

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАСТВОРНОГО САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ МЕДИ И ЕЕ ОКСИДОВ

© 2019

**Н.В. Моисеев**, магистрант кафедры металловедения, порошковой металлургии, наноматериалов

**В.А. Новиков**, ассистент кафедры металловедения, порошковой металлургии, наноматериалов

**А.П. Амосов**, доктор физико-математических наук, профессор,  
заведующий кафедрой металловедения, порошковой металлургии, наноматериалов  
Самарский государственный технический университет, Самара (Россия)

**Ключевые слова:** нитрат меди; мочевины; объемное горение; термодинамический анализ; адиабатическая температура; медь; оксиды меди.

**Аннотация:** Наноструктурные медь и ее оксиды  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$  являются перспективными для широкого применения в различных областях промышленности и техники материалами. Среди большого числа существующих методов их получения выделяется, благодаря своей технической и экономической эффективности, метод растворного самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-Р), основанный на горении смеси реагентов сильно экзотермических окислительно-восстановительных реакций в растворе.

Приведены результаты впервые проведенного термодинамического анализа реакции окислителя – нитрата меди  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  и восстановителя (топлива) – мочевины  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , растворенных в дистиллированной воде. Составлено общее стехиометрическое уравнение окислительно-восстановительной реакции, выбраны условия для проведения термодинамического анализа. Применение компьютерной программы THERMO позволило рассчитать адиабатические температуры и составы продуктов реакции в зависимости от соотношения топливо/окислитель в смеси реагентов, определяемого величиной известного критерия  $\varphi$ , и наличия внешнего молекулярного кислорода в зоне реакции; определить условия протекания окислительно-восстановительной реакции в режиме растворного объемного СВС с образованием наночастиц меди и оксидов меди  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$ . В случае топливо-бедных смесей реагентов ( $\varphi \leq 1$ ) внутреннего атомарного кислорода в составе смеси с избытком хватает для полного окисления топлива, и обеспечивается образование оксида меди  $\text{CuO}$ . В случае топливо-богатых смесей ( $\varphi \geq 1$ ) решающее значение имеет наличие или отсутствие внешнего газообразного кислорода в зоне реакции: при стехиометрическом его содержании газовая среда является окислительной и реакция СВС-Р сопровождается образованием оксида меди  $\text{CuO}$ ; в отсутствие внешнего молекулярного кислорода газовая среда является восстановительной, и реакция СВС-Р приводит к синтезу чистой меди.

### ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы меди  $\text{Cu}$  и оксидов меди (I)  $\text{Cu}_2\text{O}$  и (II)  $\text{CuO}$  обладают уникальными свойствами, делающими эти наночастицы весьма перспективными для применения в качестве химических и биологических сенсоров, суперконденсаторов, сверхпроводников, магнитных носителей информации, элементов солнечных батарей, катализаторов, фотокатализаторов и антибактериальных агентов [1–3]. Наночастицы на основе меди могут иметь самую различную форму (кристаллическую, сферическую, стержневую, проволочную, чешуйчатую, листовую и даже форму цветов), находиться в свободном несвязанном состоянии – в виде порошка, в связанном состоянии – в виде пористого тела или в фиксированном состоянии – на подложке, но у всех них очень активная поверхность, которая резко улучшает их свойства по сравнению с компактными медьсодержащими материалами [4–6]. Наночастицы на основе меди привлекательны и тем, что медь относится к распространенным элементам в природе и имеет невысокую цену по сравнению, например, с благородными металлами, используемыми в катализе. Большие усилия прилагаются к разработке различных методов получения наночастиц меди и оксидов: электрохимического, гидротермального, сонохимического, термического окисления, микроволнового облучения, растворного синтеза, золь-гель метода и других [1; 7; 8]. К наиболее перспективным для организации промышленного производства наночастиц меди и оксидов меди методам следует отне-

сти метод растворного самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-Р) из-за его технической и экономической эффективности [9–11].

Процесс СВС-Р различных высокодисперсных материалов, в первую очередь нанопорошков оксидов, основан на горении смеси реагентов (прекурсоров), растворенных чаще всего в воде, сильно экзотермических окислительно-восстановительных реакций, поэтому его называют также синтезом при горении раствора (Solution Combustion Synthesis – SCS). Обычно в качестве окислителей используются водорастворимые нитраты металлов, а в качестве восстановителей (топлив) – растворимые в воде органические вещества: мочевины, глицин, лимонная кислота и другие. Отличительными особенностями СВС-Р являются смешивание реагентов в растворе на молекулярном уровне и большое количество выделяемых газообразных побочных продуктов при горении, что приводит в зависимости от условий горения к образованию высокодисперсного целевого твердого продукта: металла, оксида или другого соединения. Последнее в совокупности с энергосбережением и простым оборудованием делает процесс СВС-Р особенно привлекательным для создания технологий промышленного производства различных наноматериалов и их применения в источниках преобразования и хранения энергии, в оптических приборах, катализаторах, керамике [10].

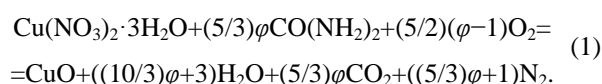
Экспериментальному изучению процесса СВС-Р наноструктурных материалов на основе меди и ее оксидов

посвящено достаточно много публикаций [12–14], но только в одной из них [14] очень кратко приводятся результаты термодинамического анализа адиабатических температур и продуктов реакции взаимодействия нитрата меди и глицина при различных их соотношениях в отсутствие внешнего кислорода в окружающей газовой среде. Протекание окислительно-восстановительных реакций в процессе СВС-Р характеризуется четырьмя температурными параметрами: начальной температурой смеси реагентов  $T_0$ , температурой самовоспламенения  $T_v$  при нагреве смеси реагентов, максимальной температурой  $T_m$ , достигаемой при горении (во время эксперимента), и адиабатической температурой реакций  $T_{ad}$ . [10; 15; 16]. Обычно первые три температурные характеристики  $T_0$ ,  $T_v$ ,  $T_m$  измеряются экспериментально, а четвертая  $T_{ad}$  определяется термодинамическими расчетами. Хотя результаты термодинамических расчетов не всегда полностью соответствуют экспериментальным данным, полученным при исследовании процесса СВС-Р, однако полезно иметь результаты термодинамических расчетов адиабатической температуры окислительно-восстановительной реакции и состава продуктов реакции, чтобы прогнозировать возможность протекания реакции в режиме горения и состав продуктов горения в различных условиях [10].

Цель работы – впервые провести термодинамические расчеты для окислительно-восстановительной реакции кристаллогидрата нитрата меди  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и мочевины  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , растворенных в дистиллированной воде, применительно к процессу СВС-Р наночастиц меди и ее оксидов  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$ . Окислитель нитрат меди используется как реагент в виде кристаллогидрата  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Мочевина является доступным, недорогим и нетоксичным реагентом, который часто применяется в качестве восстановителя (топлива) в растворном СВС самых разных наноматериалов.

### МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Химические уравнения окислительно-восстановительных реакций для систем СВС-Р составляются, исходя из расчета окислительных и восстановительных валентностей реагентов [9; 10; 17]. Принимается, что в реакциях горения образуются такие равновесные газообразные продукты, как азот  $\text{N}_2$  и продукты полного окисления водорода и углерода  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ . Из уравнений разложения окислителя и окисления восстановителя (топлива) получается общее стехиометрическое уравнение окислительно-восстановительной реакции, которое в случае кристаллогидрата нитрата меди  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и мочевины  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  имеет вид



В этом уравнении используется критерий  $\varphi = (3/5)n$ , где  $n$  – число молей мочевины. Критерий  $\varphi$  характеризует отношение топливо/окислитель, которое определяет, потребляется или производится кислород в результате окислительно-восстановительной реакции. Оптимальный стехиометрический состав окислительно-восстановительной смеси (редокс-смеси) получается

при  $\varphi = 1$ , когда для полного окисления топлива достаточно внутреннего атомарного кислорода в составе редокс-смеси и не требуется внешний (атмосферный) молекулярный кислород. Когда  $\varphi < 1$  (топливо-бедные смеси), внутреннего атомарного кислорода в составе редокс-смеси с избытком хватает для полного окисления топлива, и молекулярный кислород даже производится при горении. Наоборот, при  $\varphi > 1$  (топливо-богатые смеси) внутреннего атомарного кислорода в составе редокс-смеси не хватает для полного окисления топлива, и внешний молекулярный кислород должен потребляться при горении редокс-смеси.

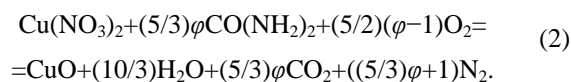
Для термодинамического анализа окислительно-восстановительного процесса использована компьютерная программа THERMO, разработанная в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН специально для изучения процессов синтеза горением [10; 18]. Для постоянного давления, которое обычно устанавливается в процессах СВС-Р, программа основана на поиске минимума свободной энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала) в химически реагирующей системе с одновременным определением адиабатической температуры и равновесного состава продуктов реакции с учетом возможности образования продуктов неполного окисления или даже неокисленных элементов.

Для термодинамических расчетов использовались следующие значения энтальпий образования исходных реагентов (кДж/моль):  $-349,95$  для  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ;  $-333,5$  для  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  [10]. Использовались заложенные в компьютерную программу THERMO энтальпии образования продуктов реакции, их удельные теплоемкости и зависимости от температуры.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из результатов экспериментального исследования процесса СВС-Р в режиме объемного синтеза горением следует, что когда маловязкий раствор реагентов на электрической плитке или в предварительно подогретой печи равномерно нагревается до температуры кипения растворителя и затем до температуры самовоспламенения  $T_v$  с последующим резким подъемом до максимальной температуры  $T_m$ , то за время прогрева до температуры самовоспламенения  $T_v$  вся свободная и практически вся связанная в кристаллогидрате вода испаряется, и самовоспламенение происходит в очень вязком геле или высохшем ксерогеле [10; 19]. В случае проведения процесса СВС-Р не в режиме объемного самовоспламенения, а в режиме послойного СВС с принудительным локальным воспламенением подогретого или неподогретого раствора смеси реагентов и последующим распространением волны горения из точки воспламенения по всему объему смеси реагентов, вода не успевает испариться, ее присутствие сильно сказывается на максимальной температуре и характеристиках продукта горения [10; 19]. Из этого следует, что наличие воды надо учитывать в термодинамических расчетах процесса СВС-Р в режиме послойного СВС. Далее рассматривается только процесс СВС-Р в режиме объемного синтеза горением, поэтому в термодинамических расчетах можно принять, что вода отсутствует.

При отсутствии воды уравнение химического взаимодействия нитрата меди и мочевины (1) в процессе СВС-Р получит вид



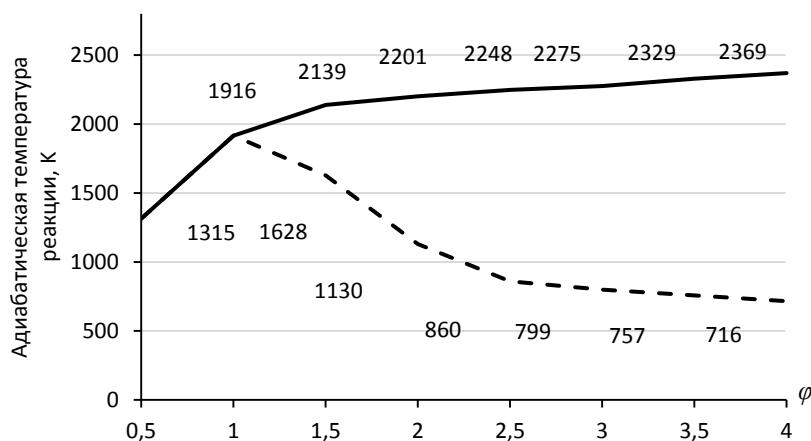
Что касается начальной температуры  $T_0$ , очевидно, что в режиме объемного СВС-Р ее лучше полагать равной не комнатной температуре 300 К, а температуре самовоспламенения  $T_e$ . Так и поступили, например, при упрощенном расчете адиабатической температуры объемного СВС-Р нанопорошков оксидов и цирконатов из водных растворов смесей нитратов с глицином или мочевиной в предположении полного окисления реагентов [15; 16]. Значение  $T_e$  слабо зависит от условий горения смеси реагентов и определяется главным образом составом этой смеси, принимая величины от 100 до 300 °С [10; 16; 19]. Для смесей нитратов металлов с мочевиной можно положить  $T_e \sim 150$  °С, так как разложение нитратов происходит при температурах 100–150 °С, а разложение мочевины – при температурах выше 150 °С [10]. Поэтому есть основания считать, что в случае рассматриваемой системы «нитрат меди – мочевина» самовоспламенение реакционной смеси происходит после заметного подъема температуры от 100 °С примерно до 150 °С – на стадии сгущения образовавшегося реакционного геля. Однако, к сожалению, в программе THERMO заложена возможность использования только одного значения начальной температуры  $T_0=298$  К (25 °С), поэтому далее приводятся результаты термодинамических расчетов только для  $T_0=298$  К.

Необходимо отметить, что расчет адиабатической температуры реакции позволяет судить, возможно или нет протекание этой реакции в режиме горения, то есть возможно или нет реализовать процесс СВС. В свое время в работе [20] было даже предложено считать, что если адиабатическая температура реакции больше 1800 °С (2073 К), то реакция может быть осуществлена в режиме СВС. Но на сегодняшний день существует множество методов, позволяющих осуществлять СВС и при более

низких температурах, например метод растворного СВС [10]; тем не менее если адиабатическая температура невысока, то стоит ожидать трудностей в осуществлении СВС [21]. Таким образом, величину  $T_{ad}=1800$  °С (2073 К) можно считать условной границей области существования процесса СВС или минимально возможной температурой СВС. Для окончательного ответа на вопрос о возможности реализации процесса СВС необходимо проведение экспериментальных исследований.

В рассматриваемом случае растворного объемного СВС оксида меди нагрев смеси реагентов – нитрата меди и мочевины от начальной температуры 25 °С до температуры самовоспламенения 150 °С, то есть на 125 °С, происходит за счет внешнего источника (электрической плитки или печи), а дальнейший нагрев – за счет внутреннего тепловыделения химической реакции. Поэтому приближенно можно принять, что для достижения границы существования процесса СВС  $T_{ad}=1800$  °С (2073 К) в рассматриваемом случае растворного СВС достаточно расчетной адиабатической температуры реакции 1800 °С–125 °С=1675 °С. Таким образом, в качестве условной границы осуществления режима объемного растворного СВС оксида меди из нитрата меди и мочевины можно принять температуру  $T_{ad}=1675$  °С (1948 К), которая вместе с внешним разогревом от 25 до 150 °С позволит достичь границы процесса СВС  $T_{ad}=1800$  °С (2073 К).

Сначала представим результаты расчетов по программе THERMO для различных значений критерия  $\varphi$ , характеризующего отношение топливо/окислитель для двух случаев: 1) при стехиометрическом содержании внешнего молекулярного кислорода для топливо-богатых смесей ( $\varphi>1$ ) в соответствии с левой частью уравнения (2); 2) при полном отсутствии внешнего молекулярного кислорода для  $\varphi>1$ , когда в левой части уравнения (2) отсутствует член  $(5/2)(\varphi-1)\text{O}_2$ . Адиабатическая температура реакции (2) в обоих случаях представлена на рис. 1, а состав продуктов горения – на рис. 2 и рис. 3. При объяснении результатов расчетов здесь и далее используются константы и реакции для оксидов меди  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$ , приведенные в справочниках [22; 23].



**Рис. 1.** Результаты термодинамических расчетов адиабатической температуры (числа у линий, К) реакции (2) для различных  $\varphi$  как при стехиометрическом содержании внешнего молекулярного кислорода (—), так и в его отсутствие (---)

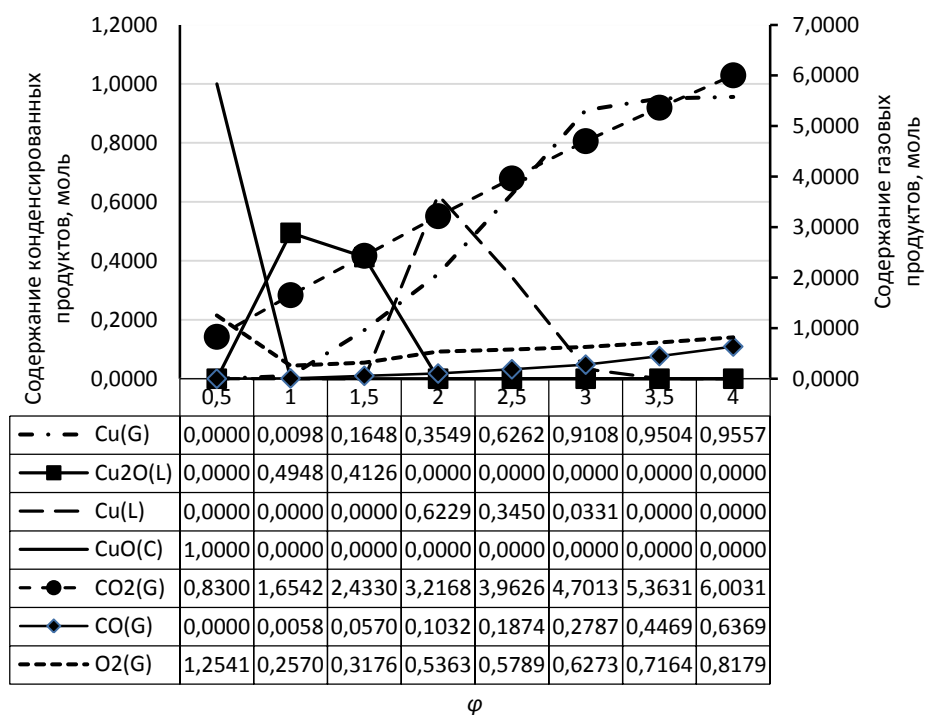


Рис. 2. Результаты термодинамических расчетов основных продуктов реакции (2) при стехиометрическом содержании внешнего молекулярного кислорода

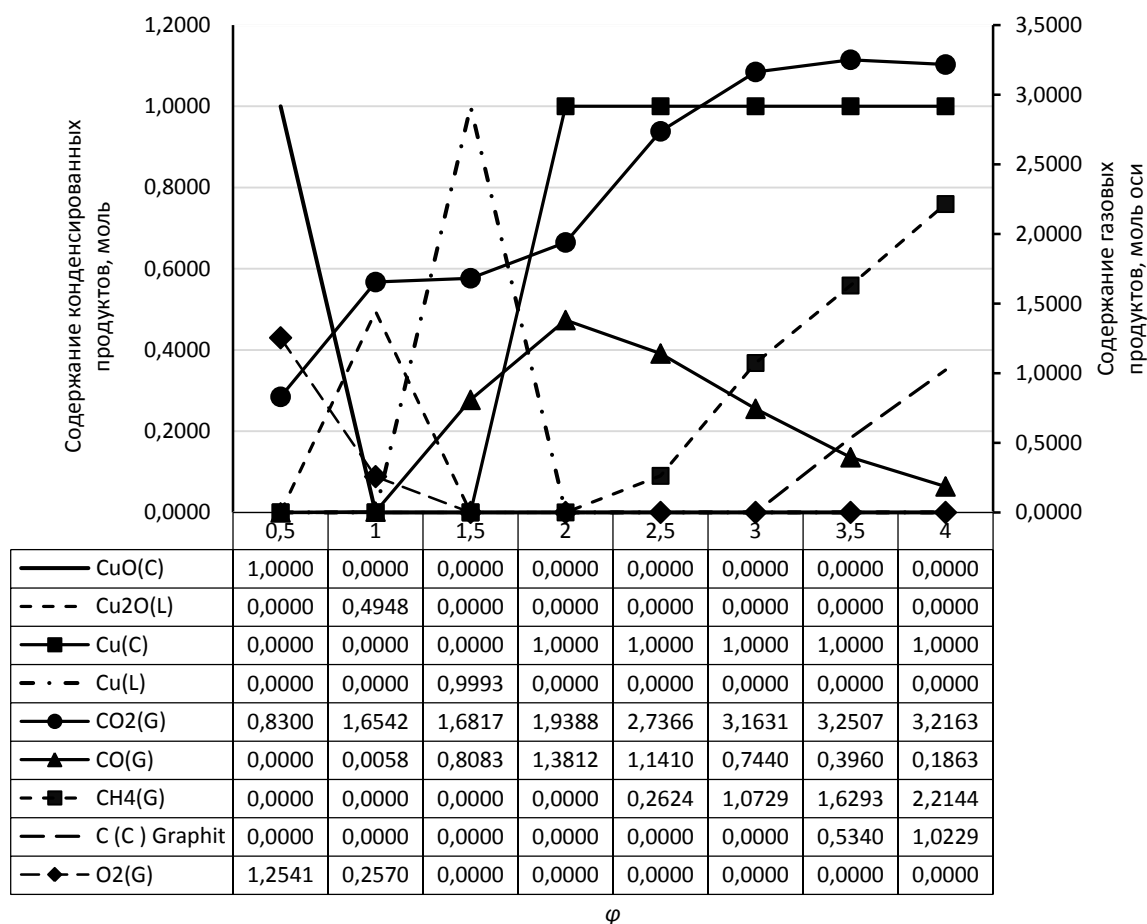


Рис. 3. Результаты термодинамических расчетов основных продуктов реакции (2) в отсутствие внешнего молекулярного кислорода

Как видно на рис. 1–3, для топливно-бедных смесей ( $\varphi < 1$ ) наличие или отсутствие внешнего кислорода при  $\varphi > 1$ , естественно, не влияет на адиабатическую температуру и состав продуктов реакции при  $\varphi < 1$ , но они зависят от величины  $\varphi$ . При  $\varphi = 0,5$  величина адиабатической температуры  $T_{ad} = 1315$  К, и состав продуктов полностью соответствует правой части уравнения (2): 1 моль кристаллического оксида меди (II)  $\text{CuO}$  с температурой плавления  $T_{пл} = 1720$  К, 0,83 моля газа  $\text{CO}_2$  и 1,25 моля газа  $\text{O}_2$ . При  $\varphi = 1,0$  величина  $T_{ad} = 1916$  К, оксид меди (II)  $\text{CuO}$  при 1299–1373 К претерпевает термическое разложение:  $4\text{CuO} = 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$ , поэтому продукты реакции состоят уже из 0,5 моля жидкого оксида меди (I)  $\text{Cu}_2\text{O}$  с  $T_{пл} = 1515$  К, 1,65 моля  $\text{CO}_2$  и 0,25 моля  $\text{O}_2$ . Дальнейшее увеличение значения  $\varphi > 1$  при наличии внешнего молекулярного кислорода сопровождается монотонным возрастанием адиабатической температуры реакции и соответствующим изменением состава продуктов реакции при монотонном возрастании содержания газовых продуктов  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}$ . При  $\varphi = 1,5$  величина  $T_{ad} = 2139$  К, жидкий оксид  $\text{Cu}_2\text{O}$  частично разлагается при температурах до 2073 К по реакции  $2\text{Cu}_2\text{O} = 4\text{Cu} + \text{O}_2$ , поэтому в продуктах появляется 0,16 моля газообразной меди. При  $\varphi = 2,0$  величина  $T_{ad} = 2201$  К, жидкий оксид  $\text{Cu}_2\text{O}$  полностью разлагается, образуя 0,62 моля жидкой меди и 0,35 газообразной меди. При дальнейшем увеличении  $\varphi$  доля жидкой меди уменьшается до 0 при  $\varphi = 3,5$ , и практически вся медь становится газообразной, а содержание молей газов возрастает до величин: 5,36  $\text{CO}_2$ , 0,71  $\text{O}_2$  и 0,45  $\text{CO}$ .

Таким образом, реакция (2) для топливно-бедных смесей ( $\varphi < 1$ ) обеспечивает образование оксида меди (II)  $\text{CuO}$  в чистом виде при  $\varphi = 0,5$  и величине адиабатической температуры  $T_{ad} = 1315$  К или оксида меди (I)  $\text{Cu}_2\text{O}$  при  $\varphi = 1,0$  и величине  $T_{ad} = 1916$  К с ожидаемым последующим превращением в оксид меди (II)  $\text{CuO}$  по реакции  $2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{CuO}$  при охлаждении до 1299–1373 К. При этом содержание монооксида углерода  $\text{CO}$  в газовых продуктах очень мало (менее 0,006 моля). Режим растворного СВС здесь трудно осуществить при  $\varphi = 0,5$  из-за того, что  $T_{ad} = 1315$  К намного меньше минимально возможной температуры существования режима объемного растворного СВС  $T_{ad} = 1675$  °С (1948 К), но, вероятно, возможно осуществить при  $\varphi = 1,0$ , когда  $T_{ad} = 1916$  К близка к пределу  $T_{ad} = 1675$  °С (1948 К). Однако при использовании внешнего подогрева смеси реагентов, например в муфельной печи, можно достичь температур выше 150 °С вместе с внутренним тепловыделением химической реакции минимальной температуры существования режима СВС  $T_{ad} = 1800$  °С (2073 К) и провести реакцию при  $\varphi < 1$  в режиме горения с образованием наноструктурного оксида меди. Например, в случае использования в качестве топлива глицина или лимонной кислоты наночастицы  $\text{CuO}$  были получены методом растворного СВС при предварительном нагреве и самовоспламенении смеси реагентов в муфельной печи с температурой 300 °С [6; 7].

В случае топливно-богатых смесей ( $\varphi > 1$ ) при наличии стехиометрического количества внешнего газообразного кислорода адиабатические температуры реакции (2) превышают условный предел существования режима растворного СВС  $T_{ad} = 1675$  °С (1948 К), поэтому реакцию (2) для топливно-богатых смесей нитрата меди

с мочевиной можно провести в режиме растворного СВС с ожидаемым превращением медьсодержащих продуктов реакции при высокой  $T_{ad}$  (жидкой и газообразной меди и жидкого оксида меди (I)  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) в оксид меди (II)  $\text{CuO}$  с последующим охлаждением этих продуктов в окислительной газовой среде с достаточным содержанием свободного газообразного кислорода  $\text{O}_2$ . Здесь горение будет сопровождаться большим выделением газообразных продуктов, тем большим, чем больше  $\varphi$ , что должно положительно сказываться на уменьшении размеров структуры образующегося целевого твердого продукта реакции, то есть оксида меди. Однако надо иметь в виду, что при  $\varphi > 1$  заметным становится содержание монооксида углерода в газовых продуктах реакции: 0,1 моля при  $\varphi = 2,0$  и 0,64 моля при  $\varphi = 4,0$ , который является токсичным и создает восстановительную атмосферу, препятствующую полному окислению меди, что нужно учитывать при организации процесса растворного СВС.

В случае отсутствия внешнего молекулярного кислорода в зоне реакции при  $\varphi > 1$  состав продуктов реакции становится совершенно другим (рис. 3) по сравнению со случаем стехиометрического содержания кислорода (рис. 2). Здесь уже не образуются оксиды меди, а только жидкая медь при  $\varphi = 1,5$  и кристаллическая медь при  $\varphi = 2,0$ –4,0. Газовая среда продуктов реакции из окислительной переходит в восстановительную, в которой отсутствует свободный газообразный кислород  $\text{O}_2$ . Здесь наряду с газом  $\text{CO}_2$  синтезируется большое количество газообразного монооксида углерода (0,8 моля при  $\varphi = 1,5$  и 1,4 моля при  $\varphi = 2,0$ ), которое при дальнейшем увеличении  $\varphi$  уменьшается до 0,19 при  $\varphi = 4,0$ , но при  $\varphi = 2,5$  появляется 0,25 моля газа метана  $\text{CH}_4$ , возрастающее до 2,21 моля при  $\varphi = 4,0$ . При  $\varphi = 3,5$  появляется 0,53 моля твердого графита, возрастающее до 1,02 моля при  $\varphi = 4,0$ . Таким образом, в отсутствие внешнего молекулярного кислорода реакция взаимодействия нитрата меди с мочевиной (2) приводит к синтезу чистой меди в восстановительной газовой среде вместо синтеза оксида меди в окислительной среде. При большом выделении побочных газов во время синтеза эта медь должна образовываться в наноструктурном состоянии. Но надо учесть, что при больших  $\varphi = 3,5$ –4,0 эта медь будет загрязнена включениями графита. Такие результаты объясняются значительно меньшими адиабатическими температурами реакции  $T_{ad} = 716$ –1628 К в случае отсутствия внешнего кислорода (рис. 1) по сравнению со случаем стехиометрического содержания кислорода, особенно при больших величинах  $\varphi$ . Малые значения  $T_{ad} = 716$ –1628 К свидетельствуют о том, что в отсутствие внешнего молекулярного кислорода реакцию взаимодействия топливно-богатых смесей нитрата меди с мочевиной затруднительно провести в режиме растворного объемного СВС, особенно при  $\varphi = 2,0$ –4,0, без предварительного подогрева смеси реагентов значительно выше 150 °С.

Вывод о том, что в отсутствие внешнего молекулярного кислорода реакция взаимодействия нитрата меди с мочевиной (2) должна приводить к синтезу чистой меди в восстановительной газовой среде вместо синтеза оксида меди в окислительной среде, подтверждается результатами экспериментов по растворному СВС нанопорошков меди при отношении восстановителя

к окислителю  $\varphi=1,75$  [12; 13]. В этих экспериментах раствор реагентов быстро высушивался в микроволновой печи до образования пены и помещался в муфельную печь, предварительно разогретую до температур значительно выше  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Горение с образованием восстановительной газовой среды  $\text{CO}/\text{CO}_2$  предотвращало окисление свежесинтезированных наночастиц меди. Так сравнительно просто были получены нанопорошки меди при проведении растворного СВС в воздушной атмосфере в отличие от различных более сложных методов экзотермического горения в инертной атмосфере ( $\text{N}_2$ , Ar) с целью предотвращения окисления металлов либо с использованием дополнительного восстановления оксидной фазы в атмосфере водорода [13].

## ВЫВОДЫ

Таким образом, результаты термодинамического анализа реакции взаимодействия нитрата меди  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  и мочевины  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  позволяют сделать следующие выводы. В случае топливо-бедных редокс-смесей реагентов ( $\varphi \leq 1$ ), когда внутреннего атомарного кислорода в составе редокс-смеси с избытком хватает для полного окисления топлива и молекулярный кислород даже производится при горении, обеспечивается образование оксида меди (II)  $\text{CuO}$ . Режим растворного объемного СВС здесь можно осуществить для  $\varphi=1,0$  при предварительном нагреве смеси реагентов до  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а для  $\varphi=0,5$  – при нагреве до значительно более высоких температур (обычно при растворном СВС используются электрические плитки или печи с температурой  $300\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$  [10]).

В случае топливо-богатых редокс-смесей ( $\varphi \geq 1$ ) наличие или отсутствие внешнего газообразного кислорода оказывает решающее влияние на адиабатическую температуру и состав продуктов реакции и на возможность реализации ее в режиме растворного СВС. При стехиометрическом содержании внешнего газообразного кислорода адиабатические температуры реакции превышают нижнюю границу существования режима СВС, поэтому реакцию легко провести в режиме растворного объемного СВС с ожидаемым превращением медьсодержащих продуктов реакции при высокой  $T_{ad}$  в оксид меди (II)  $\text{CuO}$  при последующем охлаждении этих продуктов. В отсутствие внешнего молекулярного кислорода реакция взаимодействия нитрата меди с мочевиной при  $\varphi > 1$  приводит к синтезу чистой меди в восстановительной газовой среде вместо синтеза оксида меди в окислительной среде. Относительно невысокие адиабатические температуры реакции требуют высоких температур предварительного нагрева для реализации режима растворного объемного СВС наночастиц меди. Очевидно, в случае  $\varphi \geq 1$  при содержании внешнего газообразного кислорода в количестве, меньшем, чем стехиометрическое, но достаточном для образования оксида меди (I)  $\text{Cu}_2\text{O}$ , проведение термодинамических расчетов может помочь определить условия для реализации процесса растворного СВС наночастиц оксида меди (I)  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

*Статья подготовлена по материалам докладов участников IX Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2019) с элементами научной школы для молодежи, Тольятти, 9–13 сентября 2019 года.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lv J.J., Li M.Y., Zeng Q.X. Preparation and Characterization of Copper Oxide and Copper Nanoparticles // *Advanced Materials Research*. 2011. Vol. 308-310. P. 715–721.
2. Zhang Q., Zhang K., Xu D., Yang G., Huang H., Nie F., Liu C., Yang S. CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications // *Progress in Materials Science*. 2014. Vol. 60. № 1. P. 208–337.
3. Gawande M.B., Goswami A., Felpin F.-X., Asefa T., Huang X., Silva R., Zou X., Zboril R., Varma R.S. Cu and Cu-based nanoparticles: synthesis and applications in catalysis // *Chemical Reviews*. 2016. Vol. 116. № 6. P. 3722–3811.
4. Lanje A.S., Sharma S.J., Pode R.B., Ningthoujam R.S. Synthesis and optical characterization of copper oxide nanoparticles // *Advances in Applied Science Research*. 2010. Vol. 1. № 2. P. 36–40.
5. Pan K., Ming H., Yu H., Liu Y., Kang Z., Zhang H., Lee S.-T. Different Copper Oxide Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Application for C-N Cross-Coupling Catalysis // *Crystal Research and Technology*. 2011. Vol. 46. № 11. P. 1167–1174.
6. Umadevi M.A., Christy A.J. Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity of CuO Nanoflowers // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2013. Vol. 109. P. 133–137.
7. Christy A.J., Nehru L.C., Umadevi M. A Novel Combustion Method to Prepare CuO Nanorods and Its Antimicrobial and Photocatalytic Activities // *Powder Technology*. 2013. Vol. 235. P. 783–786.
8. Li G., Li X., Zhang Z. Preparation Methods of Copper Nanomaterials // *Progress in Chemistry*. 2011. Vol. 23. № 8. P. 1644–1656.
9. González-Cortés L.S., Imbert F.E. Fundamentals, Properties and Applications of Solid Catalysts Prepared by Solution Combustion Synthesis (SCS) // *Applied Catalysis A: General*. 2013. Vol. 452. P. 117–131.
10. Varma A., Mukasyan A., Rogachev A., Manukyan K. Solution Combustion Synthesis of nanoscale materials // *Chemical Reviews*. 2016. Vol. 116. № 23. P. 14493–14586.
11. Novikov V., Xanthopoulou G., Knysh Yu., Amosov A.P. Solution Combustion Synthesis of nanoscale Cu-Cr-O spinels: mechanism, properties and catalytic activity in CO oxidation // *Ceramics International*. 2017. Vol. 43. № 15. P. 11733–11742.
12. Podbolotov K.B., Khort A.A., Tarasov A.B., Trusov G.V., Roslyakov S.I., Mukasyan A.S. Solution combustion synthesis of copper nanopowders: The fuel effect // *Combustion Science and Technology*. 2017. Vol. 189. № 11. P. 1878–1890.
13. Романовский В.И., Хорт А.А., Подболотов К.Б., Сдобняков Н.Ю., Мясниченко В.С., Соколов Д.Н. Одностадийный синтез полиметаллических наночастиц в воздушной среде // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. 2018. Т. 61. № 9-10. С. 42–47.
14. Росляков С.И. Получение нанокристаллических порошков Ni и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  методом СВС в растворах и исследование их каталитических и магнитных

- свойств : дис. ... канд. техн. наук. М.: МИСИС, 2016. 146 с.
15. Khaliullin Sh.M., Zhuravlev V.D., Bamburov V.G. Solution-combustion synthesis of oxide nanoparticles from nitrate solutions containing glycine and urea: Thermodynamic aspects // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2016. Vol. 25. № 3. P. 139–148.
  16. Khaliullin Sh.M., Zhuravlev V.D., Bamburov V.G. Solution-combustion synthesis of  $MZrO_3$  zirconates ( $M = Ca, Sr, Ba$ ) in open reactor: Thermodynamic analysis and experiment // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2017. Vol. 26. № 2. P. 93–101.
  17. Jain S.R., Adiga K.C., Pai Verneker V.R. A New Approach to Thermochemical Calculations of Condensed Fuel-Oxidizer Mixtures // *Combustion and Flame*. 1981. Vol. 40. № C. P. 71–79.
  18. Ширяев А.А. Особенности использования метода термодинамического анализа при исследовании процессов СВС // *Инженерно-физический журнал*. 1993. Т. 65. № 4. С. 412–418.
  19. Mukasyan A.S., Epstein P., Dinka P. Solution Combustion Synthesis of Nanomaterials // *Proceedings of the Combustion Institute*. 2007. Vol. 31. № 2. P. 1789–1795.
  20. Munir Z.A., Anselmi-Tamburini U. Self-propagating exothermic reactions: The synthesis of high-temperature materials by combustion // *Materials Science Reports*. 1989. Vol. 3. № 7-8. P. 277–365.
  21. Рогачев А.С., Мукасян А.С. Горение для синтеза материалов. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012. 400 с.
  22. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ. М.: Дрофа, 2006. 685 с.
  23. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Реакции неорганических веществ. М.: Дрофа, 2007. 637 с.
- ### REFERENCES
1. Lv J.J., Li M.Y., Zeng Q.X. Preparation and Characterization of Copper Oxide and Copper Nanoparticles. *Advanced Materials Research*, 2011, vol. 308-310, pp. 715–721.
  2. Zhang Q., Zhang K., Xu D., Yang G., Huang H., Nie F., Liu C., Yang S. CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications. *Progress in Materials Science*, 2013, vol. 60, no. 1, pp. 208–337.
  3. Gawande M.B., Goswami A., Felpin F.-X., Asefa T., Huang X., Silva R., Zou X., Zboril R., Varma R.S. Cu and Cu-based nanoparticles: synthesis and applications in catalysis. *Chemical Reviews*, 2016, vol. 116, no. 6, pp. 3722–3811.
  4. Lanje A.S., Sharma S.J., Pode R.B., Ningthoujam R.S. Synthesis and optical characterization of copper oxide nanoparticles. *Advances in Applied Science Research*, 2010, vol. 1, no. 2, pp. 36–40.
  5. Pan K., Ming H., Yu H., Liu Y., Kang Z., Zhang H., Lee S.-T. Different Copper Oxide Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Application for C-N Cross-Coupling Catalysis. *Crystal Research and Technology*, 2011, vol. 46, no. 11, pp. 1167–1174.
  6. Umadevi M.A., Christy A.J. Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity of CuO Nanoflowers. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2013, vol. 109, pp. 133–137.
  7. Christy A.J., Nehru L.C., Umadevi M. A Novel Combustion Method to Prepare CuO Nanorods and Its Antimicrobial and Photocatalytic Activities. *Powder Technology*, 2013, vol. 235, pp. 783–786.
  8. Li G., Li X., Zhang Z. Preparation Methods of Copper Nanomaterials. *Progress in Chemistry*, 2011, vol. 23, no. 8, pp. 1644–1656.
  9. González-Cortés L.S., Imbert F.E. Fundamentals, Properties and Applications of Solid Catalysts Prepared by Solution Combustion Synthesis (SCS). *Applied Catalysis A: General*, 2013, vol. 452, pp. 117–131.
  10. Varma A., Mukasyan A., Rogachev A., Manukyan K. Solution Combustion Synthesis of nanoscale materials. *Chemical Reviews*, 2016, vol. 116, no. 23, pp. 14493–14586.
  11. Novikov V., Xanthopoulou G., Knysh Yu., Amosov A.P. Solution Combustion Synthesis of nanoscale Cu-Cr-O spinels: mechanism, properties and catalytic activity in CO oxidation. *Ceramics International*, 2017, vol. 43, no. 15, pp. 11733–11742.
  12. Podbolotov K.B., Khort A.A., Tarasov A.B., Trusov G.V., Roslyakov S.I., Mukasyan A.S. Solution combustion synthesis of copper nanopowders: The fuel effect. *Combustion Science and Technology*, 2017, vol. 189, no. 11, pp. 1878–1890.
  13. Romanovsky V.I., Khort A.A., Podbolotov K.B., Sdobnyakov N.Yu. Myasnichenko V S., Sokolov D.N. One-step synthesis of polymetallic nanoparticles in air environment. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*, 2018, vol. 61, no. 9-10, pp. 42–47.
  14. Roslyakov S.I. *Poluchenie nanokristallicheskh poroshkov Ni i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> metodom SVS v rastvorakh i issledovanie ikh kataliticheskikh i magnitnykh svoystv*. Diss. kand. tekhn. nauk [Preparation of nanocrystalline Ni and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders by SHS method in solutions and investigation of their catalytic and magnetic properties]. Moscow: MISIS Publ., 2016. 146 p.
  15. Khaliullin Sh.M., Zhuravlev V.D., Bamburov V.G. Solution-combustion synthesis of oxide nanoparticles from nitrate solutions containing glycine and urea: Thermodynamic aspects. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2016, vol. 25, no. 3, pp. 139–148.
  16. Khaliullin Sh.M., Zhuravlev V.D., Bamburov V.G. Solution-combustion synthesis of  $MZrO_3$  zirconates ( $M = Ca, Sr, Ba$ ) in open reactor: Thermodynamic analysis and experiment. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2017, vol. 26, no. 2, pp. 93–101.
  17. Jain S.R., Adiga K.C., Pai Verneker V.R. A New Approach to Thermochemical Calculations of Condensed Fuel-Oxidizer Mixtures. *Combustion and Flame*, 1981, vol. 40, no. C, pp. 71–79.
  18. Shiryayev A.A. Features of the use of thermodynamic analysis in studying the SHS processes. *Enzhenerno-Fizicheskii Zhurnal*, 1993, vol. 65, no. 4, pp. 412–418.
  19. Mukasyan A.S., Epstein P., Dinka P. Solution Combustion Synthesis of Nanomaterials. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2007, vol. 31, no. 2, pp. 1789–1795.

20. Munir Z.A., Anselmi-Tamburini U. Self-propagating exothermic reactions: The synthesis of high-temperature materials by combustion. *Materials Science Reports*, 1989, vol. 3, no. 7-8, pp. 277–365.
21. Rogachev A.S., Mukasyan A.S. *Combustion for material synthesis*. New York: CRC Press, 2014. 422 p.
22. Lidin R.A., Andreeva L.L., Molochko V.A. *Konstanty neorganicheskikh veshchestv* [Constants of inorganic substances]. Moscow: Drofa Publ., 2006. 685 p.
23. Lidin R.A., Molochko V.A., Andreeva L.L. *Reaktsii neorganicheskikh veshchestv* [Reactions of inorganic substances]. Moscow: Drofa Publ., 2007. 637 p.

# **THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE SOLUTION SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS OF COPPER AND COPPER OXIDE NANOPARTICLES**

© 2019

**N.V. Moiseev**, graduate student of Chair of Metal Science, Powder Metallurgy, Nanomaterials

**V.A. Novikov**, assistant of Chair of Metal Science, Powder Metallurgy, Nanomaterials

**A.P. Amosov**, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor,

Head of Chair of Metal Science, Powder Metallurgy, Nanomaterials

*Samara State Technical University, Samara (Russia)*

**Keywords:** cupric nitrate; urea; overall combustion; thermodynamic analysis; adiabatic temperature; copper; copper oxides.

**Abstract:** Nanostructured copper and its oxides (I) Cu<sub>2</sub>O and (II) CuO are the advanced materials for wide application in various fields of industry and engineering. Among a wide range of the existing techniques of their production, the method of the solution self-propagating high-temperature synthesis (SHS-S) is distinguished due to its technical and economic efficiency. It is based on the combustion of a mixture of reagents of highly exothermic oxidation-reduction reactions in a solution. The paper presents the results of the newly conducted thermodynamic analysis of the reaction of an oxidizer – copper nitrate Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and a reducing agent (fuel) – urea CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> dissolved in distilled water. The authors formulated the general stoichiometric equation of an oxidation-reduction reaction and selected the conditions to carry out the thermodynamic analysis.

The application of the THERMO computer program allowed calculating the adiabatic temperature and the reaction products compositions depending on the fuel/oxidizer ratio in the reagents mixture determined by the value of known criterion  $\varphi$  and the presence of the external molecular oxygen in the reaction zone; and specifying the conditions of an oxidation-reduction reaction in the mode of volume SCS with the formation of nanoparticles of copper and copper oxides (II) CuO and (I) Cu<sub>2</sub>O. In the case of fuel-poor mixtures of reagents ( $\varphi \leq 1$ ), the amount of the internal molecular oxygen in the mixture composition is plenty for the complete fuel oxidation and the formation of copper oxide CuO. In the case of the fuel-rich mixtures ( $\varphi \geq 1$ ), the existence or absence of the external gaseous oxygen in the reaction zone has the crucial significance: at its stoichiometric content, gaseous medium is an oxidative one and the SHS-S reaction causes the formation of copper oxide CuO; with the absence of the external molecular oxygen, gaseous medium is a reductive one and the SHS-S causes the synthesis of pure copper.