

УДК 620.22

Синтез порошков CdO разложением термически нестабильных солей для материалов разрывных электроконтактов

В.В. Иванов, А.А. Шубин, Л.А. Иртыго*
*Сибирский федеральный университет,
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79¹*

Received 16.11.2009, received in revised form 03.12.2009, accepted 18.12.2009

Изучен процесс синтеза порошка оксида кадмия термическим разложением азотнокислого и уксуснокислого кадмия методами термогравиметрии и сканирующей калориметрии для композиционных материалов коммутирующих электроконтактов с высокодисперсной и однородной микроструктурой. Порошки охарактеризованы при помощи рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии. При одинаковых условиях разложения синтезируемые из указанных солей порошки CdO существенно отличаются по морфологии и дисперсности.

Ключевые слова: оксид кадмия, порошок, синтез, термическое разложение, микрокомпозит, электроконтакт.

Введение

Оксид кадмия, обладая рядом специфических свойств (высокие электропроводность и давление паров), уже в течение 70 лет является незаменимой гетерофазной добавкой в материалах разрывных электрических контактов низковольтной коммутационной аппаратуры на средние токи (известный материал СОК-15 состава 85Ag-15CdO) [1]. Тем не менее работы по совершенствованию этого композита, а также аналогичных материалов на медной основе продолжают как в направлении совершенствования их технологии, так и улучшения однородности, измельчения фазовых составляющих [2].

Композиционные материалы с микро- и наноструктурой, вследствие своих уникальных функциональных свойств, в последние десятилетия получают практическое использование и привлекают внимание исследователей [3-5]. Метод синтеза индивидуальных оксидов через процесс термического разложения соответствующих термически нестабильных солей – распространенный метод получения наноразмерных оксидных порошков, пленок, а также композиционных материалов типа металл-оксид с высокой дисперсностью включений оксида. Он представляет практический интерес и как метод введения таких включений в традиционные материалы электроконтактов на основе серебра и, в особенности, в бессеребряные композиты на медной основе.

* Corresponding author E-mail address: electrocontacts@mail.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

Литературные данные по термическому разложению солей-прекурсоров часто ограничены и противоречивы. Кроме того, известно, что характерные температуры протекания процессов разложения в том, что соединения зависят от условий приготовления соли, характера ее дореакционной обработки, газовой среды. В связи с этим изучение процессов разложения применяемых соединений в конкретных условиях предполагаемого процесса синтеза оксидов настоятельно необходимо для сознательного осуществления синтеза целевого композиционного материала.

Наиболее широко в качестве прекурсоров для синтеза оксидных фаз используются соответствующие нитраты, а также некоторые соли органических кислот, в частности ацетаты. Для получения CdO термическим разложением нитрат кадмия, наряду с ацетатом, также является наиболее приемлемым соединением как вследствие доступности и низкой стоимости, так и относительно низкой температуры термического разложения.

Экспериментальная часть

Экспериментальные исследования процессов синтеза CdO были проведены с использованием прибора синхронного термического анализа Netzsch STA 449C Jupiter путем снятия термогравиметрических (ТГ) кривых и кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в проточной инертной атмосфере несущего газа аргона (скорость потока 10-25 мл/мин) при скоростях нагрева образцов 5 и 10 К/мин в алундовых и платиновых тиглях.

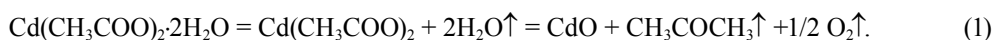
Использованы товарные реактивы ацетата кадмия дигидрата $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и нитрата кадмия тетрагидрата $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (оба реактива квалификации «хч»).

Образцы продуктов термического разложения охарактеризованы методом порошковой дифракции и сканирующей электронной микроскопии. Рентгенофазовый анализ проводился с использованием XPERT-PRO (Институт химии и химической технологии СО РАН) с излучением $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0,15406 \text{ \AA}$). Спектр записывался в диапазоне углов 2θ от 5° до 80° с шагом $0,001^\circ$. Микрофотографии регистрировались на электронном сканирующем микроскопе JEOL JSM-7001F.

Синтез CdO разложением ацетата кадмия

На рис. 1 представлены результаты изменений массы образца и тепловых эффектов в процессе нагревания $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Обе кривые свидетельствуют о том, что дегидратация соединения идет в два этапа с общей потерей массы около 13 % (при теоретическом значении порядка 13,5 %) в интервале температур 350-473К. В справочной литературе указывается температура дегидратации 403 К, а температура плавления безводного ацетата – 529 К, что практически совпадает с соответствующим острым пиком на ДСК-кривой (рис. 1). При дальнейшем повышении температуры идет разложение по сложному механизму, о чем говорит наличие нескольких эндо- и экзотермических пиков. Основной процесс разложения заканчивается по достижении температуры порядка 583 К. Масса образца полностью стабилизируется около 643 К, изменившись на 50,5 % при теоретическом значении 51,9 % относительно исходного гидрата.

Расчет изменения массы образца проведен в соответствии с уравнением, учитывающим образование оксида кадмия в качестве конечного продукта разложения:



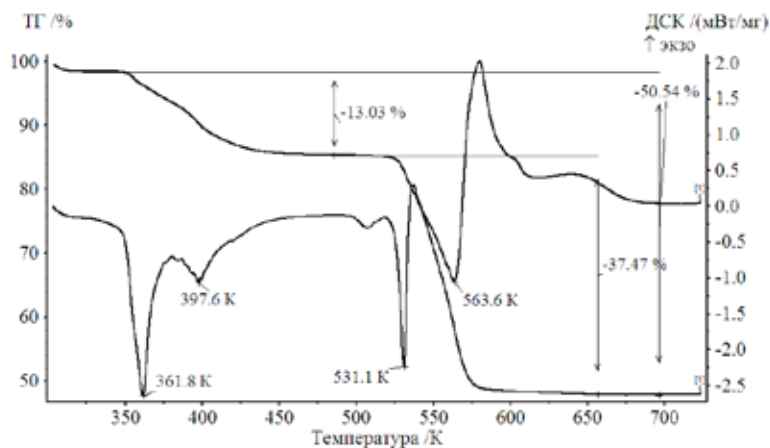


Рис. 1. ТГ и ДСК кривые термического разложения $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Тигель (Pt) с перфорированной крышкой, скорость нагрева 10 К/мин, проточный газ Ar, скорость потока защитного газа 15 мл/мин, скорость продувки 25 мл/мин, масса образца 9,14 мг

Состав газообразных продуктов может быть значительно сложнее, чем представлено в уравнении (ацетон и кислород), однако это обстоятельство не влияет на выход твердого продукта и поэтому не представляется существенным в данном контексте.

Таким образом, с большой степенью вероятности можно утверждать, что единственным твердым остатком после термического разложения ацетата кадмия в изученных условиях является оксид кадмия, причем температурный интервал, где в основном формируется эта фаза, лежит в области 533-588 К. Эти значения представляются важными с точки зрения оценки реакционной способности оксида в дальнейшем твердофазном синтезе. Кроме того, по этой же причине важным моментом в установленной последовательности стадий суммарного процесса в неизотермических условиях является наличие стадии плавления безводного соединения до его разложения.

Исследованию процесса термического разложения ацетата кадмия на воздухе и в гелии, с одновременным масспектрометрическим контролем газообразных продуктов, посвящен ряд публикаций, в частности [6]. Кривые ТГ и ДТА из этой работы представлены на рис. 2. Очевидно, что наши результаты близки к результатам работы [6], полученным на воздухе, особенно в отношении процессов дегидратации, температуры плавления и температурных пределов разложения безводной соли: дегидратация протекает в два этапа, что подтверждается соответствующими эндотермическими пиками, температура плавления порядка 526 К, основной интервал разложения около 523-583 К. Рентгенофазовым анализом однозначно подтверждено, что на воздухе разложение реализуется с образованием оксида кадмия в соответствии с суммарным уравнением (1).

Весьма существенно отличается процесс в атмосфере гелия как по форме кривых, так и по значениям характерных температур. Это представляется труднообъяснимым в отношении процесса дегидратации, для которого, казалось бы, нет оснований ожидать различия параметров дегидратации в газах, не содержащих паров воды. Эта ситуация не нашла убедительного объяснения в рассматриваемой работе [6].

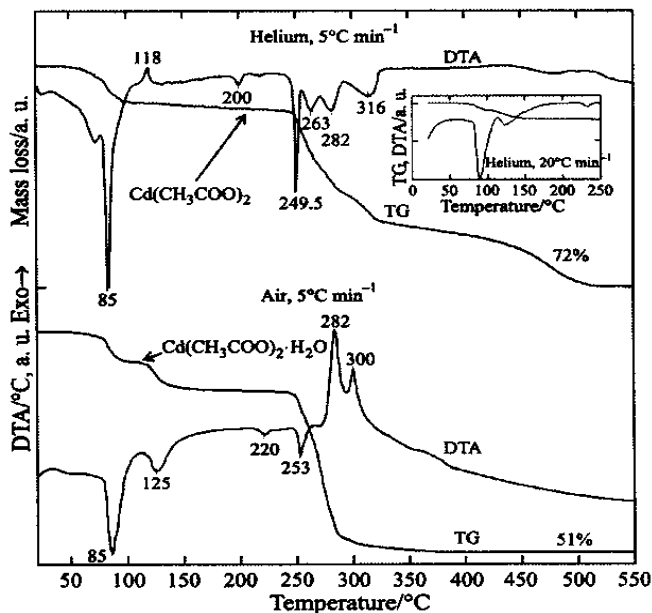
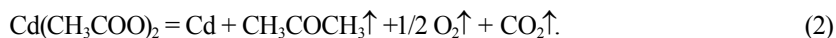


Рис. 2. Разложение $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в гелии и воздухе [6]. Скорость нагрева 5 К/мин (вставка – 20 К/мин)

Весьма важный факт установлен при анализе процесса разложения ацетата кадмия в инертном газе: частичное образование металлического кадмия предположительно по реакции



Активный кадмий, образовавшийся в одних стадиях процесса, частично окисляется далее кислородом реакции (2) до оксида, а другая часть испаряется при температурах выше плавления (321°C) и удаляется.

Предполагается также [6], что кроме металлического кадмия при разложении в атмосфере гелия частично образуется карбонат кадмия



являющийся промежуточным продуктом и разлагающийся при температурах 723-773 К (основанием для такого заключения является наличие небольшого масс-спектрометрического CO_2 -пика и соответствующих сигналов на кривых ТГ и ДТА). Указанные значения температуры (723-773 К) заметно превышают справочные данные по разложению CdCO_3 , которые колеблются от точного значения 630 К [16] до >673 К [9].

Образование металлической фазы при термическом разложении некоторых солей органических кислот в неокислительной атмосфере – известный факт и его возможное проявление следует учитывать при разработке технологических процессов. Так, например, разложение малоната кадмия $\text{CdC}_3\text{H}_2\text{O}_4$ как в инертной атмосфере, так и в воздухе приводит к частичному образованию металлического кадмия [7], что может представлять серьезное осложнение, например, при синтезе композита металл/оксид кадмия в инертной среде.

Обнаружение металлического кадмия в продуктах при разложении в атмосфере гелия может быть связано с кинетическими особенностями, а именно, со значительно более интенсив-

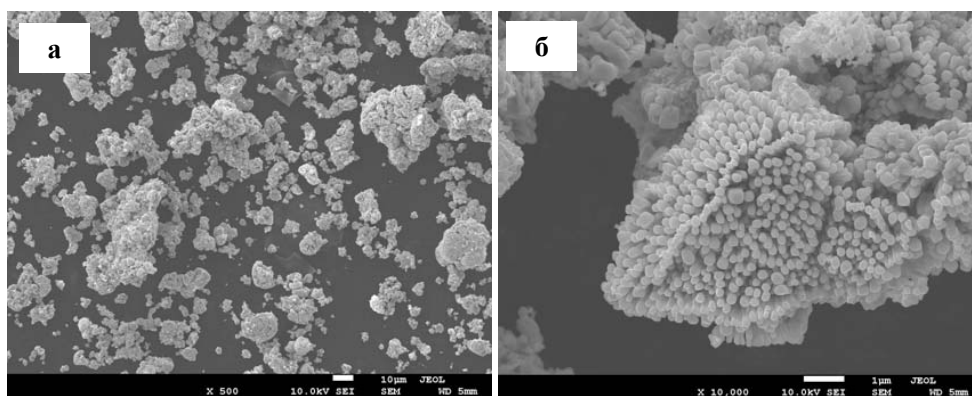


Рис. 3. Снимки CdO, синтезированного из ацетата кадмия: а – $\times 500$; б – $\times 10000$

ными процессами диффузии в этом легком газе, когда кислород (реакция (2)) быстро удаляется из реакционной зоны и не окисляет кадмий. Коэффициенты взаимной диффузии в газовых смесях Ar-CO_2 и He-CO_2 при температурах порядка 300 К составляют, соответственно, 0,14 и $0,6 \text{ см}^2/\text{с}$ [8].

Отдельный эксперимент по синтезу оксида кадмия из обеих изучаемых солей был проведен в печи сопротивления в открытом тигле, в атмосфере аргона при нагревании по следующему режиму: нагрев до 523 К, выдержка 0,5 ч, нагревание до 873 К, выдержка 1 ч, остывание с печью. Далее продукты разложения подверглись рентгенофазовому и электронно-микроскопическому анализу. Рентгенограммы показали, что образцы состоят из кристаллического оксида кадмия, другие фазы в регистрируемом количестве отсутствуют.

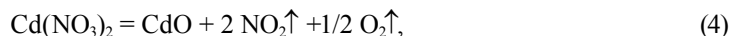
На рис. 3 представлены снимки порошка оксида кадмия, синтезированного разложением ацетата кадмия. Порошок при небольшом увеличении представляет собой частицы округлой нерегулярной формы в широком диапазоне дисперсности от единиц до нескольких десятков микрометров. Большее увеличение показывает, что эти достаточно крупные частицы представляют собой рыхлые агломераты из частиц и сростков размером порядка 100-300 нм и весьма развитой удельной поверхностью.

Синтез CdO из нитрата кадмия

Результаты термического анализа $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ представлены на рис.4. Известно [9], что кадмия нитрат тетрагидрат плавится в своей кристаллизационной воде при 332,6 К (59,5 °С), кипит при 405 К и при этом расплав остается прозрачным до тех пор, пока не выкипит 75 % воды. В результате длительного нагревания при 463 К переходит в безводную соль. Около 623 К соль плавится с одновременным разложением.

Наши результаты показывают количественное совпадение только по температуре плавления гидрата и, по-видимому, в отношении непрерывного испарения трех молекул воды из имеющихся четырех (удалению оставшейся воды соответствует изгиб на ТГ и минимум на ДСК-кривой при температуре около 498 К). Обезвоживание соли заметно начинается уже при 373 К и заканчивается лишь около 533 К. Экспериментальное изменение массы образца при этом составило -23,6 %, при теоретическом значении -23,36 %, что можно признать хорошим соответствием.

Температура плавления безводной соли оказалась, однако, заметно выше: около 683 К. Одновременно начинается эндотермический процесс разложения соли, заканчивающийся при температуре около 753 К. Изменение массы в этом процессе, вычисленное на единственный твердый продукт в соответствии с уравнением



дает величину 34,36 % (относительно массы исходного гидрата), что также хорошо совпадает с экспериментальным значением на рис.4: 34,68 %.

Выше температуры 1223 К термогравиметрическая кривая начинает слабо отклоняться вниз, т.е. проявляется процесс, вызывающий уменьшение массы образца. Это явление связано, очевидно, с сублимацией оксида кадмия, что согласуется с литературными данными [10]: уравнение температурной зависимости давления пара (гПа)

$$\lg p = 9,685 - \frac{12310,5}{T},$$

справедливое в интервале 594-1520 К, дает при 1223 К уже вполне заметную величину давления 0,416 гПа (около 0,3 мм рт.ст.).

Эксперимент по разложению нитрата кадмия, но до более низкой температуры, был повторен в платиновом тигле (рис. 5). Характерные значения температур на ДСК-кривой, а также величины изменения массы образца вполне удовлетворительно совпадают. Некоторое видимое различие в форме кривых на рис. 4 и рис. 5 может быть вызвано различием условий теплообмена в керамическом и металлическом тиглях. В частности, эндотермический пик второй стадии дегидратации значительно слабее первого и имеет сложное строение, что связано, по-видимому, с наложением процессов эндотермической дегидратации и экзотермической кристаллизации. Аналогичный характер этого пика регистрировали авторы работы [11], объясняя его подобным же образом.

Следовательно, и в этом случае термического разложения нитрата кадмия единственным твердым остатком в изученных условиях является оксид кадмия, причем температурный интервал формирования этой фазы лежит заметно выше, чем для ацетата кадмия: 683-753 К. Это означает: активность оксида кадмия в твердофазных взаимодействиях смещается в более высокие температуры, что может благоприятно сказаться на синтезе сложных оксидов. Нитрат, так же как и ацетат, предварительно плавится, что может быть важным с точки зрения достижения наилучшей однородности целевого композита и понижения температуры синтеза сложного оксида.

Термическому разложению нитрата кадмия посвящен ряд работ, выполненных тщательно и на современном оборудовании. Работы, выполненные в последние годы [11-14], публикуют количественно близкие результаты и могут рассматриваться, по-видимому, как наиболее точные. К этому же списку следует отнести и позднюю работу [15] по термическому разложению гексааммиачных комплексов нитрата кадмия $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ в аргоне, промежуточным продуктом которого после деаминарования остается безводный нитрат. В этой работе также отмечается, что замена атмосферы азота на воздух не сказывается на результатах. Во всех случаях полное разложение нитрата приводит к формированию оксида кадмия.

Результаты, полученные в этих работах и в наших экспериментах, совпадают качественно (включая выводы по виду суммарного уравнения (4) разложения безводной соли), но наблюда-

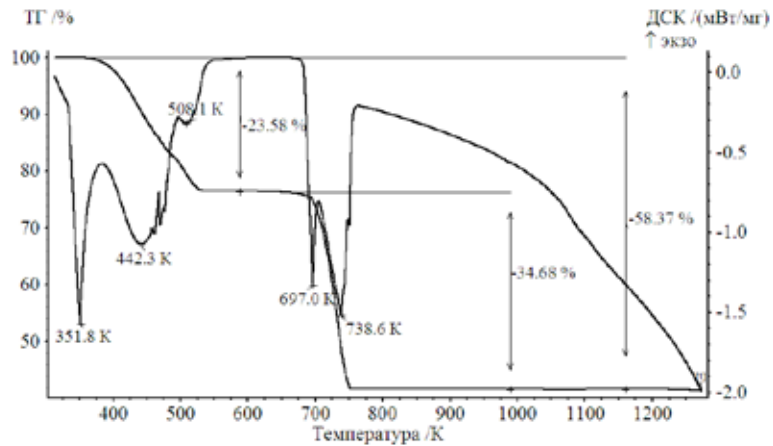


Рис. 4. ТГ и ДСК кривые термического разложения $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Тигель (Al_2O_3) с перфорированной крышкой, скорость нагрева – 10 К/мин, проточный газ – Ar , скорость потока защитного газа – 10 мл/мин, скорость продувки – 15 мл/мин, масса образца 73,16 мг

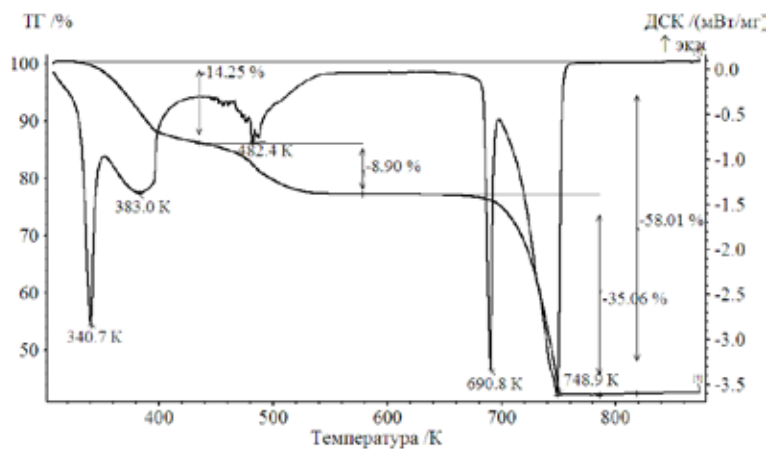


Рис. 5. ТГ и ДСК кривые термического разложения $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Тигель (Pt) с перфорированной крышкой, скорость нагрева 10 К/мин, проточный газ Ar , скорость потока защитного газа 15 мл/мин, скорость продувки 25 мл/мин, масса образца 11,79 мг

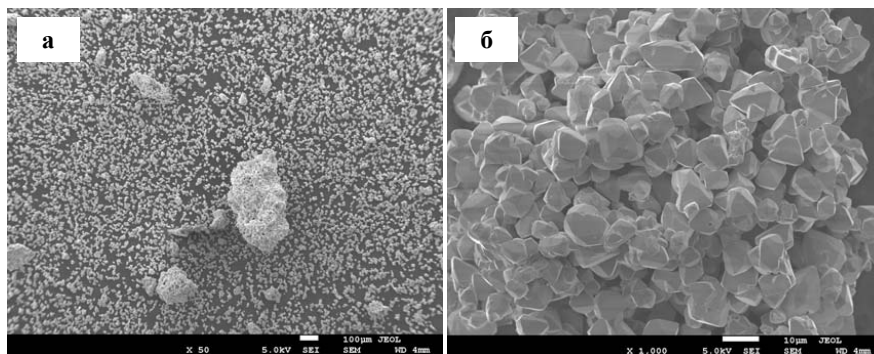


Рис. 6. Снимки CdO , синтезированного из нитрата кадмия; а – $\times 50$; б – $\times 1000$

ются некоторые количественные различия в характерных температурах на термоаналитических кривых: начало разложения безводной соли – 580-650 К (наше значение – ~670 К), конец разложения – 723-743 К (наше значение – ~753 К). Эти различия не носят принципиального характера и являются следствием разных условий экспериментов – скорости нагрева, материала тигля и пр.

Порошок оксида кадмия, полученный разложением нитрата по сравнению с ацетатом кадмия, имеет другую морфологию и дисперсность (рис.6). Это хорошо ограниченные кристаллические частицы, имеющие распределение в достаточно узком диапазоне размеров порядка 3-10 мкм. Последние могут образовывать слабосвязанные крупные агрегаты, которые легко разрушаются.

Наблюдаемая существенная разница проявляется в морфологии и размерах частиц порошков CdO, которые синтезированы из изученных солей. Она определяется различиями в механизме, температуре разложения безводного прекурсора, параметрах диффузии и теплопередачи в соответствующих системах. Так, приведенные данные термического анализа показывают, что температура разложения ацетата заметно ниже, по сравнению с нитратом. Диффузионные процессы при росте зародышей новой фазы в первом случае заторможены, образуются наноразмерные частицы, которые в процессе дальнейшего подъема температуры только спекаются, образуя относительно прочные агрегаты, но практически не растут в размерах.

Температура разложения нитрата достаточна для формирования ограниченных, более крупных частиц, спекание которых при температуре отжига (873 К) не происходит.

Заключение

Процесс термического разложения азотнокислого и уксуснокислого кадмия в инертной среде приводит к формированию кристаллического оксида кадмия. Характерные параметры процессов разложения на ТГ и ДСК-кривых в основном соответствуют литературным данным. При одинаковых условиях разложения синтезируемые из указанных солей порошки CdO существенно отличаются по морфологии и дисперсности: ацетат дает рыхлые агломераты из частиц и сrostков размером порядка 100-300 нм и весьма развитой удельной поверхностью, в то время как нитрат – хорошо ограниченные частицы, имеющие распределение в достаточно узком диапазоне размеров порядка 3-10 мкм. Использование ацетата в процессах синтеза композиционной шихты для электроконтактного материала предпочтительно.

Авторы благодарят С.Д.Кирика и Г.М.Зеер за проведение рентгенофазового и электронно-микроскопического анализа.

Список литературы

1. Hensel F.R. Electric contact material /US Pat. N 2,145,690, 1939.
2. Braunovic M., Konchits V.V., Myshkin N.K. Electrical contacts. Fundamentals, applications and technology. London New York: CRC Press, 2006. 639 p.
3. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: Физматлит, 2007. – 416 с.
4. Сергеев Г.Б. Нанохимия. – М.: Изд-во МГУ, 2007. – 336 с.
5. Рамбиди Н.Г., Березкин А.В. Физические и химические основы нанотехнологий. – М.: Физматлит, 2008. – 456 с.

6. Malecka B. Thermal Decomposition of $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Studied by a Coupled TG-DTA-MS Method //Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. Vol. 78 (2004), p. 535-544.
7. Małecką B., Łącz A., Małeckí A. TG/DTA/MS/IR study on decomposition of cadmium malonate hydrates in inert and oxidative atmosphere //J. Anal. Appl. Pyrolysis, 80 (2007), p. 126-133.
8. Варгафтик Н.В. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – М.: ГИФМЛ, 1963. – 708 с.
9. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. – М.: Химия, 1974. – 408 с.
10. Химическая энциклопедия / под ред. И.Л. Кнунянца. Т. 1-4. – М.: Советская энциклопедия, 1988-1995.
11. Wojciechowski, K.T., Małeckí, A. Mechanism of thermal decomposition of cadmium nitrate $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ //Thermochimica Acta, 1999, 331 (1), pp. 73-77.
12. Małeckí A., Gajerski R., Labus S. Prochowska-Klisch B., Wojciechowski K.T. Mechanism of thermal decomposition of d-metals nitrates hydrates //Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. Vol. 60 (2000), p. 17-23.
13. James C., Samuel J. The effect of gamma-irradiation on the thermal decomposition of anhydrous cadmium nitrate //Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. Vol. 258, No. 3 (2003), p. 663-668.
14. Vlase T., Vlase G., Chiriac A., Doca N. Decomposition of organic salts of some d and f metals non-isothermal kinetics and FT-IR studies //Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. Vol. 72 (2003), p. 839-845.
15. Mikuli E., Liszka M., Molenda M. Thermal decomposition of $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ //Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. Vol. 89 (2007), 2, p. 573-578.
16. Руководство по неорганическому синтезу / под ред. Г. Брауэра. Т. 1-6. – М.: Мир, 1985-1986.

The CdO Powders Synthesis by a Thermal Decomposition of Unstable Salts for Arcing Electro Contact Materials

**Victor V. Ivanov, Alexander A. Shubin
and Lilya A. Irtugo**
*Siberian Federal University,
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

The synthesis process of CdO powders was studied by thermal decomposition of nitrate and acetic cadmium. TGA, DSC, XRD and SEM were used for a investigation of these powders. Powders are intended for composite materials of switching electrocontacts with a fine-grained and homogeneous microstructure. The CdO powders were obtained under identical conditions have essentially differed on morphology and dispersion. This difference is defined be used salt. The cadmium acetate is more preferably for synthesis composite mixture for an electrocontacts material.

Keywords: cadmium oxide, powder, synthesis, thermal decomposition, micro composite, electro contact.
