

УДК 536.46+536.532+544.3

ПРОЦЕССЫ ГОРЕНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{—Al}(\text{NO}_3)_3\text{—H}_2\text{O—ПВС}$: СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТОВ $\text{CuO/Al}_2\text{O}_3$

В. Д. Журавлёв, К. В. Нефёдова, Ш. М. Халиуллин, И. В. Бакланова,
Л. Ю. Булдакова

Институт химии твердого тела УрО РАН, 620990 Екатеринбург, Khaliullin@ihim.uran.ru

Представлены результаты исследования процессов горения в системе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{—Al}(\text{NO}_3)_3\text{—H}_2\text{O—ПВС}$, состав и характеристики формирующихся фаз, влияние условий термообработки на фазообразование и размеры частиц порошков. Показано, что горение органо-неорганических смесей может быть использовано для получения катализаторов типа $\text{CuO/Al}_2\text{O}_3$ или прекурсоров для получения катализаторов $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$ и медно-матричных композитов для электрических контактов.

Ключевые слова: горение, синтез сжиганием растворов, нанокompозиты, $\text{CuO/Al}_2\text{O}_3$, профили температуры, содержание углерода.

DOI 10.15372/FGV20190205

ВВЕДЕНИЕ

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез и синтез сжиганием растворов являются одним из наиболее доступных и перспективных методов синтеза неорганических материалов [1]. Кроме того, реакции горения из растворов эффективно применяются для синтеза наноразмерных порошков простых и сложных оксидов [2].

В настоящее время широко распространены композитные материалы. Например, медно-матричные композиты используются в скользящих контактах монополярных машин, в железнодорожных токоподводах, токоподводящих рамках интегральных схем, скользящих электродах, переключателях и т. п. [3, 4]. Наиболее подходящим материалом в качестве упрочняющей фазы является оксид алюминия [5–7].

Простые и модифицированные композиты $\text{CuO/Al}_2\text{O}_3$ применяют для каталитического окисления СО, фенолов и других органических соединений, нейтрализации токсичных NO_x в дымовых газах и в процессах риформинга биотоплив [8–15]. Они также интересны в плане замены металлических катализаторов на основе благородных металлов. Например, их рассматривают в качестве активных элементов ката-

лизаторов реакций риформинга этанола [15] — прекурсоров для производства катализаторов $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$.

Наиболее распространены методы получения композитов $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$ с использованием пропитки под давлением пористых керамических заготовок жидкими металлическими сплавами. Применяют методы порошковой металлургии [16–18] и внутреннего окисления [19, 20], а также химические методы, в которых промежуточным этапом является синтез композита $\text{CuO/Al}_2\text{O}_3$ [21, 22]. Однако традиционные методы имеют некоторые ограничения, связанные с себестоимостью производства, размером зерна и однородностью получаемых материалов. Поэтому в последнее время стали уделять больше внимания получению материалов на основе $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$ через предварительный синтез нанокompозита $\text{CuO/Al}_2\text{O}_3$ с последующим его восстановлением. Однако достигнуть однородного распределения нанодисперсного Al_2O_3 в порошке меди очень сложно [23]. Поэтому более перспективным представляется синтез в реакциях горения из растворов [24], который позволяет получать как катализаторы, содержащие Ni, Fe и Cu [15], так и катализаторы типа $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$ [25, 26].

В литературе описан одноступенчатый метод синтеза $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$, получаемых через горение из растворов нитратов меди и алюминия с мочевиной [25, 26]. Однако он требует восстановления CuO до металлической меди, и после

Исследование выполнено по планам НИР ИХТТ УрО РАН в соответствии с государственным заданием.

© Журавлёв В. Д., Нефёдова К. В., Халиуллин Ш. М., Бакланова И. В., Булдакова Л. Ю., 2019.

окончания горения присутствует побочная фаза CuAl_2O_4 [25, 26].

Пространственная разделенность ионов в реакционной массе и интенсивное выделение газообразных продуктов при горении из растворов создают все условия для снижения размеров частиц порошков. К достоинствам метода также можно отнести смешение компонентов на молекулярном уровне, простоту реализации, экономичность. Изменяя площадь поверхности реактора [27] и тип восстановителя, можно регулировать температуру реакций горения для формирования нанопорошка оксида меди, сохраняя оксид алюминия в γ -модификации. Использование мочевины в качестве восстановителя при синтезе композита $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ представляется не совсем оптимальным: при переходе к более крупным масштабам производства с увеличением массы получаемого композита будут увеличиваться высота и объем пламени над реактором и температура реакции. Следовательно, возрастает пожароопасность производства и вероятность формирования оксида алюминия в форме α - Al_2O_3 [27]. Развивая идею использования синтеза сжиганием растворов для получения нанокompозитов $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, видимо, следует использовать менее энергичные органические восстановители, например, поливиниловый спирт (ПВС). В настоящей статье представлены результаты исследования процессов горения в системе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ — $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ — H_2O —ПВС, влияния условий получения и термообработки на фазовый состав и размеры частиц порошков $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

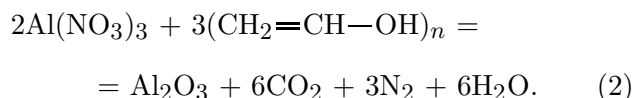
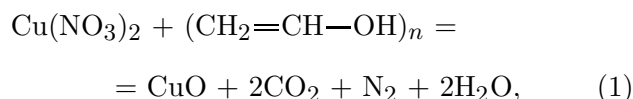
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза образцов использовали раствор азотнокислой меди с содержанием меди 192.2 г/л и алюминий азотнокислый, 9-водный, квалификации «ч». В качестве органического восстановителя и комплексующего агента выбран поливиниловый спирт. Эквивалентное составу образца количество $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ растворяли в дистиллированной воде, добавляли требуемый объем раствора азотнокислой меди и затем вносили расчетное количество ПВС в сухом виде, перемешивали и нагревали.

Синтез вели в расчете на получение 6.8 ÷ 14.4 г композита с массовым содержанием CuO от 0 до 100 %. Исходные реакционные растворы нагревали в алюминиевом цилиндрическом реакторе объемом 2 дм³. В процессе на-

гревания ПВС полимеризовался и формировались комплексы с нитратами алюминия и меди, в результате реактор заполнялся густым гелем желтого цвета при синтезе Al_2O_3 , голубого — при синтезе CuO и бирюзового цвета различных оттенков для композитов $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Дальнейшее нагревание приводит к повышению плотности геля за счет потери испаряемой воды. Особенностью процесса с ПВС является очень медленный переход геля в ксерогель, сопровождающийся выделением газообразных продуктов.

Количество ПВС, соответствующее окислительно-восстановительному процессу в условиях стехиометрии ($\phi = 1.0$), рассчитывали по следующим реакциям при $n = 1$:



Суммарное количество восстановителя, необходимое для проведения окислительно-восстановительной реакции с полной конверсией оксидов азота в молекулярный азот, рассчитывали на 1 г композита, получаемого по уравнению

$$\phi[m_{\text{ПВС}}^I m(\text{CuO}) + m_{\text{ПВС}}^{II} m(\text{Al}_2\text{O}_3)], \quad (3)$$

где $m_{\text{ПВС}}^I$ и $m_{\text{ПВС}}^{II}$ — количество ПВС, необходимое для получения 1 г соответственно CuO и Al_2O_3 в условиях стехиометрии, $m(\text{CuO})$, $m(\text{Al}_2\text{O}_3)$ — масса оксидов в составе получаемого образца, ϕ — коэффициент, показывающий отклонение количества ПВС от суммы ПВС по условиям реакций (1) и (2). Для получения 1 г оксида меди при $\phi = 1.0$ необходимо 0.55 г ПВС, а для получения 1 г оксида алюминия — 1.29 г ПВС. Эксперименты проведены при $\phi = 1.0 \div 1.13$. Порошки прекурсоров после окончания разложения ксерогеля перемешивали и отжигали при температурах 600, 700, 850 и 900 °С. После синтеза и в процессе отжига контролировали фазовый состав.

Рентгенофазовый анализ синтезированных образцов выполняли с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-7000 ($\text{Cu } K_\alpha$ -излучение, $2\theta = 10 \div 80^\circ$) и автодифрактометра STADI-P (STOE, Германия) в $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении в геометрии Брегга — Брентано в диапазоне углов

10 ÷ 100° с шагом 0.03° с использованием поликристаллического кремния ($\alpha = 5.43075(5) \text{ \AA}$) в качестве внешнего стандарта. Обработку данных и анализ фазового состава образцов проводили с использованием картотеки PDF4 (ICDD, USA, Release 2009). Размер кристаллитов прекурсоров композита определяли методом Вильямсона — Холла.

Дифференциальный термический анализ выполнен на термоанализаторе Shimadzu DTG-60. Температуру горения реакционной смеси измеряли платинородий-платиновыми термопарами и регистрировали с помощью видеографического регистратора Ш932.9А 29.015/1 с периодом измерения 0.2 ÷ 0.25 с.

Содержание общего углерода в оксидах меди определяли на экспресс-анализаторе «Метавак-СS-30». Метод основан на сжигании навески пробы в потоке кислорода и определении количества образовавшегося диоксида углерода путем измерения поглощенного им инфракрасного излучения. Методика определения свободного углерода основана на том, что элементарный углерод не взаимодействует с неокисляющими кислотами (HCl, HF), в отличие от углерода, связанного с металлами. Количество связанного углерода определяли по разнице между общим содержанием углерода в образце и свободным углеродом.

Спектры комбинационного рассеяния получены при комнатной температуре на спектрометре Renishaw-1000 ($\lambda = 532 \text{ нм}$, $P = 7 \text{ мВт}$). ИК-спектры образцов в диапазоне волновых чисел 4000 ÷ 360 см^{-1} регистрировали ИК фурье-спектрометром Vertex 80 (Брукер) с помощью приставки НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения) с призмой MVP-Pro (Harrick) (материал призмы — алмаз).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор ПВС в качестве внутреннего топлива связан с тем, что синтез из растворов нитрата меди и глицина, например, носит взрывообразный характер в широком интервале значений ϕ , при этом продукты синтеза выбрасываются далеко за пределы реактора. Процессы в системе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{—H}_2\text{O—ПВС}$ идут достаточно спокойно и управляемо [28]. Применение для синтеза композита мочевины сопровождается открытым пламенем, а кроме того, нитрат

алюминия, сжигаемый с мочевиной, образует крупнокристаллический $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температуре ниже 1000 °С [29].

ПВС представляет собой синтетический полимер с молекулярной массой 5 000 ÷ 250 000, состоящий из мономерных звеньев $\text{CH}_2=\text{CH—OH}$ с температурой быстрого разложения 260 ÷ 280 °С [30]. В ПВС при термической обработке происходит деструкция гидроксильных групп в макромолекуле с отщеплением воды и образованием поливинилена, который в присутствии кислорода быстро превращается в устойчивое циклическое соединение. Может происходить и реакция межмолекулярного отрыва обрамляющих групп OH между соседними макромолекулами с образованием связей C—C через кислородный мостик [31]. В этом случае образуется объемная сеточная структура.

При выпаривании воды из реакционного раствора ПВС и нитрата меди ионы Cu^{2+} образуют координационные связи с гидроксильными группами макромолекул ПВС [30]. Однако прочность этих связей меньше, чем валентных связей в молекуле [32]. При наличии координационной связи Cu^{2+} с гидроксильной группой OH^- соответствующий атом углерода приобретает положительный дополнительный заряд. В результате ослабляется связь C—C в макромолекуле ПВС, что приводит к снижению кристалличности и температуры плавления. Температура начала деструкции уменьшается с 170 до 140 °С и сопровождается увеличением скорости деструкции ПВС [30].

Нитрат алюминия, так же как и нитрат меди, взаимодействует с ПВС, образуя координационные комплексы ПВС—Al^{3+} [33]. Вследствие меньшего ионного радиуса Al^{3+} по сравнению с Cu^{2+} и большего заряда у первого обеспечивается более сильное взаимодействие ПВС с ионами алюминия, чем с ионами меди. Поэтому кристалличность ПВС—Al^{3+} уменьшается значительно, чем у ПВС—Cu^{2+} .

На рис. 1 приведены результаты измерения температуры термопарой, расположенной на оси реактора на высоте 40 мм от его дна при нагревании реакционных растворов разного состава. При нагревании вода испаряется и формируется гель. В процессе термической обработки гель теряет воду и переходит в состояние ксерогеля с погруженной в него термопарой. Температура на этой термопаре не меняется до момента возгорания или полного

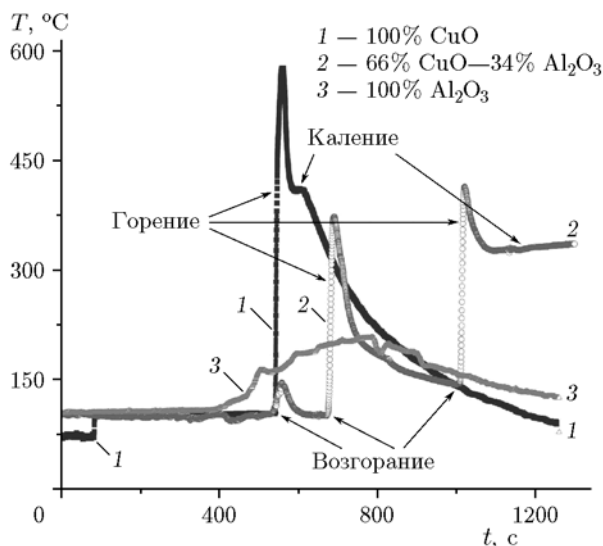


Рис. 1. Профили температуры при горении системы $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{—Al}(\text{NO}_3)_3\text{—H}_2\text{O—ПВС}$ при $\phi = 1.1$

высыхания ксерогеля в зоне термопары. Следует учесть, что эта температура не является температурой возгорания реакционных смесей. Начало быстрого возрастания температуры от $\approx 100^\circ\text{C}$ для составов с получением 100 % CuO и 66 % $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{—}34\%$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{—H}_2\text{O—ПВС}$ является лишь откликом термопары на возгорание ксерогеля в области, не соприкасающейся непосредственно с термопарой. Об этом свидетельствует и профиль температуры горения состава 66 % $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{—}34\%$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{—H}_2\text{O—ПВС}$, который имеет несколько пиков. Если для такого ксерогеля $\phi = 1.0 \div 1.1$, теоретически должна начаться реакция объемного горения растворов [34]. В процессе синтеза в реакциях горения растворов к этому моменту, как правило, весь объем раствора переходит в форму ксерогеля или под действием высоких температур горения очаг возгорания очень быстро захватывает весь объем ксерогеля, формируется масса мелкодисперсного порошка и реакция завершается.

В системе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{—Al}(\text{NO}_3)_3\text{—H}_2\text{O—ПВС}$ этого не происходит. Горение начинается до момента полного высыхания геля во всем реакторе. В первую очередь высыхают слои ксерогеля, прилегающие к дну и стенкам реактора. Они могут возгораться с последующим искровым горением фрагментов реакционной массы, формируя слои из твердых продуктов синтеза и разложения. Вследствие на-

личия воды в следующих слоях, горение в них не поддерживается. Через некоторое время, от одной до нескольких минут, следующий слой разложившихся солей смещается ближе к центру реактора. В результате после превращения большей части исходной реакционной массы в продукт в центре реактора сохраняется определенный объем геля, в котором присутствует некоторое количество воды. Чтобы прогреть и полностью дегидратировать его, требуется значительное время. Весь процесс горения состава 66 % $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{—}34\%$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{—H}_2\text{O—ПВС}$ от первого воспламенения, зафиксированного термопарой, до окончания составлял до 1000 с (≈ 17 мин) (см. рис. 1). В целях более быстрого удаления воды из ксерогеля реактор накрывали крышкой с отверстиями для обеспечения доступа воздуха в зону горения. Но и в этом случае время горения составляло $6 \div 10$ мин.

Максимальная температура горения зависит от скорости распространения тепла внутри ксерогеля, его массы и остаточного содержания воды. В значительной степени возгорание ксерогеля зависит от состава исходного раствора. Например, ксерогель состава $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{—H}_2\text{O—ПВС}$ не возгорается. Об этом свидетельствует и отсутствие резкого роста температуры на профиле (см. рис. 1). После дегидратации ксерогель нагревается и разлагается с обугливанием. Затруднено возгорание фрагментов реакционной смеси при низком содержании $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в исходном растворе. Максимальные температуры горения имеют тенденцию к снижению при уменьшении содержания нитрата меди в исходном растворе. Наибольшая температура, равная 576°C , зарегистрирована при горении ксерогеля $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{—H}_2\text{O—ПВС}$. Все процессы горения проходили без открытого пламени, объем первоначального ксерогеля после горения существенно уменьшался, превращаясь в тонкодисперсный порошок после перемешивания или помолла.

В работе [35] описаны возможные механизмы пиролиза поливинилового спирта. Одним из них является случайное расщепление полимерной основы, приводящее к появлению крупных радикалов. ПВС при этом демонстрирует низкий выход мономеров, что снижает интенсивность горения. Другим механизмом является отщепление низкомолекулярных фрагментов, отличных от мономера. Этот путь приводит к интенсификации пиролиза. Третий меха-

низм представляет собой последовательное отщепление фрагментов полимера. Пиролиз реакционных смесей на основе ПВС протекает по одному из механизмов или сочетает несколько.

Реакции горения в системе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ — $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ — H_2O —ПВС относятся к окислительно-восстановительным с воспламенением (самовоспламенением) по цепочечно-тепловому механизму. Поскольку они не являются самоподдерживающимися, закономерности таких реакций могут не совпадать [36] с закономерностями классических реакций горения из растворов. Поэтому обозначим данный процесс как горение органо-неорганических смесей [37], т. е. пиролиз.

При увеличении количества $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ в ксерогеле возрастает сила связи между макромолекулами ПВС. Вследствие этого снижается скорость отщепления низкомолекулярных фрагментов из полимерной матрицы. Соответственно уменьшается и интенсивность горения, приводящая к снижению максимальной температуры. Профиль температуры горения системы $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ — H_2O —ПВС указывает на то, что доминирующими механизмами горения являются случайное и/или последовательное отщепление фрагментов от макромолекулы в полимерной матрице.

Прекурсоры композита представляли собой тонкодисперсный порошок черного ($45 \div 100$ % CuO) или темно-коричневого ($8 \div 35$ % CuO) цвета с серебристыми включениями. Вопреки теоретическим расчетам, процесс сопровождался выделением небольшого количества оксидов азота. Возможно, это следствие неполного связывания исходных нитратов в составе полимерной матрицы.

Дифрактограммы трех образцов прекурсоров композитов разного состава показали (рис. 2), что после окончания горения в образцах в основном присутствуют соединения меди (табл. 1). Размер частиц оксидов меди

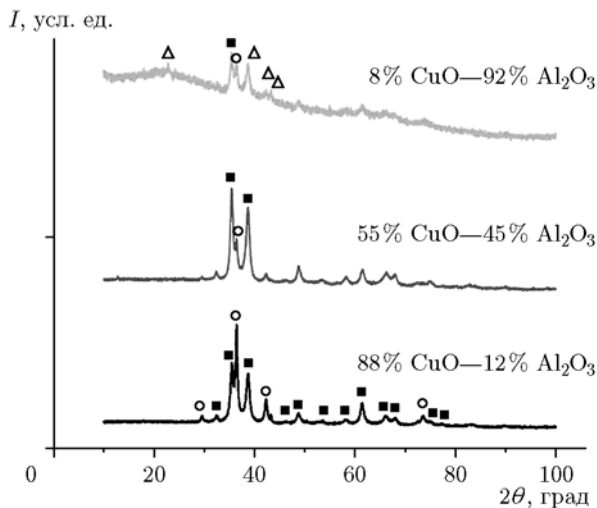


Рис. 2. Дифрактограммы образцов композитов $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ после синтеза:

■ — дифракционные максимумы CuO , ○ — дифракционные максимумы Cu_2O , ▲ — диаспора $\text{AlO}(\text{OH})$

уменьшается с увеличением содержания оксида алюминия. Оксид алюминия или другое его соединение в кристаллическом виде на рентгенограмме не фиксируются. В прекурсор композита 8 % CuO / 92 % Al_2O_3 идентифицировано наличие 21 % $\text{AlO}(\text{OH})$ в виде диаспора, чьи размеры не превышали 30 нм. В остальных композитах доминирует оксид меди, он же имеет минимальные размеры частиц $15 \div 17$ нм (рис. 2, табл. 1).

Обычно в случае вялотекущих процессов горения или горения в восстановительной области в образцах после окончания горения сохраняется различное количество углеродсодержащих фаз. Соответствующие данные приведены в табл. 2 и на рис. 3.

Как видно из табл. 2, количество как свободного, так и связанного углерода растет с увеличением в образце доли оксида алюминия. Можно предположить, что оксиды меди

Таблица 1
Фазовый состав и размер кристаллитов композитов, полученных в реакциях горения с ПВС

Номер образца	Состав	CuO , % (d , нм)	Cu_2O , % (d , нм)	Cu , % (d , нм)	$\text{AlO}(\text{OH})$, % (d , нм)
1	8 % CuO / 92 % Al_2O_3	52.6 (17)	25.0 (15)	1.8 (40)	20.6 (30)
2	55 % CuO / 45 % Al_2O_3	83.2 (16)	16.2 (19)	0.3	—
3	88 % CuO / 12 % Al_2O_3	63.7 (15)	35.4 (24)	0.9 (54)	—

Таблица 2
Содержание углерода в образцах композитов
после реакции горения

Номер образца	CuO, %	C _{общ} , %	C _{своб} , %	C _{связ} , %	Убыль массы после отжига (850 °С), %
1	8	20.6	9.10	11.5	52.7
2	55	9.90	4.54	5.36	41.6
3	88	1.17	0.86	0.31	1.1

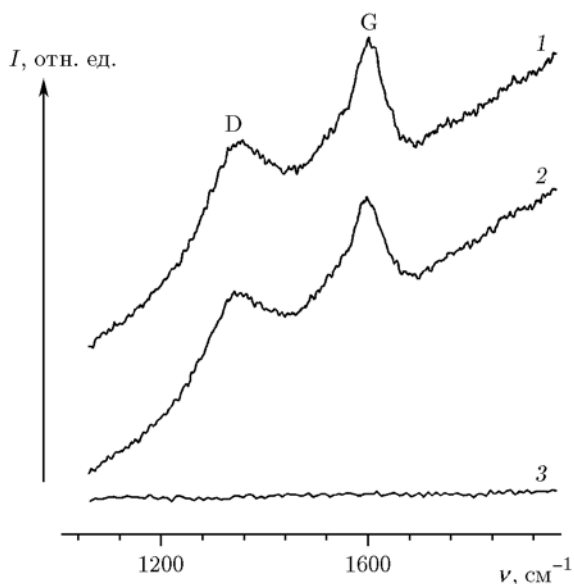


Рис. 3. КР-спектры образцов:
CuO: 1 — 8 %, 2 — 55 %, 3 — 88 %

каталитически ускоряют окисление свободного углерода до CO_x . Что касается формы существования связанного углерода, мы допускаем формирование основного карбоната меди, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. При прохождении волны горения через массу ксерогеля могут возникать зоны с более низкими, чем пиковые, температурами. Поэтому присутствие в синтезированном продукте соединения $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, которое разлагается при $T > 200$ °С, не исключено. Допущение относительно карбида меди маловероятно, так как для образования Cu_2C необходимы более высокие температуры, чем те, которые развиваются в реакторе. Для образования карбида алюминия Al_4C_3 при взаимодействии свежеполученного наноразмерного оксида алюминия со свободным углеродом по реакции



требуется нагрев до 1800 °С. Хотя известно, что прекурсоры, полученные в реакциях горения, уменьшают на $200 \div 300$ °С температуры кристаллизации соединений, их спекания и т. п., этого недостаточно для формирования карбида алюминия. Возможно, что связанный углерод входит в состав органических продуктов, полученных в результате окислительной деструкции ПВС, например ацетальдегида [38]. Дифференциальный термический анализ прекурсоров показал, что при нагревании образца оксида меди (рис. 4) после окончания реакции потеря массы незначительна (1.68 %), она соответствует небольшому эндотермическому пику, начинающемуся при $T = 232$ °С, на который накладывается более широкий экзотермический эффект с максимумом при $T = 342$ °С, выше которого наблюдается небольшое увели-

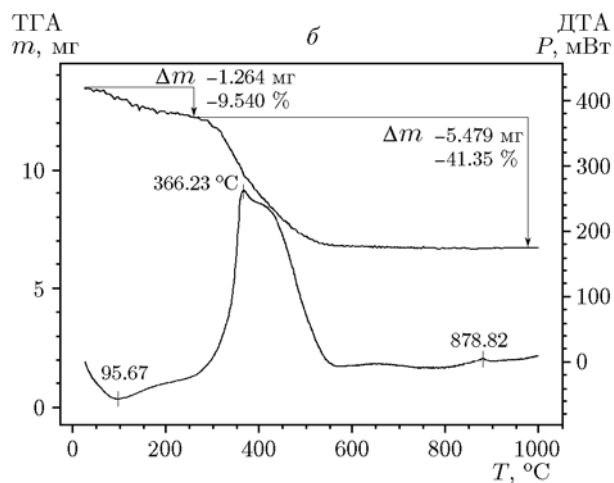
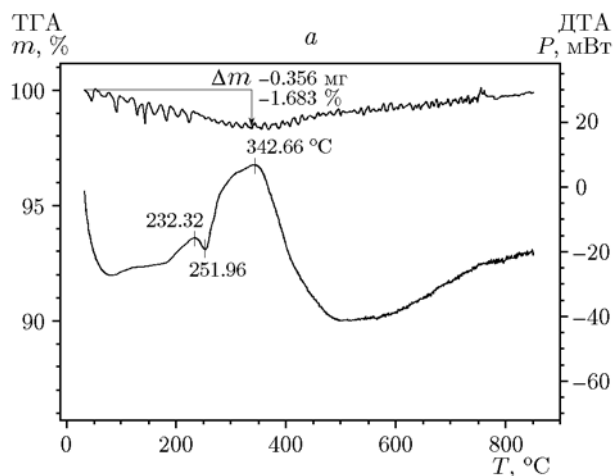


Рис. 4. Термограммы образцов оксида меди (а) и оксида алюминия (б) после окончания горения

чение массы образца. Температура начала эндотермического эффекта близка к температуре разложения $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. Появление экзотермического эффекта, по-видимому, связано с окислением примеси закиси меди, присутствующей в синтезированном композите (см. рис. 2), в оксид меди CuO (рис. 5).

Прекурсор оксида алюминия разлагается в две стадии в интервале температуры от комнатной до $240 \div 250$ °С, потеря массы составляет 9.5 %, процессу соответствует эндотермический эффект с максимумом при $T = 96$ °С, вероятно, связанный с разложением диаспора. Дальнейшее нагревание приводит к окислению примеси углерода ($T = 366$ °С). На этот процесс, видимо, накладывается дальнейшее разложение фазы $\text{AlO}(\text{OH})$ до $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (убыль массы 41.35 %). Полное высыхание и превращение в оксид алюминия происходят при температуре $T \approx 600$ °С.

Для идентификации природы углеродсодержащих остатков были зарегистрированы спектры комбинационного рассеяния (КР) и инфракрасного (ИК) излучения. На КР-спектрах образцов 1 и 2 (см. рис. 3) присутствуют две линии, характерные для свободного углерода (G-линия $\nu \approx 1600$ cm^{-1} и D-линия $\nu \approx 1345$ cm^{-1}). G-линия связана с колебательной модой E_{2g} и позволяет определить степень графитизации углерода, так как она отвечает колебаниям атомов C—C с sp^2 -типом гибридизации, находящихся в хорошо упорядоченных

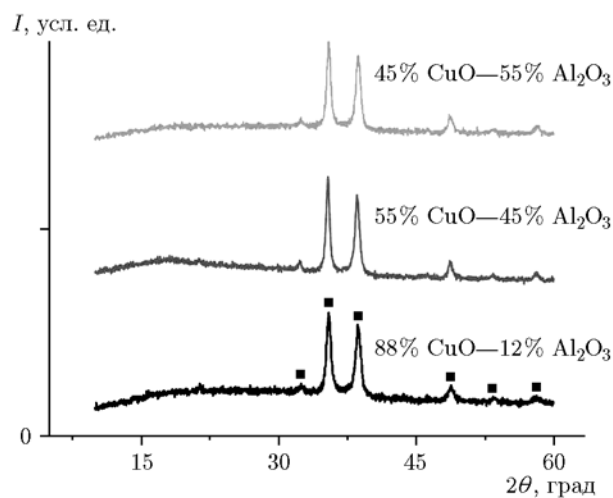


Рис. 5. Дифрактограммы порошков композитов $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ после отжига при $T = 600$ °С:

■ — максимумы CuO

графитовых плоскостях. D-линия представляет моду A_{1g} , которая относится к колебаниям связи C—C с sp^3 -типом гибридизации, а также ответственна за структурное разупорядочение и служит характеристикой степени дефектности фазы углерода и свидетельствует об аморфном состоянии углерода в исследуемых образцах. Наклон фона от оси абсцисс обусловлен люминесценцией аморфного углерода при длине волны возбуждения 532 нм, что является еще одним доказательством наличия аморфного углерода в образцах. В спектре КР образца 3 D- и G-линии отсутствуют (см. рис. 3), что согласуется с результатами элементного анализа, показывающими почти полное отсутствие в образце углерода.

Идентичность колебательных спектров и отсутствие сдвигов частотных характеристик однотипных связей образцов 1 и 2 свидетельствует об их изоструктурности. В области частот валентных колебаний гидроксильных групп OH^- в ИК-спектрах (рис. 6) присутствует широкая полоса с минимумом при $\nu = 3330$ cm^{-1} . Она может быть обусловлена как присутствием молекул воды, так и основного карбоната меди $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ или диаспора $\text{AlO}(\text{OH})$ (см. рис. 2).

Асимметричные и симметричные валентные колебания связи C—H проявляются в ИК-спектрах линиями $\nu = 2973$ и 2925 cm^{-1}

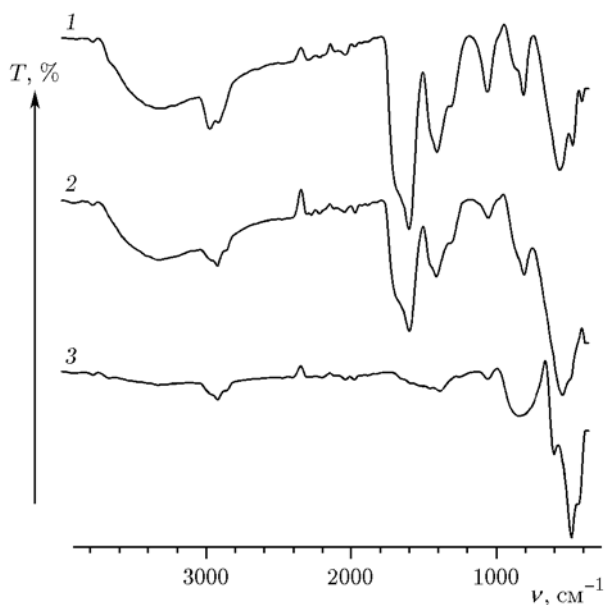


Рис. 6. ИК-спектры образцов:

CuO : 1 — 8 %, 2 — 55 %, 3 — 88 %

соответственно. В спектрах снятых образцов обнаружено небольшое количество поверхностно-адсорбированного углекислого газа ($\nu \approx 2349 \text{ см}^{-1}$). На ИК-спектрах образцов 1 и 2 фиксируются полосы, принадлежащие к карбоксилат-ионам, а именно асимметричные и симметричные валентные колебания связей С—О группы COO^- , которые проявляются при $\nu = 1610 \div 1550$ и 1400 см^{-1} соответственно. Связям С—О карбоксилат-иона соответствуют частоты группы COO $\nu = 1599$ и 1414 см^{-1} . К колебаниям связи групп OH^- относится также частота $\nu \approx 1060 \text{ см}^{-1}$. В спектрах данных образцов наблюдается затруднение в интерпретации частот асимметричных и симметричных деформационных колебаний группы СН, которые располагаются близко к частоте поглощения $\nu = 1414 \text{ см}^{-1}$. В спектре образца 3 (см. рис. 6) отсутствуют полосы поглощения, характерные для колебаний групп OH^- молекул воды, карбоната меди основного, диаспора $\text{AlO}(\text{OH})$, а также полосы поглощения групп органических соединений. Валентные асимметричные и симметричные колебания CO_3^{2-} проявляются в виде широких полос при $\nu \approx 1500$, ≈ 1390 и $\approx 1060 \text{ см}^{-1}$, а деформационные колебания — при $\nu = 840 \text{ см}^{-1}$. Из анализа ИК-спектров образцов 1 и 2 следует, что к валентным колебаниям связей Al—O в октаэдрической координации относятся моды в области $500 \div 750 \text{ см}^{-1}$, а в тетраэдрической координации — в области $750 \div 850 \text{ см}^{-1}$. Следовательно, частота $\nu = 809 \text{ см}^{-1}$ (813 см^{-1}) принадлежит колебаниям связи Al—O (AlO_4), а $\nu = 544 \text{ см}^{-1}$ (563 см^{-1}) — колебаниям связи Al—O (AlO_6), что подтверждает формирование структуры нанопорошков $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Для образца 3 наблюдаются другие моды при низких частотах (603 , 483 и 432 см^{-1}). Соотнести эти моды с какими-либо связями не представляется возможным, так как в данном диапазоне проявляются валентные колебания связей Cu—O и Al—O, частоты накладываются друг на друга, в результате регистрируется аддитивный спектр. Появление моды 432 см^{-1} может быть отнесено к деформационным колебаниям O—Al—O, характерным для решетки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Чтобы установить режимы получения композитов, содержащих оксид меди и оксид алюминия, без примеси медно-алюминиевой шпинели, Cu_2O и Cu, после реакции горения образцы композитов разного состава отжигали при $T = 600$, 700 , 850 и $900 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение

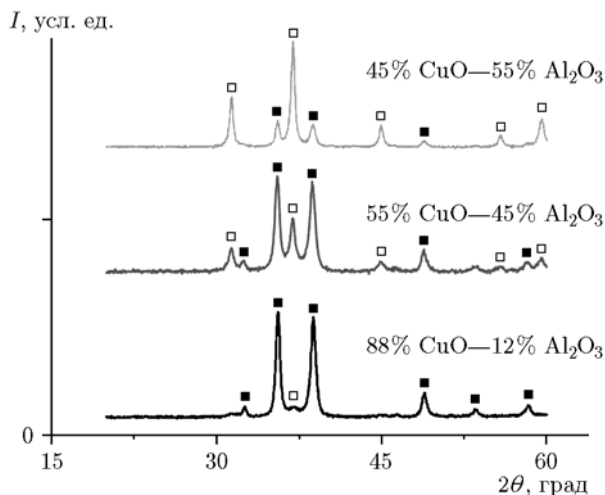


Рис. 7. Дифрактограммы порошков композитов $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ после отжига при $T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$:
■ — максимумы CuO , □ — максимумы CuAl_2O_4

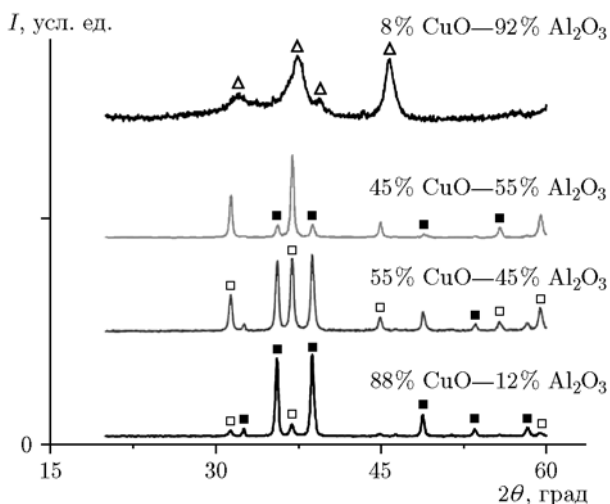


Рис. 8. Дифрактограммы порошков композитов $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ после отжига при $T = 850 \text{ }^\circ\text{C}$:
■ — максимумы CuO , □ — максимумы CuAl_2O_4 ,
Δ — максимумы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

5 ч (рис. 5, 7–9). Повышение температуры отжига до $850 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к кристаллизации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (см. рис. 8) в образцах, содержащих менее $20 \div 25 \%$ CuO .

После отжига при $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ Cu_2O окисляется до CuO , образование шпинели CuAl_2O_4 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ не происходит (см. рис. 5). После отжига при $850 \text{ }^\circ\text{C}$ в образцах практически полностью выгорает углерод. Увеличение содержания оксида меди в образцах приводит к связыванию части оксида алюминия в фазу CuAl_2O_4 (см. рис. 7–9). Этот процесс на-

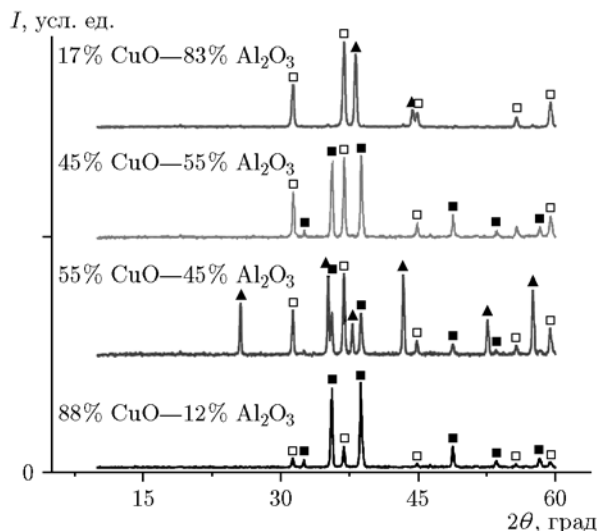


Рис. 9. Дифрактограммы порошков композитов $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ после отжига при $T = 900^\circ\text{C}$:

■ — максимумы CuO , □ — максимумы CuAl_2O_4 ,
▲ — максимумы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

чинается после отжига при $T = 700^\circ\text{C}$ (см. рис. 7), хотя авторы [19] считают, что формирование шпинели CuAl_2O_4 не происходит при $T < 1000^\circ\text{C}$, а в работе [39] начало формирования CuAl_2O_4 из пирогенного оксида алюминия и CuO зафиксировано при $T = 900^\circ\text{C}$. Во всех образцах, отожженных при $T = 700^\circ\text{C}$ и выше, медь представлена фазами CuO и CuAl_2O_4 (см. рис. 7–9). В образцах, содержащих $65 \div 100\%$ Al_2O_3 , найдены уширенные рефлексы, относящиеся к $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (см. рис. 8), а после отжига при $T = 900^\circ\text{C}$ обнаружена фаза корунда (см. рис. 9).

Таким образом, во всех образцах после отжига при 700°C и выше, наряду с оксидами меди и алюминия, образуется шпинель CuAl_2O_4 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Образцы композита $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ после окончания реакции горения представляют собой смесь нанодисперсных порошков оксида меди, закиси меди и диаспора. Сам процесс частично можно отнести к окислительно-восстановительным процессам, родственными синтезу материалов при сжигании растворов. Однако, в отличие от последнего, в условиях стехиометрии восстановителя (ПВС) и окислителя (нитраты меди и алюминия) беспламенное превращение ксерогеля в оксиды протекает с длительной задержкой по времени, с низкой скоростью

и при низкой температуре. Следовательно, будет более правильным классифицировать данный процесс как синтез материалов сжиганием органо-неорганических смесей.

Установлено, что для окисления углеродных остатков в образцах и окисления Cu , Cu_2O , разложения диаспора до $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ необходим отжиг при температуре 600°C . После него композит представляет собой нанодисперсный порошок, содержащий CuO и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с размером кристаллитов $15 \div 54$ нм. Наноразмеры оксидных компонентов сохраняются при низкотемпературном окислительном отжиге ($400 \div 600^\circ\text{C}$).

Нанокompозиты $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, полученные горением с ПВС, могут быть рекомендованы в качестве как катализаторов, так и прекурсоров для получения качественных медно-матричных композитов и катализаторов $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ через восстановление в водородной среде. Отжиг при температуре 700°C и выше приводит к образованию фазы шпинели CuAl_2O_4 . Учитывая спокойный характер реакции горения нитратов алюминия и меди с ПВС, данный метод может быть положен в основу более масштабного технологического процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rogachev A. S., Mukasyan A. S. Combustion of Material Synthesis. — CRC Press, Taylor & Francis Group, 2015. — Pt XIV.
2. Mukasyan A. S., Epstein P., Dinka P. Solution combustion synthesis of nanomaterials // Proc. Combust. Inst. — 2007. — V. 31, N 2. — P. 1789–1795.
3. Liu Y. B., Lim S. C., Lu L., Lai M. Recent development in the fabrication of metal matrix-particulate composites using powder metallurgy techniques // J. Mater. Sci. — 1994. — V. 29, N 8. — P. 1999–2007.
4. He D. H., Manory R. A novel electrical contact material with improved self-lubrication for railway current collectors // Wear. — 2001. — V. 249, N 7. — P. 626–636.
5. Lee D. W., Kim B. K. Nanostructured $\text{Cu}-\text{Al}_2\text{O}_3$ composite produced by thermochemical process for electrode application // Mater. Lett. — 2004. — V. 58, N 3-4. — P. 378–384.
6. Tjonga S. C., Wu S. Q., Zhu H. G. Wear behavior of in situ $\text{TiB}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ and $\text{TiB}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}-\text{Cu}$ composites // Compos. Sci. Technol. — 1999. — V. 59, N 9. — P. 1341–1347.
7. Moustafa S. F., Abdel-Hamid Z., Abdelhay A. M. Copper matrix SiC and Al_2O_3 particulate composites by powder metallurgy technique // Mater. Lett. — 2002. — V. 53, N 4-5. — P. 244–249.

8. **Rattan G., Prasad R., Katyal R. C.** Effect of preparation methods on Al₂O₃ supported CuO—CeO₂—ZrO₂ catalysts for CO oxidation // *Bull. Chem. Reaction Eng. Catal.* — 2012. — V. 7, N 2. — P. 112–123.
9. **Jin L.-y., He M., Lu J.-q., Luo M.-f., Fang P., Xie Y.-l.** Comparative study of CuO species on CuO/Al₂O₃, CuO/CeO₂—Al₂O₃ and CuO/La₂O—Al₂O₃ catalysts for CO oxidation // *Chin. J. Chem. Phys.* — 2007. — V. 20, N 5. — P. 582–586.
10. **Massa P., Ivorra F., Haure P., Fenoglio R.** Preparation and characterization of wet-proofed CuO/Al₂O₃ catalysts for the oxidation of phenol solutions // *Catal. Lett.* — 2005. — V. 101, N 3–4. — P. 201–209.
11. **Hamed M. N. H.** Conversion of isopropanol over treated CuO supported on γ -Al₂O₃ // *J. Appl. Sci. Res.* — 2010. — V. 6, N 8. — P. 1247–1264.
12. **Wang Y. F., Zeng J. H., Cui X. R.** CuO—Al₂O₃ catalyzed oxidation of primary benzylamines and secondary dibenzylamines to N-benzylbenzaldimines // *Org. Commun.* — 2013. — V. 6, N 2. — P. 68–77.
13. **Babilius A., Babilius K., Melkūnas R., Buinevičius K.** Facility for catalysts testing, research of CuO/ γ -Al₂O₃ coatings // *Mechanika.* — 2008. — V. 72, N 4. — P. 64–70.
14. **Rahmaninejad F., Gavaskar V. S., Abbasian J.** Dry regenerable CuO/ γ -Al₂O₃ catalyst for simultaneous removal of SO_x and NO_x from flue gas // *Appl. Catal. B: Environmental.* — 2012. — V. 119–120. — P. 297–303.
15. **Kumar A., Mukasyan A. S., Wolf E. E.** Combustion synthesis of Ni, Fe and Cu multi-component catalysts for hydrogen production from ethanol reforming // *Appl. Catal. A: General.* — 2011. — V. 401, N 1–2. — P. 20–28.
16. **Ferkel H.** Properties of copper reinforced by laser-generated Al₂O₃-nanoparticles // *Nanostruct. Mater.* — 1999. — V. 11, N 5. — P. 595–602.
17. **Rajkovic V. M., Mitkov M. V.** Dispersion hardened Cu—Al₂O₃ produced by high energy milling // *Int. J. Powder Metall.* — 2000. — V. 36. — P. 45–49.
18. **Ying D. Y., Zhang D. L.** Processing of Cu—Al₂O₃ metal matrix nanocomposite materials by using high energy ball milling // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2000. — V. 286, N 1. — P. 152–156.
19. **Shi Z. Y., Yan M. F.** The preparation of Al₂O₃—Cu composite by internal oxidation // *Appl. Surf. Sci.* — 1998. — V. 134, N 1–4. — P. 103–106.
20. **Li G. B., Sun J. B., Guo Q. M., Wang R.** Fabrication of the nanometer Al₂O₃/Cu composite by internal oxidation // *J. Mater. Proc. Technol.* — 2005. — V. 170, N 1–2. — P. 336–340.
21. **Motta M. S., Jena P. K., Brocchi E. A., Solórzano I. G.** Characterization of Cu—Al₂O₃ nano-scale composites synthesized by in situ reduction // *Mater. Sci. Eng. C.* — 2001. — V. 15, N 1–2. — P. 175–177.
22. **Jena P. K., Brocchi E. A., Solórzano I. G., Motta M. S.** Identification of a third phase in Cu—Al₂O₃ nanocomposites prepared by chemical routes // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2001. — V. 371, N 1–2. — P. 72–78.
23. **Durišin J., Orolínová M., Ďurišinová K.** Nanocrystalline Cu—5 vol. % γ -Al₂O₃ material // *Powder Metall. Prog.* — 2005. — V. 5, N 1. — P. 37–49.
24. **Khaliullin Sh. M., Zhuravlev V. D., Russkikh O. V., Ostroushko A. A., Bamburov V. G.** Solution combustion synthesis and electroconductivity of CaZrO₃ // *Int. J. Self-Propag. High Temp. Synth.* — 2015. — V. 24, N 2. — P. 83–88.
25. **Nasiri H., Motlagh E. B., Khaki J. V., Zebarjad S. M.** Role of fuel/oxidizer ratio on the synthesis conditions of Cu—Al₂O₃ nanocomposite prepared through solution combustion synthesis // *Mater. Res. Bull.* — 2012. — V. 47, N 11. — P. 3676–3680.
26. **Nasiri H., Khaki J. V., Zebarjad S. M.** One-step fabrication of Cu—Al₂O₃ nanocomposite via solution combustion synthesis route // *J. Alloys Compd.* — 2011. — V. 509, N 17. — P. 5305–5308.
27. **Khaliullin Sh. M.** Solution-combustion synthesis of MZrO₃ zirconates (M = Ca, Sr, Ba) in open reactor: Thermodynamic analysis and experiment // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* — 2017. — V. 26, N 2. — P. 93–101.
28. **Журавлев В. Д., Нефёдова К. В., Резнических О. Г.** Получение наноксидов меди и никеля // *Альтернативная энергетика и экология.* — 2007. — № 8. — С. 22–26.
29. **Zhuravlev V. D., Bamburov V. G., Beketov A. R., Perelyaeva L. A., Baklanova I. V., Sivtsova O. V., Vasil'ev V. G., Vladimirova E. V., Shevchenko V. G., Grigorov I. G.** Solution combustion synthesis of α -Al₂O₃ using urea // *Ceram. Int.* — 2013. — V. 39, N 2. — P. 1379–1384.
30. **Николаев А. Ф., Охрименко Г. И.** Водорастворимые полимеры. — Л.: Химия, 1979.
31. **Лосев И. П., Тростянская Е. Б.** Химия синтетических полимеров. — М.: Химия, 1971.
32. **Ушаков С. Н.** Поливиниловый спирт и его производные. — Л.: АН СССР, 1960. — Т. I.
33. **Luo Y., Jiang X., Zhang W., Li X.** Effect of aluminium nitrate hydrate on the crystalline, thermal and mechanical properties of poly(vinyl alcohol) film // *Polym. Polym. Compos.* — 2015. — V. 23, N 8. — P. 555–562.
34. **Халиуллин Ш. М., Бамбуров В. Г., Русских О. В., Остроушко А. А., Журавлев В. Д.** Синтез CaZrO₃ в реакциях горения с глицином // *Докл. АН.* — 2015. — Т. 461, № 5. — С. 418–420.

35. **Pogue R. T., Acley K. L., Majid V.** Evaluation of high molecular weight species produced during thermal degradation of poly(vinyl alcohol) // *Int. J. Polym. Anal. Charact.* — 1997. — V. 3. — P. 193–202.
36. **Varma A., Mukasyan A. S., Rogachev A. S., Manukyan Kh. V.** Solution combustion synthesis of nanoscale materials // *Chem. Rev.* — 2016. — V. 116. — P. 14493–14586.
37. **Ostroushko A. A., Russkikh O. V.** Oxide material synthesis by combustion of organic inorganic compositions // *Nanosystem: Phys., Chem., Math.* — 2017. — V. 8, N 4. — P. 476–502.
38. **Сенкевич С. И., Дружинина Т. В., Харченко И. М., Кряжев Ю. Г.** Термопревращения поливинилового спирта — сырья для получения углеродных материалов // *Химия твердого топлива.* — 2007. — № 1. — С. 51–58.
39. **Оранская Е. И.** Фазовые превращения на основе пирогенного оксида алюминия, смешанных оксидов алюминия и кремния и оксида меди // *Наноструктурное материаловедение.* — 2011. — № 1. — С. 16–22.

Поступила в редакцию 14.03.2018.

После доработки 28.06.2018.

Принята к публикации 12.09.2018.
