al₂O₃. При этом не наблюдается образование обеих кристаллических фаз – кристобалита и алюмината меди в смесях, содержащих SA30 и SA75. Следует отметить, что в результате нагрева образцы, содержащие A100 и SA30, приобрели зелено-серую окраску, свойственную твердым растворам CuO в SiO₂. Об образовании твердого рас-

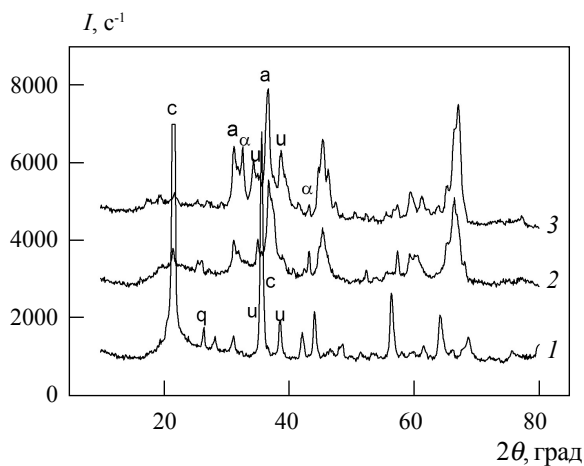


Рис. 4. Дифрактограммы механических смесей SA30 (1), SA75 (2) и Al₂O₃ (3) с 7 масс.% CuO, нагретых до 1050 °С: u – CuO, а – CuAl₂O₄, α – α-Al₂O₃

твора CuO в SiO₂ свидетельствует также смешение дифракционных пиков α-кристобалита по сравнению со стандартными. Образцы, содержащие SA75 и Al₂O₃, приобрели красно-коричневый оттенок, характерный для CuAl₂O₄. Во всех остывших образцах обнаруживается оксид меди CuO.

Понятно, что CuO, регистрируемый в смесях с A100 и SA30, нагретых до 1050 °С, представляет собой ту его часть, которая не растворилась в SiO₂. Что касается образцов с SA75 и Al₂O₃, то согласно работе [18] образующийся при термообработке на поверхности Al₂O₃ алюминат меди препятствует диффузии CuO в Al₂O₃ и таким образом стабилизирует CuO на поверхности оксида алюминия. Во всех случаях не вовлеченный во взаимодействие с оксидами

кремния и алюминия CuO разлагается до Cu_2O при 1030°C . При дальнейшем охлаждении образцов Cu_2O окисляется до CuO и таким образом обнаруживается на дифрактограммах.

Для выяснения влияния количества CuO в исследуемых смесях на полноту его взаимодействия с SiO_2 и Al_2O_3 использовали механические смеси пирогенных оксидов с 7 масс.% CuO . Эти образцы также нагревали и отжигали в печи при 1050°C в течение 0,5 ч. На рис. 4 приведены дифрактограммы остывших образцов, из которых следует, что для смесей с меньшим содержанием CuO характерны те же закономерности термических превращений, что и для образцов с 19 масс.% CuO . Таким образом, кристаллизация аморфного диоксида кремния и изменение структуры оксида алюминия в пирогенных оксидах Al_2O_3 и $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ происходят и при меньших концентрациях оксида меди и неполном его взаимодействии с пирогенными оксидами.

Согласно литературным данным в системах оксид алюминия/оксид меди, получаемых методом осаждения, взаимодействие оксидов с образованием CuAl_2O_4 в зависимости от условий синтеза может происходить при $600\text{--}1000^\circ\text{C}$, что отражается на каталитических свойствах систем. Также отмечается, что формирование

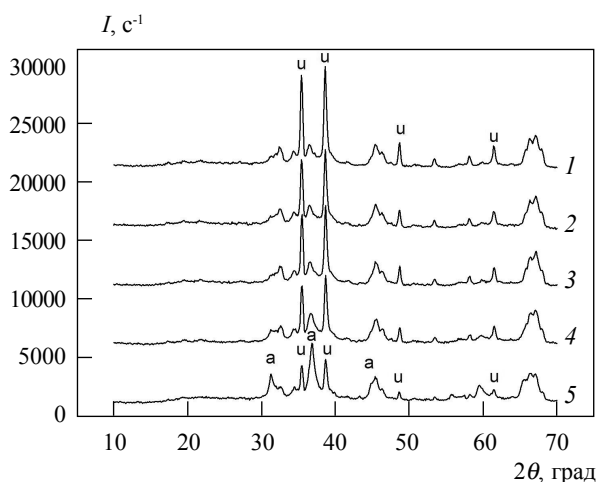


Рис. 5. Дифрактограммы образцов смеси Al_2O_3 с 19 масс.% CuO исходных (1), нагретых и отожженных при 700 (2), 800 (3), 900 (4) и 1000°C (5): *u* – CuO , *a* – CuAl_2O_4

CuAl_2O_4 сопровождается превращением Al_2O_3 из γ -модификации в α -модификацию [18, 19]. По нашим данным, образование CuAl_2O_4 и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в пирогенных Al_2O_3 и SA75 происходит, как следует из рис. 2, в области температур, близких к 1000°C . Температурные изменения фазового состава более подробно изучены для смеси Al_2O_3 с 19 масс.% CuO , последовательно нагретой и отожженной в течение 1 ч на воздухе при температурах $700\text{--}1000^\circ\text{C}$. Дифрактограммы остывших образцов приведены на рис. 5.

Как видно из представленных данных, нагрев смеси уже до 700°C сопровождается снижением интенсивности дифракционных пиков CuO , т. е. уменьшением содержания кристаллического CuO . Кристаллическая фаза CuAl_2O_4 наблюдается начиная с 900°C , на что указывают появление ее дифракционных пиков и значительное снижение интенсивности пиков CuO . При этом не зарегистрировано превращение Al_2O_3 из γ -, δ -модификаций в α -модификацию. Сравнение фазового состава образцов смеси, нагретых до 1000 и 1050°C (рис. 3), показывает, что наиболее интенсивное формирование алюмината меди и образование $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ происходят в том же температурном интервале, что и разложение CuO .

Таким образом, высокая активность меди по отношению к оксидам алюминия и кремния проявляется в наибольшей степени при высокотемпературном разложении CuO . Согласно полученным данным предпочтительное взаимодействие оксида меди с одним из оксидов в смешанных оксидах определяется их фазовым состоянием. В смеси CuO и SA30 с преобладанием в смешанном оксиде аморфной фазы кремнезема наблюдается кристаллизация SiO_2 . В смеси CuO и SA75 с преобладанием в смешанном оксиде слабокристаллического Al_2O_3 происходит взаимодействие CuO и Al_2O_3 с образованием алюмината. При этом второй оксид не формирует отдельную фазу, регистрируемую рентгенографически.

В данной работе для приготовления механических смесей использовали оксид меди промышленного производства, имеющий размеры частиц, которые превышают размеры первичных частиц пирогенных оксидов и их агрегатов. Модифици-

рование поверхности пирогенных оксидов оксидом меди позволяет увеличить площадь контакта данных соединений за счет уменьшения размера частиц CuO и более равномерного их распределения в матрице пирогенного оксида. В связи с этим можно предположить возможность регулирования температуры и количественного соотношения фаз, формирующихся при высокотемпературной обработке нанокompозитов, которые получают химическим модифицированием пирогенного оксида алюминия оксидом меди. Это может стать предметом дальнейшего изучения.

Выводы

На основе проведенного рентгенографического и дериватографического исследования термических превращений в механических смесях пирогенных Al_2O_3 и смешанных Al_2O_3/SiO_2 с 7 и 19 масс.% CuO можно сделать следующие выводы:

1. Взаимодействие CuO вблизи температуры его разложения по эндотермической реакции $4CuO = 2Cu_2O + O_2$ (1030 °C) с оксидами кремния и алюминия в составе пирогенного оксида (Al_2O_3 , Al_2O_3/SiO_2) приводит к снижению на ~200 °C температуры кристаллизации аморфного SiO_2 и температуры превращения слабокристаллических модификаций γ -, δ - Al_2O_3 в кристаллическую модификацию α - Al_2O_3 .

2. Образование кристаллического алюмината меди $CuAl_2O_4$ в смеси пирогенного оксида алюминия с оксидом меди по эндотермической реакции $Al_2O_3 + CuO = CuAl_2O_4$ начинается при 950 °C. Наиболее полно процесс протекает в температурной области разложения CuO.

3. Полиморфное превращение модификаций γ -, δ - Al_2O_3 в α - Al_2O_3 в смесях пирогенного Al_2O_3 и смешанных Al_2O_3/SiO_2 наблюдается одновременно с образованием $CuAl_2O_4$ при температуре, близкой к температуре разложения CuO.

За допомогою методів рентгенофазового й термічного аналізу вивчено термічні перетворення в механічних сумішах пірогенних Al_2O_3 та змішаних оксидів Al_2O_3/SiO_2 з оксидом міді. Показано, що в присутності CuO кристалізація аморфного SiO_2 й перетворення слабокристаліч-

них модифікацій γ -, δ - Al_2O_3 на висококристалічну модифікацію α - Al_2O_3 відбувається за температур на 200 °C нижчих, аніж у вихідних пірогенних Al_2O_3 та SiO_2 . Взаємодія CuO й пірогенного Al_2O_3 з утворенням $CuAl_2O_4$ здійснюється в області 950 °C та супроводжується поліморфним перетворенням Al_2O_3 за температури розкладу CuO (1030 °C).

Ключові слова: пірогенні оксиди алюмінію й кремнію, оксид міді, кристалічний оксид кремнію, алюмінат міді, термічні перетворення

Thermal transformations in mechanical mixtures of fumed Al_2O_3 and mixed oxides Al_2O_3/SiO_2 with copper oxide were studied by X-ray diffraction and thermal analysis. Shown that crystallization of amorphous SiO_2 and the transformation of poorly crystalline γ -, δ - Al_2O_3 in the highly crystalline α - Al_2O_3 in the presence of CuO occurs at temperatures 200 °C lower than in the initial fumed Al_2O_3 and SiO_2 . The interaction of CuO and fumed Al_2O_3 to form $CuAl_2O_4$ occurs at a temperature of 950 °C. The formation $CuAl_2O_4$ is accompanied by polymorphic transformation of Al_2O_3 at the temperature decomposition of CuO close to 1030 °C.

Key words: fumed alumina and silica, copper oxide, crystalline silica, aluminate copper, thermal transformations

1. *Synthesis of nanocomposites M_xO_y/SiO_2 : chemical modification of silica with acetylacetonates of iron and cerium / Bogatyrev V.M., Borysenko M.V., Gaeva M.V. et al. // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2007. – 5, вип. 2. – С. 425–433.*
2. *Composite powders with titania grafted onto modified fumed silica / Gun'ko V.M., Bogatyrev V.M. Turov V.V. et al. // Powder Technology. – 2006. – 164. – P. 153–167.*
3. *Synthesis and characterization of Fe_2O_3/SiO_2 nanocomposites / Boratyrev V.M., Gun'ko V.M., Galaburda M.V. et al. // J. Colloid and Interface Sci. – 2009. – 338, N 2. – P. 376–388.*
4. *Нанокompозиты M_xO_y/SiO_2 на основе пирогенного кремнезема и ацетатов Ni, Mn, Cu, Zn, Mg / В.М. Богатырев, Л.И. Борисенко, Е.И. Оранская, М.В. Галабурда // Химия, физика и технология поверхности. – 2009. – Вып. 15. – С. 294–302.*
5. *Influence of silica morphology on characteristics of grafted nanozirconia / I.Y. Sulim, M.V. Borysenko, O.M. Korduban, V.M. Gun'ko // Appl. Surf. Sci. – 2009. – 255. – P. 7818–7824.*
6. *Кўлик К.С., Борисенко Н.В. Синтез и свойства нанокompозитов SeO_2/SiO_2 // Химия, физика и технология поверхности. – 2009. – Вып. 15. – С. 303–310.*
7. *Оранская Е.И. Термические превращения пирогенного кремнезема, модифицированного оксидом меди // Химия, физика и технология поверхности. – 2010. – Вып. 2. – С. 105–111.*

8. *Morphological and structural features of individual and composite nanooxides with alumina, silica and titania in powders and aqueous suspensions / Gun'ko V.M., Zarko V.I., Turov V.V. et al. // Powder Technology. – 2009. – 195, N 3. – P. 245–258.*
9. *Surface structure and properties of mixed fumed oxides / Gun'ko V.M., Blitz J.P., Gude K. et al. // J. Colloid and Interface Sci. – 2007. – 314, N 1. – P. 119–130.*
10. *Adsorption of polar and nonpolar compounds onto complex nanooxides with silica, alumina, and titania / Gun'ko V.M., Yurchenko G.R., Turov V.V. et al. // J. Colloid and Interface Sci. – 2010. – 348. – P. 546–558.*
11. *Chuangang Lin, Chung D.D.L. Nanostructured fumed metal oxides for thermal interface pastes // J. Mater. Sci. – 2007. – 42. – P. 9245–9255.*
12. *Thermoanalytical study on the reaction of the CuO-Al₂O₃ systems / Tsuchida T., Furuichi R., Sukegawa T. et al. // Thermochemica Acta. – 1984. – 78, N 1–3. – P. 71–80.*
13. *Farrer J.K., Nowell M.M. EBSD Analysis of Solid-State Reactions Between Al₂O₃ and Cu₂O Microscopy and Microanalysis. – 2005. – 11. – P. 1780–1781.*
14. *Farrer J.K., Nowell M.M. Synthesis and characterization of spinel-type CuAl₂O₄ nanocrystalline by modified sol-gel method // J. Sol-Gel Sci. and Technol. – 2009. – 51, N 1. – P. 48–52.*
15. *CuAl₂O₄ powder synthesis by sol-gel method and its photodegradation property under visible light irradiation / Yanyan J., Jinggang L., Xiaotao S. et al. // J. Sol-Gel Sci. and Technol. – 2007. – 42. – P. 41–45.*
16. *Shaheen W.M. Thermal solid-solid interaction and catalytic properties of CuO/Al₂O₃ system treated with ZnO and MoO // Thermochemica Acta. – 2002. – 385, N 1–2. – P. 105.*
17. *Tang Y., Shih K., Chan K. Copper aluminate spinel in the stabilization and detoxification of simulated copper-laden sludge // Chemosphere. – 2010. – 80, N 4. – P. 375–380.*
18. *In situ XRD, Raman, and TPR studies of CuO/Al₂O₃ catalysts for CO oxidation / M.F. Luo, P. Fanga, M. Hea, Y.L. Xie // J. Molecular Catalysis A: Chem. – 2005. – 239, N 1–2. – P. 243–248.*
19. *El-Shobaky G.A., Fagal G.A., Amin N.H. Thermal solid-solid interaction between CuO and pure Al₂O₃ solids // Thermochemica Acta. – 1989. – 141. – P. 205–216.*