

溶胶-凝胶自蔓延燃烧法制备铜铬黑颜料及表征

刘立华, 李波, 唐安平, 徐国荣

(湖南科技大学 化学化工学院, 理论有机化学与功能分子教育部重点实验室,
分子构效关系湖南省普通高等学校重点实验室, 湖南 湘潭 411201)

摘要:以硝酸铜和硝酸铬为原料, 硬脂酸为胶凝剂, 采用溶胶-凝胶自蔓延燃烧法合成了铜铬黑颜料. 考察了原料配比对凝胶的制备, 煅烧温度和保温时间对铜铬黑颜料晶型形成的影响, 并用热重-差热分析和红外光谱对前驱体, 以及扫描电镜、能谱分析和 X-射线衍射对产物结构进行表征. 结果表明, 当硝酸铜和硝酸铬的摩尔比为 1:2, 硬脂酸与金属盐的摩尔比为 1.25~1.50:1, 煅烧温度为 800 °C, 保温时间为 3 h 时, 制备的铜铬黑颜料纯度高、晶型规整、粒度较小且分布较窄, 其平均粒径为 60~80 nm. 比以柠檬酸为胶凝剂的成本低, 比高温固相法和醇-水共沉淀法的煅烧温度和能耗低.

关键词:铜铬黑颜料; 溶胶-凝胶; 自蔓延燃烧; 硬脂酸

中图分类号: TQ 621.2

文献标志码: A

文章编号: 1672-9102(2014)03-0091-07

Synthesis and structural characterization of copper chromite black pigment by sol-gel self-propagating combustion

LIU Lihua, LI Bo, TANG Anping, XU Guorong

(Key Laboratory of Theoretical Organic Chemistry and Function Molecule, Ministry of Education, Hunan Province College Key Laboratory of QSAR/QSPR, School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

Abstract: Copper chromite black pigment was prepared from copper nitrate and chromic nitrate using stearic acid as a gelling agent by sol-gel self-propagating combustion. The effects of raw material ratio on the sol preparation, and calcining temperature and holding time on the formation of copper chromite black crystal were investigated. The precursors prepared were characterized by thermogravimetry-differential thermal analysis (TG-DTA) and infrared spectroscopic analysis (IR), and the production structures were characterized by scanning electron microscope (SEM), energy spectrum analysis (ESA) and X-ray diffraction (XRD). The results show that, when the molar ratio of copper nitrate to chromic nitrate is 1:2, the molar ratio of stearic acid to metal salts is 1.25~1.50:1, and the calcination temperature is 800 °C and the holding time is 3 h, the copper chromite black pigment is of high purification, regular crystal form, and smaller particle size and narrow distribution. Its average particle size is about 60~80 nm. The cost of this method is lower than that using citric acid as a gelling agent, and the calcination temperature and energy consumption are lower than the solid-state method and the alcohol-water co-precipitation method.

Key words: Copper Chromite black pigment; sol-gel; self-propagating combustion; stearic acid

铜铬黑(CuCr_2O_4)是一种具有尖晶石型晶体结构的黑色混相金属氧化物, 由于具有优良的遮盖

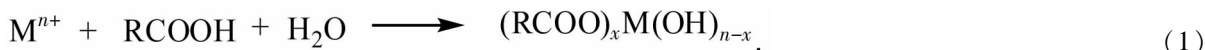
力、耐化学品性能, 卓越的耐高温、耐候性能、户外稳定和不扩散等性能, 在陶瓷、搪瓷、室外用的钢卷

涂料、氟树脂、有机硅、聚酯、长效涂料和工程塑料等领域获得广泛应用^[1-3]。此外,铜铬黑颜料还具有优良的可见光响应性、光化学稳定性和催化活性,在2-糠醛选择性加氢^[4]、琥珀酸二甲酯的氢解^[5]、乙醇分解和部分氧化制氢^[6]、乙苯的氧化^[7]、光降解有机物^[8]等方面也得到广泛的应用。

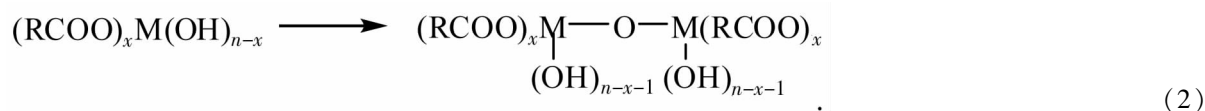
制备铜铬黑颜料的方法主要有固相法和液相法。固相法以纯度较高的固体碳酸铜和重铬酸钠或氧化铜和三氧化二铬按一定比例混合,研磨成细粉,再在煅烧炉中煅烧,然后经漂洗、过滤、干燥、研磨制成成品^[9]。固相法存在原料混合不均匀导致反应不均匀而使产品杂质多、晶相不纯,反应温度高,结块严重而需再次研磨导致晶格破坏等问题,产品质量和性能难以满足需要。液相法是反应物在液相条件下均匀混合,制备的前驱体经过高温处理得到铜铬黑颜料,主要包括沉淀法、溶胶-凝胶法、水热法和微乳液法等^[8]。液相法制备的产品粒径、纯度和色泽等优于固相法,但制备过程较复杂,产率低,成本较高。因此,研发既能获得较高产品质量又使成本低廉的铜铬黑颜料制备方法仍具有重要的实际意义。溶胶凝胶自蔓延燃烧法是一种先将合成原料通过溶胶-凝胶方法制成干凝胶前驱体,再利用干凝胶自身的自蔓延燃烧特性来制备产品的方法^[10],兼具溶胶-凝胶法能使反应物达到分子水平均匀混合、产物纯度高、粒径小且分布窄^[11],以及自蔓延燃烧法生产效率高、能耗低的优点^[12],在金属合金^[13]、金属氧化物^[14]和复合金属氧化物^[15]等材料制备方面获得了广泛应用,但在铜铬黑颜料的制备方面尚未见报道。

本研究以硝酸铜、硝酸铬和硬脂酸为原料,将

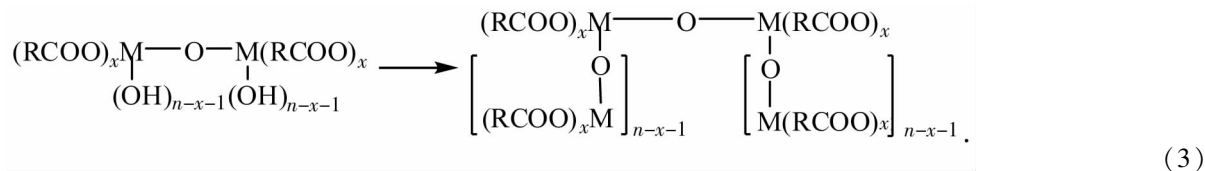
①配合反应



②缩合反应



③聚合反应



式中M可为同种金属离子,也可为不同种金属离子。

④自蔓延燃烧反应

溶胶-凝胶法与高温自蔓延燃烧法相结合成功制备了晶型完美、粒度小且分布窄的铜铬黑颜料,考察了原料配比、煅烧温度和保温时间对铜铬黑颜料品质的影响,并用DTA-TG, FT-IR, SEM, ESA和XRD对其结构进行了表征。结果表明,制备的产品纯度高、晶型规整,粒度较小且分布窄,性能指标优于其它方法制备的产品。

1 实验方法

1.1 试剂和仪器

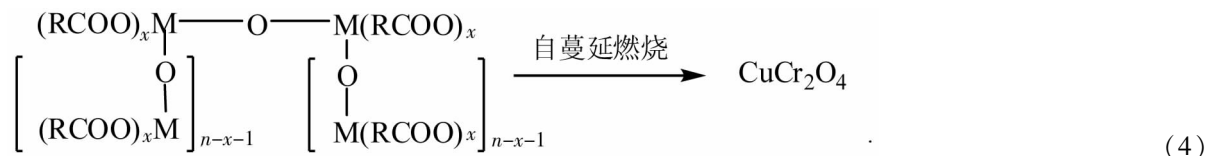
硬脂酸,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司; $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$,分析纯,汕头市西陇化工股份有限公司; $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$,分析纯,天津市大茂化学试剂厂。实验用水为蒸馏水。

HJ-3型数显恒温磁力搅拌器(巩义市予华仪器责任有限公司), DGX-9073B-1型电热鼓风干燥箱(上海福玛实验设备有限公司), SXL-1008型程控箱式电炉(上海精宏实验设备有限公司)。

1.2 反应原理与合成方法

1) 反应原理

溶胶凝胶自蔓延燃烧法是一种先将合成原料通过溶胶-凝胶方法制成干凝胶前驱体,再利用干凝胶自身的自蔓延燃烧特性来制备产品的方法^[15-16]。本研究以硬脂酸为胶凝剂,将其与硝酸铜和硝酸铬溶液按一定比例均匀混合后, Cu^{2+} , Cr^{3+} 与硬脂酸进行配合,并经水解、缩合形成稳定的透明溶胶体系;溶胶经陈化、胶粒间缓慢聚合,形成三维空间网络结构的凝胶,然后经干燥得到干凝胶前驱体。其反应方程式如下:



2) 合成方法

① 溶胶、凝胶的制备

按化学计量比 $n(\text{Cu}) : n(\text{Cr}) = 1 : 2$ 分别称取 12.10 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 40.02 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 加入蒸馏水至其恰好溶解得混合金属离子溶液; 再称取一定量硬脂酸, 加热熔解, 将混合金属离子溶液倒入其中, 在数显恒温磁力搅拌器上于 90 °C 下搅拌反应 1 h, 混合溶液逐渐变为绿色透明溶胶; 然后在 90 °C 下继续蒸发水分, 转变为墨绿色凝胶; 最后将凝胶置于电热鼓风干燥箱中于 120 °C 下干燥 2 h, 得到干凝胶前驱体。

② 铜铬黑颜料的制备

将干凝胶前驱体在空气气氛中点燃, 充分燃烧后得到灰黑色粉末, 再将粉末置于马弗炉中, 在 600 ~ 1 000 °C 范围内煅烧一段时间后, 随炉冷却后轻压即得铜铬黑颜料产品。

1.3 分析方法

采用 WCT-1D 型热重-差热分析仪(北京光学仪器厂)测定干凝胶前驱体的 TG-DTA 曲线, 测定条件: 空气气氛, 升温速度 10 °C/min, 温度范围从室温到 800 °C; 硬脂酸及干凝胶的 IR 光谱采用 KBr 压片, 在 Spectrum One(B) FT-IR 红外光谱仪(美国 PE 公司)上测定; 铜铬黑颜料颗粒形貌

采用 JMS-6380LV 型扫描电子显微镜(日本电子株式会社)测定, 表面组成采用 INCAX-SIGHT 能谱分析仪(牛津仪器厂)进行测定; 物相分析采用 D/max-2550VB⁺18KW 转靶 X-射线衍射仪(日本理学)进行测定, 测量条件: 40 kV/250 mA, 扫描速度 8°/min, 扫描狭缝 DS = 1°, SS = 1°, RS = 0.3 mm, 使用石墨单色器, RS = 0.6 mm; 粒度分布采用 SKC-2000 型光透式粒度分布测试仪(日本清新株式会社)上测定。

2 结果与讨论

2.1 干凝胶前驱体的制备

1) 原料配比对溶胶形成及产品粒度的影响

由于 CuCr_2O_4 是一种晶体, 各组成元素在其中都有固定的比例, 而材料制备是采用自蔓延燃烧方法, 原料中超出配比的部分会成为杂质混于产品中影响产品质量, 因此, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 按照化学计量比 $n(\text{Cu}) : n(\text{Cr}) = 1 : 2$ 配料。硬脂酸的配比以在 90 °C 下搅拌反应 1 h 后混合溶液能否转变成透明溶胶为标准, 表 1 是硬脂酸与金属盐的摩尔比对溶胶形成和产品粒度的影响, 产品是制备的干凝胶在 800 °C 下煅烧 3 h 得到。

表 1 硬脂酸的加入量对溶胶形成和产品粒度的影响

硬脂酸与金属盐的摩尔比	生成的溶胶情况	粒度 / μm 及粒度分布 / %							
		≤0.01	0.01 ~ 0.10	0.10 ~ 0.50	0.50 ~ 1.00	1.00 ~ 1.50	1.50 ~ 2.50	2.50 ~ 10.00	≥10.00
0.50 : 1.00	不均匀不透明	12.223	13.524	15.806	18.538	13.728	10.591	9.373	6.217
1.00 : 1.00	不均匀不透明	7.981	10.326	17.813	23.744	14.237	11.974	9.041	4.884
1.25 : 1.00	较均匀较透明	3.807	7.743	29.465	46.989	8.422	2.831	0.742	0.001
1.50 : 1.00	均匀透明	3.332	6.996	31.047	46.217	8.354	3.334	0.719	0.001
2.00 : 1.00	均匀透明	4.104	7.426	30.273	43.583	9.999	3.846	0.769	—

从表 1 可以看出, 硬脂酸的加入量对溶胶的形成和产品的粒度影响较大, 当硬脂酸与金属盐的摩尔比小于 1.25 : 1.00 时, 难以形成均匀透明的溶胶, 所得产品粒度分布宽, 细小颗粒和粗大颗粒质量分数都较大, 且硬脂酸的量越少, 粒度分布越宽; 当硬脂酸与金属盐的摩尔比达到 1.25 : 1.00 时, 能

够形成比较均匀透明的溶胶, 所得产品的颗粒分布较窄, 主要集中在 0.10 ~ 1.00 μm, 粗大颗粒和细小颗粒质量分数较少。这是因为硬脂酸的量太少, 部分金属盐未能与硬脂酸结合, 在形成溶胶、凝胶过程中还可能出现部分水解, 造成胶团不均匀, 因此, 生成的干凝胶明显不均匀。在自蔓延燃烧时, 反

应不均匀.另一方面,由于硬脂酸的量不够,对颗粒间的阻碍减少,因此,颗粒的团聚较严重,所以粗大颗粒的比例较大.由于硬脂酸主要起到形成均一稳定的溶胶和阻止颗粒团聚的作用,在自蔓延燃烧时均被烧掉,因此,其量只要能保证形成均匀透明溶胶即可,用量过多会造成原料浪费,导致成本升高.因此,硬脂酸的以硬脂酸与金属盐的摩尔比 1.25 ~ 1.50: 1.00 为宜.

2) 干凝胶的热分析

图1为硬脂酸与金属盐的摩尔比为 1.25: 1.00, $n(\text{Cu}): n(\text{Cr}) = 1: 2$ 制得的干凝胶的 DTA-TG 曲线.

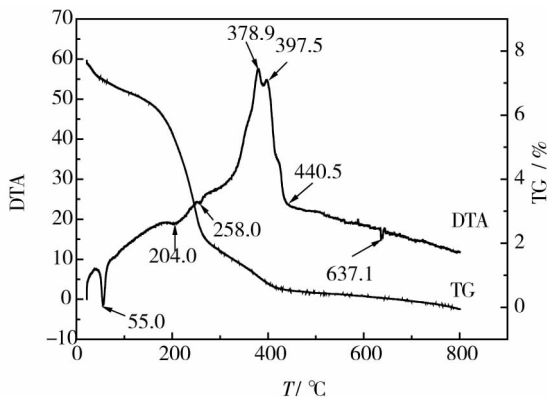


图1 干凝胶前驱体的 TG-DTA 曲线

由图1可知,在 55.0 °C 左右,有 1 个明显的吸热峰, TG 曲线中质量损失较大,为干凝胶所含的水分吸热蒸发所致,此过程一直延续到 204.0 °C; 204.0 ~ 258.0 °C 为干凝胶中沸点较高组分的蒸发; 在 378.9 °C 和 397.5 °C 处出现 2 个较强的放热峰, TG 曲线上显示非常明显的失重过程,这是硬脂酸分解、燃烧放出大量的热所致. 反应到 440.5 °C 左右基本完成,对应着 DTA 曲线上一个台阶; 在 637.5 °C 左右 DTA 曲线上出现一个吸热峰,此时开始形成尖晶石型 CuCr_2O_4 晶体,此后 TG 曲线趋于缓慢下降,总质量损失较少,说明剩下的成分主要是氧化物,此过程主要是 CuCr_2O_4 晶体的形成和发育.

3) 干凝胶的 IR 谱

图2为硬脂酸与金属盐的摩尔比为 1.25: 1.00, $n(\text{Cu}): n(\text{Cr}) = 1: 2$ 制得的干凝胶和硬脂酸的 IR 谱.

从图2(a)可以看出,在 3439.77 cm^{-1} 处的宽峰为硬脂酸中—OH 的伸缩振动峰, 1703.88 和 943.89 cm^{-1} 为羧酸(—COOH)二聚体的特征吸收峰^[17-18], 2927.35 和 2852.65 cm^{-1} 为硬脂酸分子中 CH_3 —和— CH_2 —中 C—H 的不对称和对称伸缩振动峰, 在 1472.25, 1409.50 和 1304.93 cm^{-1} 处出现的振动峰为 CH_3 —和— CH_2 —中 C—H 对应的

弯曲振动峰和—COOH 中 C—O 伸缩振动和 O—H 的弯曲振动峰的叠加. 与图2(a)比较,前驱体的 IR 谱中在 1702.81, 1466.28 和 938.92 cm^{-1} 处的吸收峰比羧酸二聚体的特征峰有所增强; 在 1591.76 和 1555.91 cm^{-1} 及 1382.61 cm^{-1} 出现了较明显的新吸收峰,这是羧酸盐(— COO^-)典型的特征峰,分别为为— COO^- 中 C—O 的不对称和对称伸缩振动峰^[17-18], 表明硬脂酸与铜和铬离子发生了化学反应,形成了铜和铬的硬脂酸盐. 由于硬脂酸相对金属盐是过量的,因此,生成的铜铬硬脂酸盐还可披覆一定量硬脂酸,使煅烧生成的产物保持较小的尺寸. 因此,采用硬脂酸能起到较好的胶凝作用,其成本比以柠檬酸为胶凝剂低^[19].

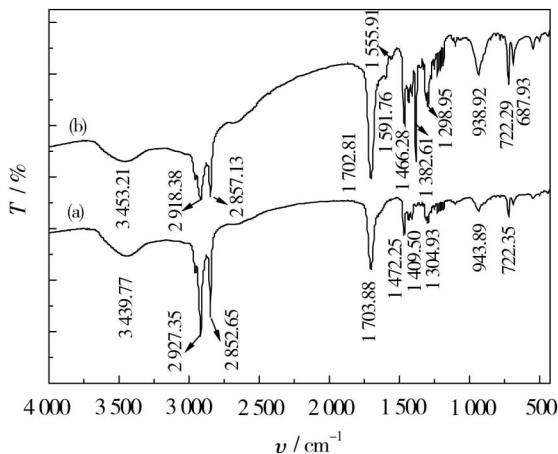


图2 硬脂酸(a)及前驱体(b)的 IR 谱

2.2 煅烧条件对铜铬黑颜料品质的影响

1) 煅烧温度对 CuCr_2O_4 晶型的影响

图3是铜铬黑颜料干凝胶前驱体经自蔓延燃烧后,分别在 500, 600, 700, 800, 900 和 1000 °C 下煅烧 3 h 得到的铜铬黑颜料的 X-射线衍射图.

由图3可见,当煅烧温度为 500 °C 时,基本上没有出现 CuCr_2O_4 的特征衍射峰,说明在此温度下未能形成 CuCr_2O_4 晶体; 当温度达到 600 °C 时,已出现 CuCr_2O_4 的衍射峰,但峰强度较弱,说明晶体已形成,但发育不好; 当煅烧温度达到 800 °C 时, CuCr_2O_4 主要特征衍射峰都已完全显现且很强,与 CuCr_2O_4 标准 PDF 卡片 34-0424 数据的数据完全一致,表明 CuCr_2O_4 晶体已形成且发育良好,因此,样品是一种结晶良好的纯四方尖晶石型 CuCr_2O_4 ^[20]. 当煅烧温度升高至 900 °C 时,虽然衍射峰的强度有所增强,但在 36.5° 处出现了 CuCrO_4 衍射峰,这是由于 CuCr_2O_4 在此温度下部分氧化生成 CuCrO_4 所致. 煅烧温度达 1000 °C 时,36.5° 处 CuCrO_4 衍射峰进一步增强,说明氧化更趋严重. 产

品颜色也表现为从 600 °C 的灰黑色渐变到 800 °C 的亮黑色,再到 900 ~ 1 000 °C 的黑色中稍带黄色相.对 800 °C 煅烧 3 h 制备的铜铬黑颜料产品的 XRD 图谱进行分析,取各衍射峰的半高宽,按照 Scherrer 公式计算,得出 CuCr_2O_4 样品的平均粒径为 70 ~ 80 nm.因此,确定最佳温度为 800 °C.此温度比以 CuO 和 Cr_2O_3 为原料采用高温固相法制备铜铬黑颜料的煅烧温度降低了 100 °C,平均粒径远低于该法(6.76 μm)^[2];比醇-水共沉淀法的煅烧温度低 200 °C^[3],因此,能耗较低.

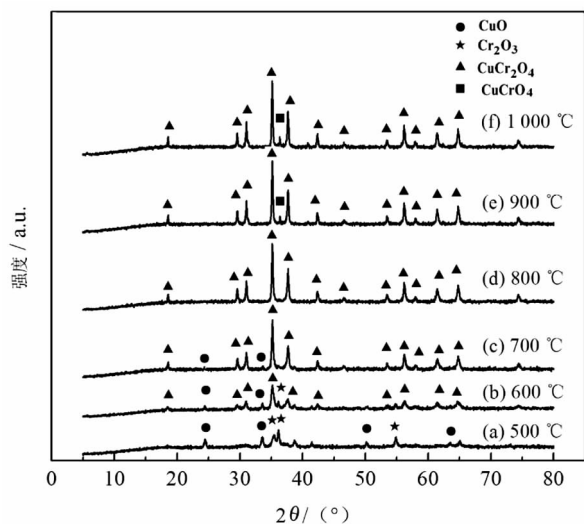


图3 不同煅烧温度下制备铜铬黑颜料的 XRD 图

2) 保温时间对 CuCr_2O_4 晶型的影响

图 4 是铜铬黑颜料前驱体干凝胶经自蔓延燃烧后,在 800 °C 分别煅烧 2 h,3 h 和 4 h 所得铜铬黑颜料的 XRD 图.

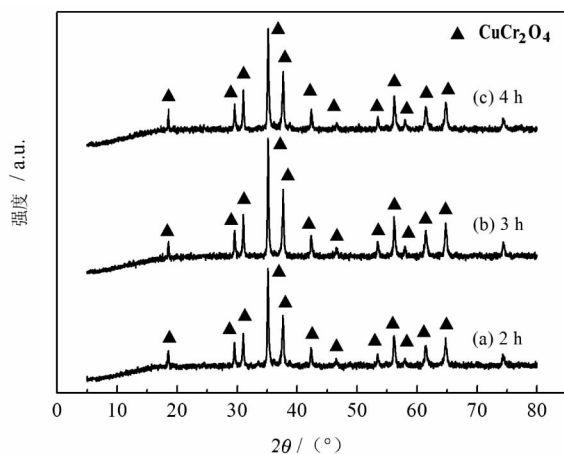
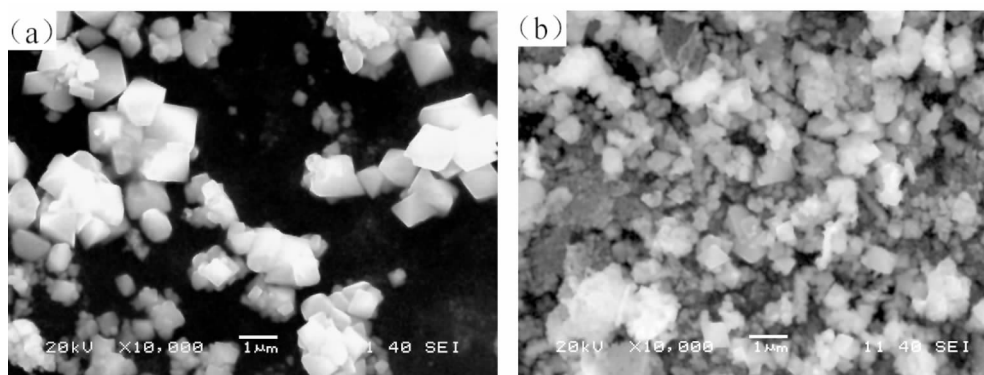


图4 800 °C 不同保温时间下制备铜铬黑颜料的 XRD 图

从图 4 可知,在 800 °C 煅烧 2 ~ 4 h, CuCr_2O_4 主要特征衍射峰都已完全显现,形成了具有尖晶石结构的铜铬黑颜料.保温时间由 2 h 增加到 3 h,衍射峰的强度明显增强,说明晶体发育更好,而保温时间进一步延长到 4 h,衍射峰强度没有明显变化,说明保温 3 h 已完全能保证晶格的形成、发育,综合考虑能耗,确定保温时间以 3 h 为宜.在此条件下生成的晶体结构完美,无杂峰,为单一的尖晶石型 CuCr_2O_4 ,这点可从样品的 SEM 图(图 5(a))明显看出.



(a) 制备产物(800 °C 保温 3 h)

(b) 市售产品

图5 铜铬黑颜料的 SEM 图

从图 5 可见,制备的铜铬黑颜料粒子粒度较均匀且分布较集中,呈现规则的正六面体尖晶石结构;而市售的采用高温固相法生产的铜铬黑颜料晶型不规整、缺陷较多,颗粒分布不均匀且分布较分散,细小颗粒比例大.同时,所制备的铜铬黑颜料颗粒比以十二烷基苯磺酸钠辅助尿素共沉淀制备的

铜铬黑颜料颗粒晶型更规整^[19].

3) 表面组成分析

图 6 为铜铬黑颜料前驱体干凝胶经自蔓延燃烧后,在 800 °C 煅烧 3 h 所得样品的能谱图.其表面元素组成见表 2.

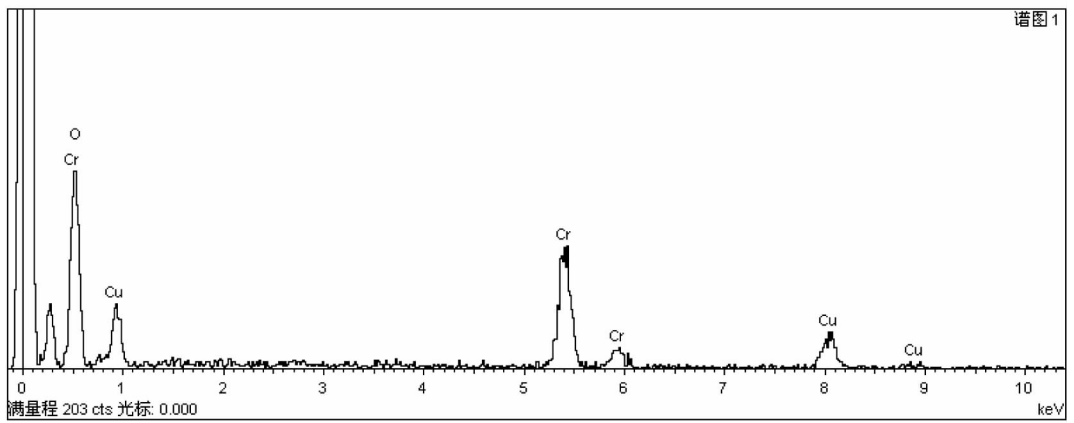


图6 铜铬黑颜料的能谱分析图

表2 能谱分析结果

元素	产品中原子百分比 / %	CuCr ₂ O ₄ 中原子百分比 / %
Cu	13.85	14.29
Cr	27.56	28.57
O	58.59	57.14

从图6可见,图谱中除了Cu, Cr和O元素峰外,没有其它元素峰,说明样品纯度很高.从表2可以看出,产物的各元素比例与CuCr₂O₄分子式中理论元素比例很接近,进一步说明了产品纯度高,合成的铜铬黑颜料产品为纯尖晶石型CuCr₂O₄.

4) 产物性能指标

表3为制备产物和市售铜铬黑颜料产品性能

表3 铜铬黑颜料产品性能指标

样品	颜色	密度/ (g/cm ³)	pH值	吸油量/ (g/100g)	105℃挥发 物 / %	水溶物 / %	平均粒径 / μm
制备产物	蓝相黑	5.4	7.2	19	≤ 0.01	≤ 0.001	0.75
市售产品	蓝相黑	5.1	7.1	21	≤ 0.10	≤ 0.50	1.50

样品	筛余物(10 μm 方孔筛) / %	耐温性/℃	耐光性	耐酸性	耐碱性	耐迁移性	耐候性
制备产物	≤ 0.001	1 050(平均), 1 250(最高)	8	5	5	5	5
市售产品	≤ 0.100	≥ 750	8	5	5	5	5

3 结论

1) 以硬脂酸为凝胶剂, Cu(NO₃)₂ · 3H₂O和Cr(NO₃)₃ · 9H₂O为原料,采用溶胶-凝胶法与高温自蔓延燃烧法相结合的方法,成功制备出了晶型规整、粒度较小且分布较均匀的纯尖晶石型铜铬黑颜料,其平均粒径为70~80 nm.

2) 较佳原料配比为Cu(NO₃)₂ · 3H₂O和Cr(NO₃)₃ · 9H₂O的摩尔比n(Cu):n(Cr)=1:2,硬脂酸与金属盐的摩尔比为1.25~1.50:1.00;煅烧

指标.

颜料的吸油量是表征颜料对树脂吸收量的指标,其值小则配料所需树脂少,物料成本低,且粘度低、加工成型性能好.尽管制备产物的平均粒径低于市售产品,细小颗粒比市售产品少(图5(b)),但其晶型规整、缺陷少,因此,吸收油量低.水溶物量低和挥发物量少则表明产物中成分都是难以挥发、难溶解的CuCr₂O₄晶体,纯度高,制备中原料转化比较完全;耐温性高则表明产物的晶格在较高温度下稳定,说明产物的晶型规整、完善.因此,从表3可明显看出制备的产物性能指标明显优于市售产品.

控制条件为温度800℃,保温时间3 h.

3) 与铜铬黑颜料其它制备方法比较,本研究的方法比以柠檬酸为胶凝剂的成本低;比高温固相法和醇-水共沉淀法的煅烧温度和能耗低;比十二烷基苯磺酸钠辅助尿素共沉淀制备的铜铬黑颜料颗粒晶型更规整;且不需要对煅烧后的样品进行后处理,工艺简单且不会破坏晶型.

参考文献:

[1] Faulkner E B, Schwartz R J. High Performance Pigments

- 2nd ed. [M]. Weinheim: Wiley - CVH, 2009.
- [2] 王伟文,郑晓丹,李平,等. 高能球磨高温固相法制备尖晶石型铜铬黑颜料 [J]. 化工进展,2013, 32(8): 1876 - 1880, 1892.
- [3] 胡志强,周红茹,康皎,等. 尖晶石型 CuCr_2O_4 纳米粉体的制备及应用 [J]. 陶瓷学报, 2010, 31(4): 512 - 516.
- [4] Liu D X, Zemlyanov D, Wu T P, et al. Deactivation mechanistic studies of Copper Chromite catalyst for selective hydrogenation of 2 - furfuraldehyde [J]. Journal of Catalysis, 2013, 299: 336 - 345.
- [5] Turek T, Trimm D L, Black D S, et al. Hydrogenolysis of dimethyl succinate on copperbased catalysts [J]. Applied Catalysis A: General, 1994, 116(1 - 2): 137 - 150.
- [6] Carotenuto G, Kumar A, Miller J, et al. Hydrogen production by ethanol decomposition and partial oxidation over copper/copper - chromite based catalysts prepared by combustion synthesis [J]. Catalysis Today, 2013, 203: 163 - 175.
- [7] George K, Sugunan S. Nickel substituted copper chromite spinels: preparation, characterization and catalytic activity in the oxidation reaction of ethylbenzene [J]. Catalysis Communications, 2008, 9(13): 2149 - 2153.
- [8] Prasad R, Singh P. Applications and preparation methods of copper chromite catalysts: a review [J]. Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, 2011, 6(2): 63 - 113.
- [9] Kawamoto A M, Pardini L C, Rezende L C. Synthesis of Copper Chromite catalyst [J]. Aerospace Science and Technology, 2004, 8(7): 591 - 598.
- [10] 叶明泉,刘竹波,韩爱军. 溶胶凝胶自蔓延燃烧法制备钴蓝颜料 [J]. 化工进展,2010,29(5): 927 - 931.
- [11] 李桂金,白志民,金玥,等. 自蔓延燃烧法合成 NiFe_2O_4 纳米粉体的机理研究 [J]. 无机材料学报, 2010,25(4): 396 - 400.
- [12] 葛禹锡,黄锋,倪红军,等. 自蔓延高温合成法制备粉体的研究进展 [J]. 热加工工艺,2012,41(12): 75 - 78.
- [13] 豆志河,张延安,牛丽萍,等. 自蔓延法合成铜铬合金 [J]. 东北大学学报,2009, 30(10): 1462 - 1465.
- [14] 姜林文,刘维良,武安华,等. 自蔓延燃烧法制备 ZrO_2 纳米粉体 [J]. 人工晶体学报,2011, 40(5): 1162 - 1166.
- [15] Bangale S V, Bamane S R. Preparation and electrical properties of nanostructured spinel ZnCr_2O_4 by combustion route [J]. Materials Electron, 2013, 24: 277 - 281.
- [16] 张俭,周艳,陈胜,等. 溶胶-凝胶自蔓延燃烧法制备 CaIn_2O_4 可见光催化剂研究 [J]. 高校化学工程学报, 2009, 23(1): 105 - 109.
- [17] 张莉莉,杨娟,张维光,等. 硬脂酸法制备超细 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 及其酸交换性质研究 [J]. 无机化学学报,2003, 19(11): 1217 - 1221.
- [18] Silverstein R M, Webster F X, Kiemle D J. 有机化合物的波谱解析 [M]. 上海:华东理工大学出版社, 2007.
- [19] 王伟文,郑晓丹,李平,等. 十二烷基苯磺酸钠辅助尿素共沉淀制备超细铜铬黑颜料 [J]. 化工学报, 2013, 64(5): 1847 - 1854.
- [20] 邢玉静,马拥军,朱林,等. 超细 CuCr_2O_4 的制备及表征 [J]. 火炸药学报, 2012, 35(4): 41 - 44.