

УДК 681.5:543.57:549.514.5

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ, СМЕШАННЫХ ПИРОГЕННЫХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И КРЕМНИЯ И ОКСИДА МЕДИ(II)

Оранская Е.И. *, Горников Ю.И.

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

Методами рентгенофазового, термогравиметрического и термического анализа изучены высокотемпературные фазовые превращения в модельных композитах на основе индивидуальных и смешанных пирогенных оксидов алюминия и кремния и оксида меди(II). Показано влияние количественного соотношения и фазового состояния пирогенных оксидов на фазовый состав и температуры фазовых превращений в модельных композитах.

ВВЕДЕНИЕ

Химическое модифицирование пирогенного кремнезема наноразмерными оксидами переходных и редкоземельных металлов позволяет получать нанокомпозиты, которые имеют высокую удельную поверхность и термическую стабильность до 600 °С. Это позволяет применять их в катализе, адсорбции, оптоэлектронике, при создании композиционных материалов [1–4]. Нагрев нанокомпозитов выше 600 °С может привести к химическому взаимодействию оксидов с образованием силикатов и низкотемпературной кристаллизации кремнезема [4–7]. На примере нанокомпозитов на основе пирогенного кремнезема, модифицированного оксидом меди(II), и соответствующих модельных смесей было показано, что взаимодействие SiO₂ и CuO при температурах, близких к температуре разложения CuO (~1030 °С), приводит к кристаллизации SiO₂ с образованием твердого раствора CuO в низкотемпературном α-кристобалите [7]. В системах на основе пирогенного оксида алюминия Al₂O₃ и смешанных оксидов алюминия и кремния Al₂O₃/SiO₂ и оксида меди (II) также наблюдали фазовые превращения в области температур ~1030 °С с образованием α-кристобалита, α-кварца, α-Al₂O₃, алюмината меди(II) CuAl₂O₄. Было показано, что образование кристаллических фаз в результате взаимодействия оксида меди(II) с пирогенными Al₂O₃ и SiO₂ происходит в том случае, когда Al₂O₃ и SiO₂ в составе смешанных

пирогенных оксидов Al₂O₃/SiO₂ образуют отдельные фазы, т.е. имеют границы раздела, и регистрируются рентгенографически [8, 9]. Логичным представляется изучение фазовых превращений в трехкомпонентных системах на основе индивидуальных пирогенных оксидов алюминия и кремния и оксида меди(II) с соотношением пирогенных оксидов и содержанием CuO, равным значениям этих величин в двухкомпонентных системах на основе смешанных Al₂O₃/SiO₂ и CuO, описанных в [8].

Цель данной работы – изучение термической стабильности пирогенных оксидов алюминия и кремния, температурных условий взаимодействия исходного и модифицирующего оксидов и высокотемпературных фазовых превращений в модельных двух- и трехкомпонентных системах на основе индивидуальных, смешанных пирогенных оксидов алюминия и кремния и оксида меди(II).

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Модельные двух- и трехкомпонентные системы (модельные смеси) готовили на основе пирогенных оксидов кремния SiO₂ марки Асил-100, алюминия Al₂O₃, смешанных оксидов алюминия и кремния Al₂O₃/SiO₂ с удельной поверхностью S_{уд} 100, 89 и 110 м²/г, соответственно, (Калушское экспериментальное производство ИХП им. А.А. Чуйко НАН Украины) и CuO «чда» ГОСТ 16539-79. Компоненты смешивали и растирали в сухом состоянии в агатовой ступке в течение 20 мин

*контактный автор el_oranska@mail.ru
ХФТП 2013. Т. 4. № 4

до получения гомогенной массы. Содержание оксида алюминия в смешанных оксидах и смесях CuO с индивидуальными пирогенными Al_2O_3 и SiO_2 приведено в табл. 1. Содержание оксида меди во всех случаях составляло 19 масс. %.

Таблица 1. Относительное содержание Al_2O_3 в модельных смесях пирогенных оксидов (все образцы содержат 19 масс. % CuO)

№ образца	Название образца	Кол-во Al_2O_3 (масс. %) по отношению к суммарному содержанию оксидов Si и Al
1	30 Al_2O_3 -70 SiO_2 -CuO	30
2	75 Al_2O_3 -25 SiO_2 -CuO	75
3	30 SA-CuO	30
4	75 SA-CuO	75
5	SiO_2 -CuO	—
6	Al_2O_3 -CuO	100

Примечание: SA – смешанный оксид $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

Фазовый состав образцов определяли с помощью метода порошковой дифрактометрии на дифрактометре ДРОН-4-07 в отфильтрованном (Ni) Cu K_α излучении в интервале углов дифракции $2\theta = 10\text{--}80^\circ$. Термические исследования выполняли на дериватографе Q-1500D с компьютерной регистрацией данных. Нагрев образцов в дериватографе осуществляли в платиновых тиглях со скоростью 15 град/мин до 1350 °C. Нагрев и отжиг образцов при 1050 °C проводили в муфельной печи СНОЛ-1.8.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены дифрактограммы образцов модельных смесей 1–4 (табл. 1), нагретых и отожженных в течение 1 ч при 1050 °C. Идентификация фаз показала образование таких кристаллических фаз, как α -кristобалит (JCPDS 76-936), алюминат меди CuAl_2O_4 (JCPDS 73-1958), α - Al_2O_3 (JCPDS 74-1081) и CuO (JCPDS 80-1268). Фазовый состав в порядке уменьшения содержания фаз в образце приведен в табл. 2. Для сравнения в нее внесен фазовый состав двухкомпонентных систем на основе индивидуальных пирогенных SiO_2 и Al_2O_3 с 19 масс. % CuO, прошедших такую же термическую обработку (образцы 5, 6). Видно, что в модельных системах 1–4 происходит образование тех же кристаллических фаз, что и

при взаимодействии оксида меди(II) с каждым из пирогенных оксидов отдельно (образцы 5, 6) [8].

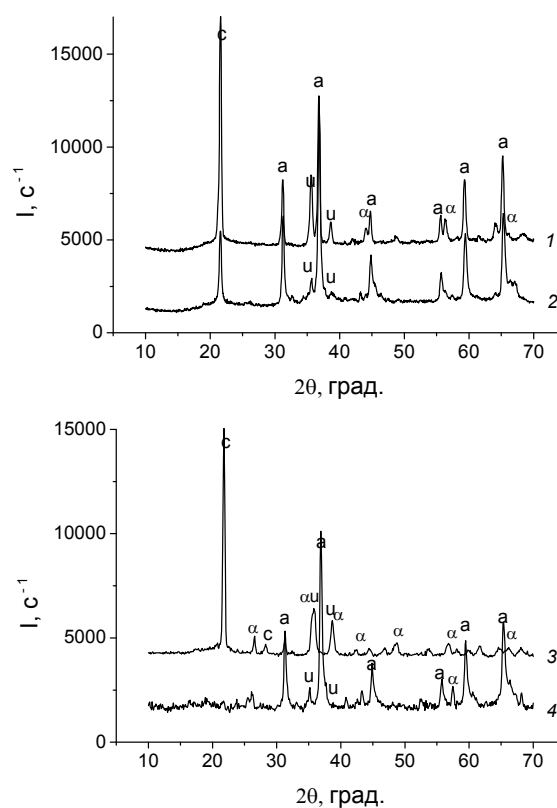


Рис. 1. Дифрактограммы образцов модельных смесей 1–4, нагретых и отожженных при 1050 °C; c – α -кristобалит, a – CuAl_2O_4 , α – α - Al_2O_3 , u – CuO

Для систем 1–4 в табл. 2 отдельно указаны фазы, формирование которых возможно в данных условиях термической обработки, но не наблюдается. Видно, что образование наибольшего количества кристаллических фаз характерно для системы 1. Анализ данных табл. 1 и 2 показывает, что алюминат меди CuAl_2O_4 и кристаллический SiO_2 (α -кristобалит) образуется в обоих случаях – с малым и большим содержанием Al_2O_3 в смесях индивидуальных пирогенных оксидов и оксида меди в отличие от смесей смешанных пирогенных оксидов и оксида меди (образцы 3, 4). Одинаковое увеличение относительного содержания Al_2O_3 в смесях индивидуальных и смешанных пирогенных SiO_2 и Al_2O_3 и CuO до 75 масс. % (образцы 2 и 4) приводит к образованию α - Al_2O_3 только в образце 4. Следовательно, на характер фазовых превращений в системах на основе пирогенных

оксидов алюминия и кремния и оксида меди(II), происходящих при нагреве их до 1050 °С, оказывает влияние содержание и характер распределения частиц пирогенного кремнезема в данных системах. Значительное количество пирогенного кремнезема или его гомогенное распределение среди частиц оксида алюминия, как в случае смешанных оксидов Al_2O_3/SiO_2 , препятствует реакции $Al_2O_3 + CuO = CuAl_2O_4$, способствуя, таким образом, полиморфному превращению γ -, δ - Al_2O_3 в α - Al_2O_3 . Присутствие CuO во всех образцах связано, как было показано ранее [7], с частичным разложением оксида меди(II) по реакции $4CuO = 2Cu_2O + O_2$ при 1030 °С и последующим окислением Cu_2O до CuO при охлаждении образцов.

Таблица 2. Фазовый состав образцов модельных смесей после нагрева и отжига при 1050 °С

№ образца	Фазовый состав	
	сформированные кристаллические фазы	несформированные кристаллические фазы
1	SiO_2 (α -кристобалит), $CuAl_2O_4$, CuO , α - Al_2O_3	
2	$CuAl_2O_4$, SiO_2 (α -кристобалит), CuO	α - Al_2O_3
3	SiO_2 (α -кристобалит), CuO , α - Al_2O_3	$CuAl_2O_4$
4	$CuAl_2O_4$, CuO , α - Al_2O_3	SiO_2 (α -кристобалит)
5	SiO_2 (α -кристобалит), CuO	
6	$CuAl_2O_4$, α - Al_2O_3 , CuO	

Характер фазовых превращений в композитах 1–4 при температурах более 1050 °С был изучен с использованием нагрева образцов в печи дериватографа. Для сравнения такому же нагреву были подвергнуты и модельные системы 5, 6.

На рис. 2 представлены дериватограммы модельных смесей 1–6 в интервале температур 500–1350 °С. Фазовый состав охлажденных образцов приведен в табл. 3.

Видно, что температурные зависимости кривых потерь массы, дифференциальных кривых потерь массы и дифференциальных кривых изменения температуры всех модель-

ных систем имеют сходный характер. Нагрев образцов сопровождается потерей массы с поглощением тепла при нескольких температурах и несколькими эндотермическими эффектами без потери массы. Как было показано ранее, тепловые эффекты соответствуют разложению CuO по реакции $4CuO = 2Cu_2O + O_2$, кристаллизации SiO_2 и взаимодействию CuO и Al_2O_3 с образованием $CuAl_2O_4$ по реакции $Al_2O_3 + CuO = CuAl_2O_4$, разложению $CuAl_2O_4$ с образованием алюмината меди(I) $CuAlO_2$ по реакции $4CuAl_2O_4 = 4CuAlO_2 + 2Al_2O_3 + O_2$, плавлению образца [9–11]. Присутствие таких кристаллических фаз, как α - Al_2O_3 и CuO , в охлажденных после нагрева в печи дериватографа образцах обусловлено состоянием алюмината меди(I) $CuAlO_2$ в расплаве в виде $2CuAlO_2 = Al_2O_3 + Cu_2O$ и последующей кристаллизацией его в виде двух оксидов [12].

Однако, дериватограммы модельных систем 1 и 2 имеют отличия от дериватограмм как двухкомпонентных систем 5 и 6, так и систем на основе смешанных оксидов Al_2O_3/SiO_2 и CuO – 3 и 4. При сравнении дериватограмм смесей с преобладающим содержанием SiO_2 (образцы 1, 3, 5) для образца 1 обнаруживается смещение температур химических реакций разложения CuO , образования и разложения $CuAl_2O_4$ и температуры плавления модельной системы с 1030, 1050, 1160 и 1260 °С в область более низких температур – 970, 1100 и 1220 °С и, предположительно, совмещению процессов разложения CuO и образования $CuAl_2O_4$. Предпосылкой для последнего является появление эндотермического эффекта с небольшой потерей массы при 970 °С в системе 3, в которой не наблюдается образования кристаллического $CuAl_2O_4$. Следовательно, изменение температур фазовых превращений в образце 1 связано со взаимным влиянием пирогенных оксидов на протекание реакций взаимодействия их с CuO . Фазовый состав охлажденного образца 1, ставшего по внешнему виду керамическим, не был определен из-за невозможности извлечения его из тигля механическим способом.

В случае преобладания в модельных смесях пирогенного оксида алюминия, в системах 2, 4, 6, при переходе от двухкомпонентной системы 6 к трехкомпонентной 2 термографические кривые приобретают более сложный

характер. Кроме эндотермических эффектов разложения CuO при 1030°C , предположительно разложения алюмината меди(II) при более высокой температуре – 1180°C , чем в

образце 6, плавления при 1270°C , имеет место эндоэффект при 1085°C , сопровождающийся потерей массы.

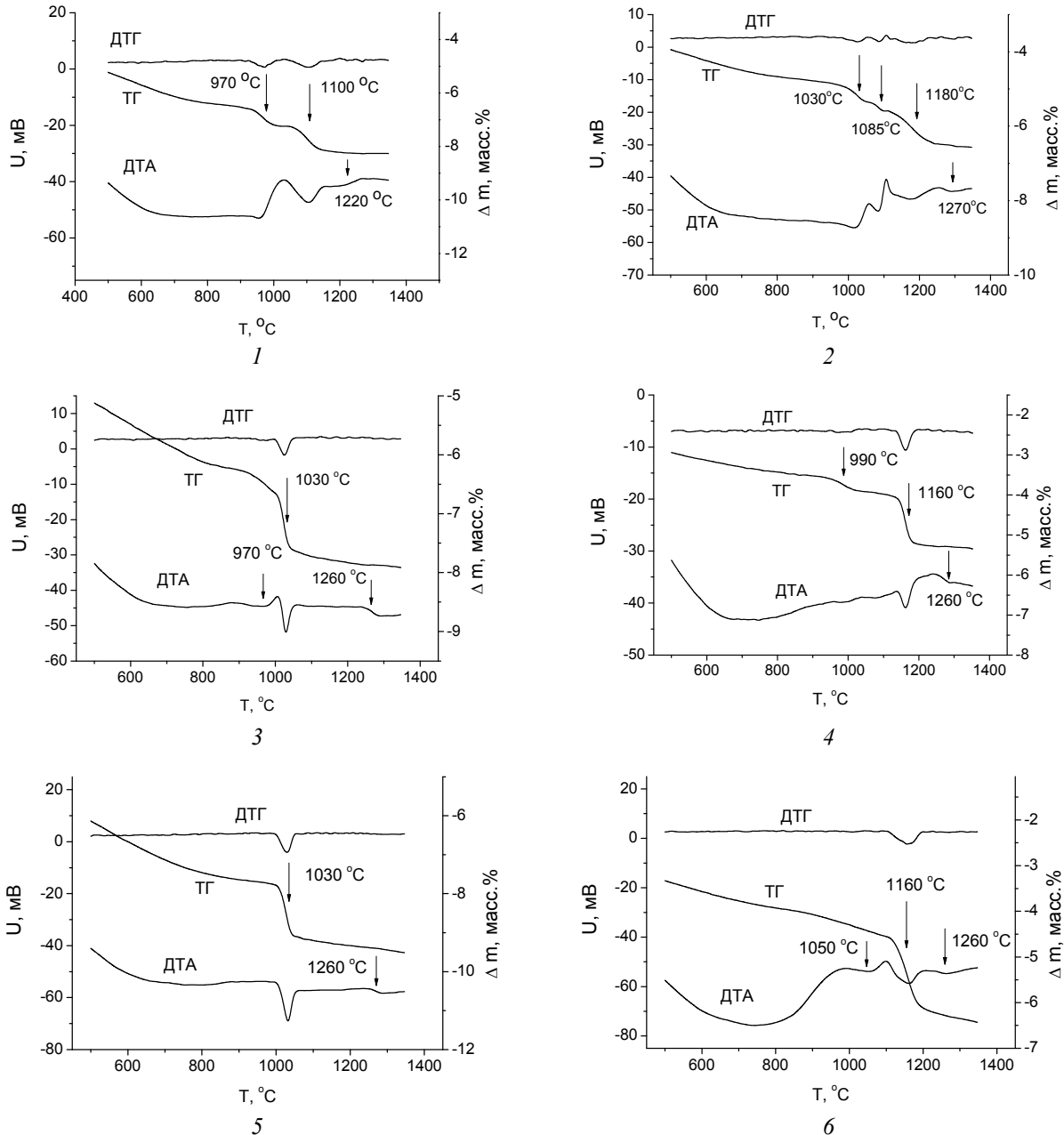


Рис. 2. Дериватограммы смесей индивидуальных пирогенных оксидов Al_2O_3 и SiO_2 (1, 2), смешанных оксидов $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (3, 4) пирогенного SiO_2 (5) и пирогенного Al_2O_3 (6) с 19 масс. % CuO

Следует отметить, что среди кристаллических фаз в охлажденном после нагрева в печи дериватографа образце 2 наблюдается фаза муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (JCPDS 15-746). Это свидетельствует о химическом взаимодействии самих пирогенных оксидов при данном их

соотношении в модельной системе 2, что согласуется с литературными данными о влиянии CuO на формирование структуры муллита [13]. Отмечается также кристаллизация SiO_2 в виде α -кварца (JCPDS 85-335). Фазовый состав охлажденных модельных

смесей 1–6 приведен в табл. 3. Отличие фазового состава образцов 2–6 после нагрева их до 1050 и 1350 °С состоит в отсутствии фазы CuAl_2O_4 в образцах 2–5 и незначительном содержании его в образце 6 после нагрева до 1350 °С. Вместо алюмината меди в образцах, охлажденных после нагрева до 1350 °С, формируются $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и CuO , что подтверждает последовательное разложение CuAl_2O_4 до CuAlO_2 и образование в расплаве смеси $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и CuO .

Таблица 3. Фазовый состав охлажденных после нагрева в дериватографе до 1350 °С смесей пирогенных оксидов с 19 масс. % CuO

№ образца	Фазовый состав
1	не определен
2	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, CuO , $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, SiO_2 (α -кварц), SiO_2 (α -кристобалит)
3	SiO_2 (α -кристобалит), CuO , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
4	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, CuO , SiO_2 (α -кварц)
5	SiO_2 (α -кристобалит), SiO_2 (α -кварц), CuO
6	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, CuO , CuAl_2O_4

Таким образом, температуры фазовых превращений и фазовый состав продуктов нагрева-охлаждения модельных систем на основе индивидуальных и смешанных пирогенных оксидов алюминия и кремния и оксида меди(II) в области температур свыше 1000 °С определяются соотношением компонентов, наличием границ раздела фаз пирогенных оксидов алюминия и кремния и характером распределения их частиц в смеси.

Так, высокотемпературные превращения в модельных системах 1 и 2, приготовленных на основе индивидуальных пирогенных оксидов и оксида меди(II), характеризуются более широким спектром взаимодействия компонентов, включая взаимодействие самих пирогенных оксидов. На это указывает образование муллита и двух кристаллических модификаций оксида кремния в образце 2, а также снижение температуры плавления модельной системы 1 по сравнению с другими модельными системами с образованием керамического материала при охлаждении.

ВЫВОДЫ

Показано, что термическая стабильность пирогенного – аморфного SiO_2 и пирогенного – слабокристаллического (γ , δ -модификаций) Al_2O_3 в исследуемых модельных системах ограничивается не только температурой разложения CuO , но и фазовым состоянием и соотношением пирогенных оксидов.

Для фазовых превращений в трехкомпонентных системах на основе индивидуальных пирогенных оксидов Al_2O_3 , SiO_2 и CuO характерен широкий спектр взаимодействия компонентов, включая взаимодействие самих пирогенных оксидов. Это проявляется в образовании SiO_2 (α -кристобалит), CuAl_2O_4 , CuO и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при нагреве до 1050 °С и формировании кристаллических фаз $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, CuO , муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, SiO_2 – α -кварца и α -кристобалита при нагреве композитов до 1350 °С.

Фазові перетворення в системах на основі індивідуальних і змішаних пірогенних оксидів алюмінію і кремнію та оксиду міді(II)

Оранська О.І., Горніков Ю.І.

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, el_oranska@mail.ru*

Методами рентгенофазового, термогравіметричного та термічного аналізу вивчено високотемпературні фазові перетворення в модельних композитах на основі індивідуальних і змішаних пірогенних оксидів алюмінію і кремнію і оксиду міді(II). Показано вплив кількісного співвідношення та фазового стану пірогенних оксидів на фазовий склад і температури фазових перетворень в модельних композитах.

Phase transformations in systems of individual and mixed fumed alumina and silica and copper oxide(II)

Oranska O.I., Gornikov Yu.I.

*Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, el_oranska@mail.ru*

High-temperature phase transitions in the model mixtures based on individual and mixed fumed alumina and silica and copper oxide CuO have been studied by XRD, thermogravimetric and thermal analysis. The influence of content and phase state of fumed alumina and silica on the phase composition and temperatures of phase transformations in model systems has been shown.

Keywords: *fumed alumina, fumed silica, mixed oxides, copper oxide CuO, phase transformations, XRD method, thermal analysis, copper aluminate CuAl₂O₄, mullite*

ЛИТЕРАТУРА

1. Bogatyrev V.M., Borysenko M.V., Gaeva M.V. et al. Synthesis of nanocomposites M_xO_y/SiO₂: chemical modification of silica with acetylacetonates of iron and cerium // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2007. – Т. 5, Вып. 2. – С. 425–433.
2. Gun'ko V.M., Bogatyrev V.M., Turov V.V. et al. Composite powders with titania grafted onto modified fumed silica // Powder Technology. – 2006. – V. 164. – P. 153–167.
3. Boratyrev V.M., Gun'ko V.M., Galaburda M.V. et al. Synthesis and characterization of Fe₂O₃/SiO₂ nanocomposites // J. Colloid Interface Sci. – 2009. – V. 338, N 2. – P. 376–388.
4. Богатырев В.М., Борисенко Л.И., Оранская Е.И., Галабурда М.В. Нанокompозиты M_xO_y/SiO₂ на основе пирогенного кремнезема и ацетатов Ni, Mn, Cu, Zn, Mg // Сб. Химия, физика и технология поверхности. – 2009. – Вып. 15. – С. 294–302.
5. Sulim I.Y., Borysenko M.V., Korduban O.M., Gun'ko V.M. Influence of silica morphology on characteristics of grafted nanozirconia // Appl. Surf. Sci. – 2009. – V. 255. – P. 7818–7824.
6. Кулик К.С., Борисенко Н.В. Синтез и свойства нанокompозитов CeO₂/SiO₂ // Сб. Химия, физика и технология поверхности. – 2009. – Вып. 15. – С. 303–310.
7. Оранская Е.И. Термические превращения пирогенного кремнезема, модифицированного оксидом меди // Сб. Химия, физика и технология поверхности. – 2010. – Вып.2(17). – С. 105–111.
8. Оранская Е.И. Фазовые превращения в композитах на основе пирогенного оксида алюминия, смешанных оксидов алюминия и кремния и оксида меди // Наноструктурное материаловедение. – 2011. – № 1. – С. 16–22.
9. Горников Ю.И., Оранская Е.И. Высоко-температурные превращения в композитах на основе пирогенного алюмокремнезема и оксида меди // III Международ. научн. конф. «Проблемы взаимодействия излучения с веществом» (ноябрь 9–11, 2011, Гомель, Беларусь): Тезисы. – С. 53–59.
10. Tsuchida T., Furuichi R., Sukegawa T. et al. Thermoanalytical study on the reaction of the CuO-Al₂O₃ systems // Thermochim. Acta. – 1984. – V. 78, N 1–3. – P. 71–80.
11. El-Shobaky G.A., Fagal G.A., Amin N.H. Thermal solid-solid interaction between CuO and pure Al₂O₃ solids // Thermochim. Acta. – 1989. – V. 141. – P. 205–216.
12. Farrer J.K., Nowell M.M. Synthesis and characterization of spinel-type CuAl₂O₄ nanocrystalline by modified sol-gel method // J. Sol-Gel Sci. Technol. – 2009. – V. 51, N 1. – P. 48–52.
13. Martisius T., Giraitis R. Influence of cooper oxide on mullite formation from kaolinite // J. Mater. Chem. – 2003. – V. 13. – P. 121–124.

Поступила 12.04.2013, принята 13.09.2013