

В.М. Горяев, В.В. Паневчик, А.В. Матвиевский,  
К.И. Головина

## ТЕРМОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ ЗАКИСИ СЕРЕБРА, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ

В настоящее время во многих областях науки и техники широко используются различные керамические элементы [1]. Важное место в технологии их получения занимает процесс металлизации керамики (серебрение, палладирование и т.д.). При серебрении керамики главной операцией является приготовление серебрясодержащей пасты, основной компонент которой — закись серебра. Кроме  $Ag_2O$ , в пасту входят органические составляющие — канифоль, скипидар, а также борнокислый свинец и  $Bi_2O_3$  [1]. При гомогенизации смеси указанных соединений в некоторых случаях наблюдается самовозгорание пасты. Одной из причин этого может быть повышенная реакционная способность некоторых партий  $Ag_2O$ . Как



известно [2], закись серебра имеет значительное давление кислорода при сравнительно низких температурах, т.е. принадлежит к числу легкодиссоциирующих окислов, обладающих малым сродством металла к кислороду. Скорость диссоциации сильно зависит от степени дисперсности и состояния поверхности частиц закиси серебра.

Измельчение препарата заметно ускоряет процесс распада, а аморфный препарат разлагается примерно в  $10^5$  раз быстрее, чем кристаллический [4].

Учитывая все это, в данной работе была предпринята попытка получения закиси серебра пониженной реакционной способности. В качестве критерия реакционной способности образцов закиси серебра, полученных различными методами, была выбрана температура диссоциации  $Ag_2O$ , определяемая термодграфически. Достаточные чувствительность и точность термодграфического метода позволяли определять температуры диссоциации различных образцов  $Ag_2O$  и сравнивать эти образцы по их способности к термическому разложению.

Образцы закиси серебра для исследований получали в условиях различной концентрации исходных растворов  $AgNO_3$  и  $NaOH$  (0,1--0,5 н) при комнатной температуре и в интерва-

Табл.1. Условия получения образцов закиси серебра пониженной реакционной способности

Синтез	Образец	Температура синтеза, °C
Г (из 2 н р-ра $AgNO_3$ и 5 н р-ра $NaOH$ )	Г1	30
	Г2	40
	Г3	50
	Г4	60
	Г5	70
	Г6	80
	Г7	90
	Г8	100

Примечания. 1 -- все образцы сушили при  $110^\circ C$  до постоянного веса; 2 -- образцы не выдерживали в маточном растворе.



Табл.2. Условия получения образцов закиси серебра

Синтез	Образец	Условия сушки образца	
		температура, °C	продолжи- тельность, ч
А (из 2 н р-ра AgNO <sub>3</sub> и 5 н р-ра NaOH при 25°C)	A1*	Не сушили	-
	A2*	"	-
	A3*	"	-
	A4	"	-
	A5	25	144
	A6	25	480
	A7	25	720
	A8	65	107
	A9	110	48
	A10	160	48
	A11	250	56
	A12	250	22
	A13	350	0,25
	A14	350	0,5
Б (из 1 н р-ров AgNO <sub>3</sub> и NaOH при 25°C)	B1	Не сушили	-
	B2	65	96
	B3	110	48
	B4	160	48
В (из 0,1 н р-ров AgNO <sub>3</sub> и NaOH при 25°C)	B1	Не сушили	-
	B2	65	96
	B3	110	48
	B4	160	48

\*1, 2, 3 -- образцы, выдержанные в маточном растворе (соответственно в течение 190, 380, 2600 ч). (Все остальные образцы не выдержаны в этом растворе).

ле температур 30--100°C. Применялась неодинаковая выдержка осадков в маточном растворе (380--2600 ч) и последующая сушка (25--350°C) в течение 0,25--720 ч. Условия синтеза и характеристики образцов приведены в табл. 1, 2.

Термограммы образцов Ag<sub>2</sub>O получали с помощью прибора, описанного в [5]. Скорость нагрева составляла 10 град/мин, величина навески 0,1--0,2 г.



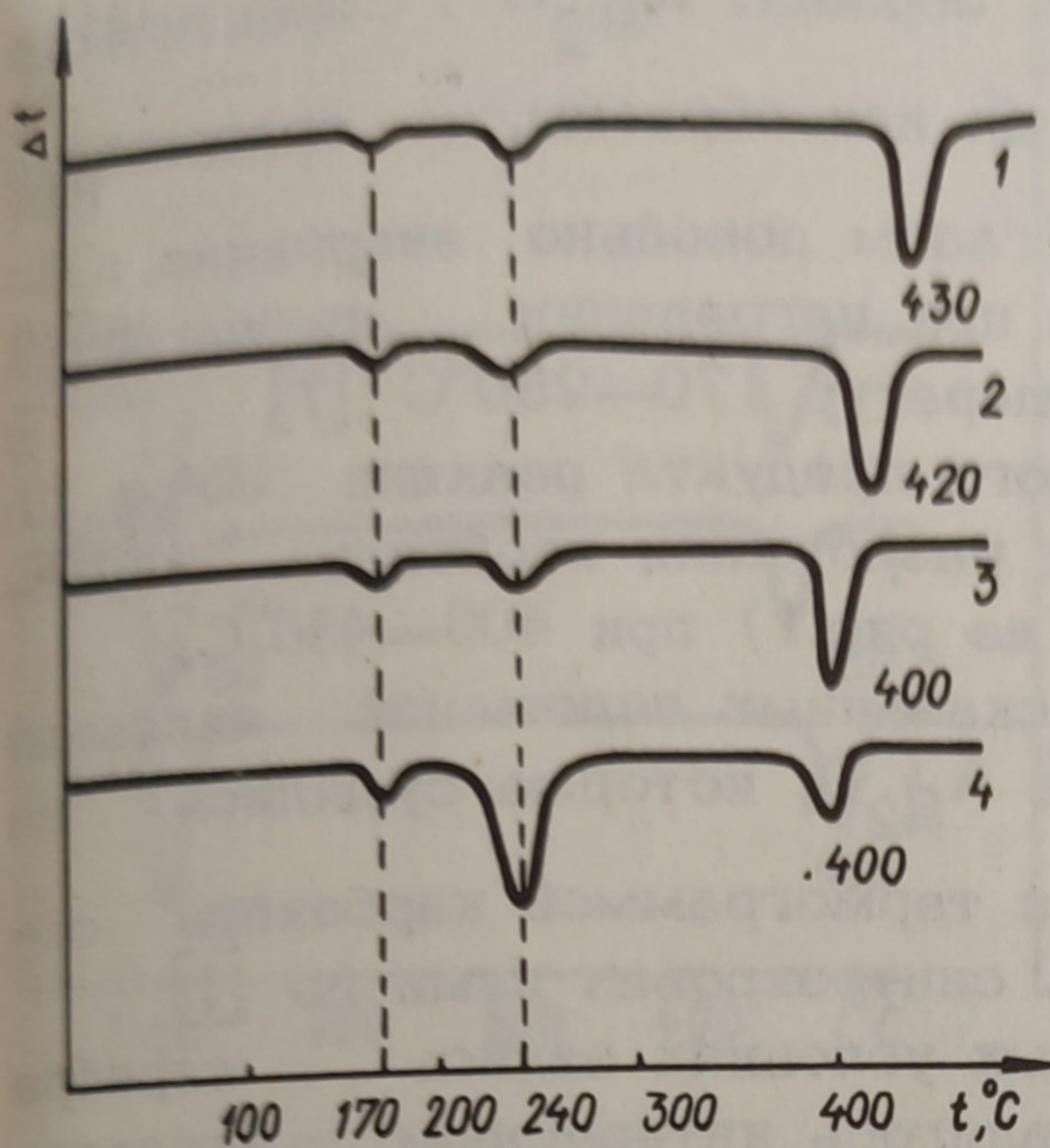


Рис. 1. Термограммы образцов закиси серебра, полученных различными способами:

1—А5; 2—А6; 3—А7; 4— $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  (номера образцов приведены согласно табл. 1).

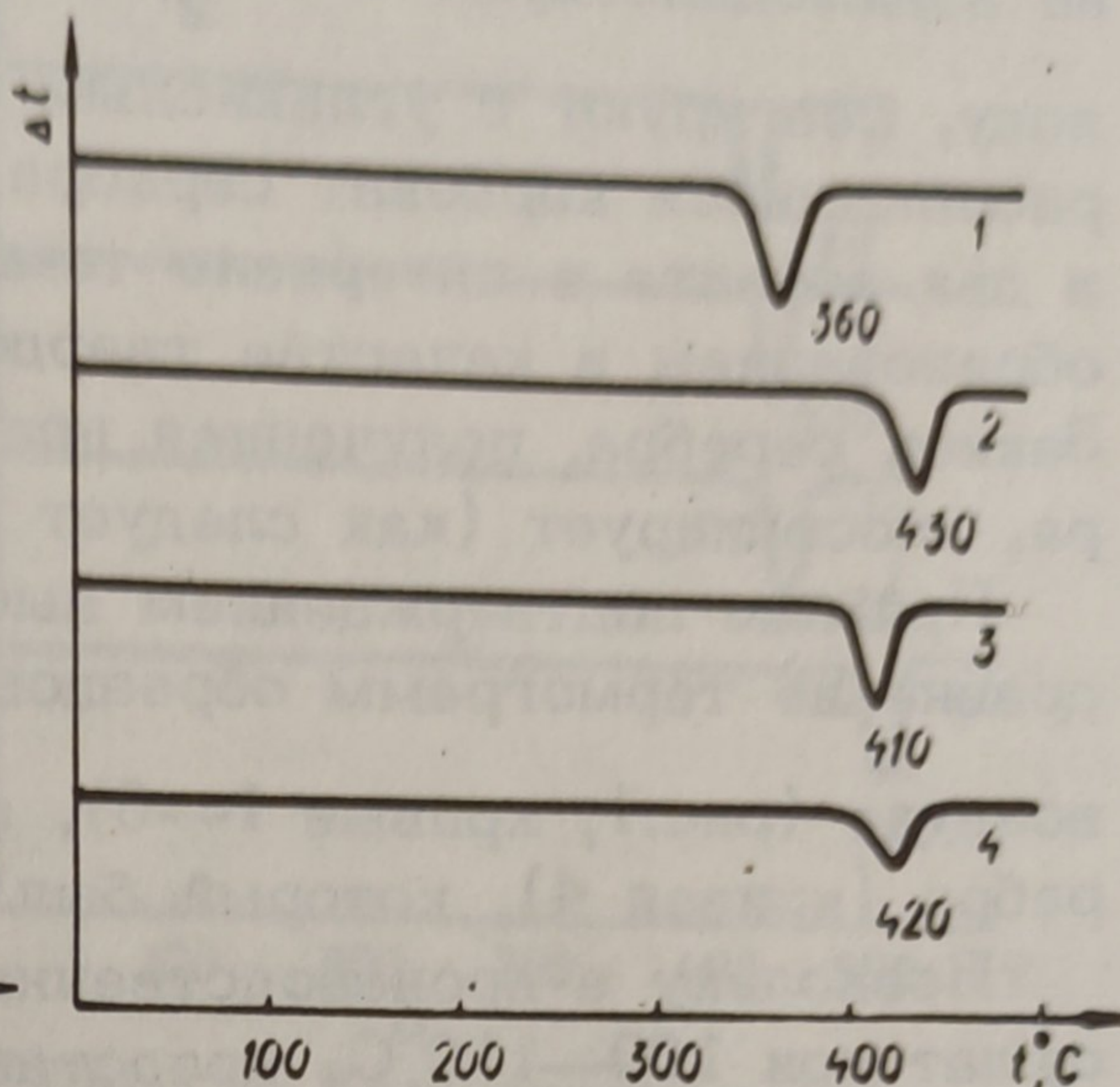


Рис. 2. Термограммы образцов закиси серебра, полученных различными способами:

1—заводской образец; 2—А8—А10; А14; 3—А11, А12; 4—А13.

На рис. 1 представлены термограммы образцов А5—А7. Эти образцы были получены из 2 н раствора  $\text{AgNO}_3$  и 5 н раствора  $\text{NaOH}$  и высушены на воздухе при комнатной температуре в течение 144 (А5), 480 (А6) и 720 ч (А7). Из рисунка видно, что термограммы этих образцов качественно идентичны — на всех термограммах присутствуют три эффекта, два из которых имеют минимум при 175 и 245°C для всех трех образцов, а третий — наблюдается при 400°C для образца А7, при 420°C — А6 и при 430°C — А5.

Эти результаты могут быть объяснены на основании литературных данных [6], в которых отражены результаты исследования системы  $\text{Ag}_2\text{O} - \text{CO}_2 - \text{Ag}_2\text{CO}_3$ . Закись серебра, полученная сливанием растворов  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{NaOH}$  и оставленная сушиться на воздухе при комнатной температуре, взаимодействует с углекислым газом воздуха. При этом образуется



$\text{Ag}_2\text{CO}_3$ . Характерно, что сухие образцы  $\text{Ag}_2\text{O}$  практически не взаимодействуют с  $\text{CO}_2$ , тогда как образцы, содержащие воду, реагируют с углекислым газом довольно энергично. Образовавшийся карбонат серебра при нагревании разлагается в два эффекта в интервале температур  $170\text{--}250^\circ\text{C}$  [7] с образованием в качестве твердого продукта реакции  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Закись серебра, полученная при разложении карбоната серебра, диссоциирует (как следует из рис.1) при  $400\text{--}430^\circ\text{C}$ .

Прямым подтверждением высказанных положений является сравнение термограмм образцов  $\text{Ag}_2\text{O}$ , которые сушились на воздухе (рис.1, кривые 1--3), с термограммой карбоната серебра (кривая 4), который был синтезирован нами по [1].

Поскольку в производственных условиях закись серебра сушат при  $100\text{--}110^\circ\text{C}$ , представлялось интересным исследовать влияние температуры и продолжительности сушки на реакцию способность закиси серебра. В этих исследованиях использовали образцы  $\text{Ag}_2\text{O}$ , полученные по синтезу А (см. табл. 1). Температуру сушки варьировали в интервале  $65\text{--}350^\circ\text{C}$ , продолжительность ее составляла  $0,25\text{--}107$  ч. Термограммы полученных образцов (А8--А14) приведены на рис.2. Для сравнения на этом же рисунке показана термограмма образца  $\text{Ag}_2\text{O}$ , полученного на заводе (кривая 1).

Анализ полученных данных показывает прежде всего, что несмотря на широкий температурный интервал и продолжительность сушки образцов закиси серебра, температуры диссоциации  $\text{Ag}_2\text{O}$  во всех случаях примерно одинаковы ( $410\text{--}430^\circ\text{C}$ ). Следует отметить, что образцы А13 и А14, которые сушились при  $350^\circ\text{C}$ , содержали значительные количества металлического серебра, так как при этой температуре  $\text{Ag}_2\text{O}$  уже начинает разлагаться. Степень разложения у образца А13 составляет 20%, а А14 - 45%.

Из рис.2 следует, что заводской образец  $\text{Ag}_2\text{O}$  разлагается при более низкой температуре, чем образцы, полученные в наших опытах. Это можно, по-видимому, объяснить более высокой степенью дисперсности заводского образца по сравнению с нашими препаратами.

На рис.3 представлены термограммы образцов  $\text{Ag}_2\text{O}$ , полученных по синтезу А, но выдержанных в маточном растворе



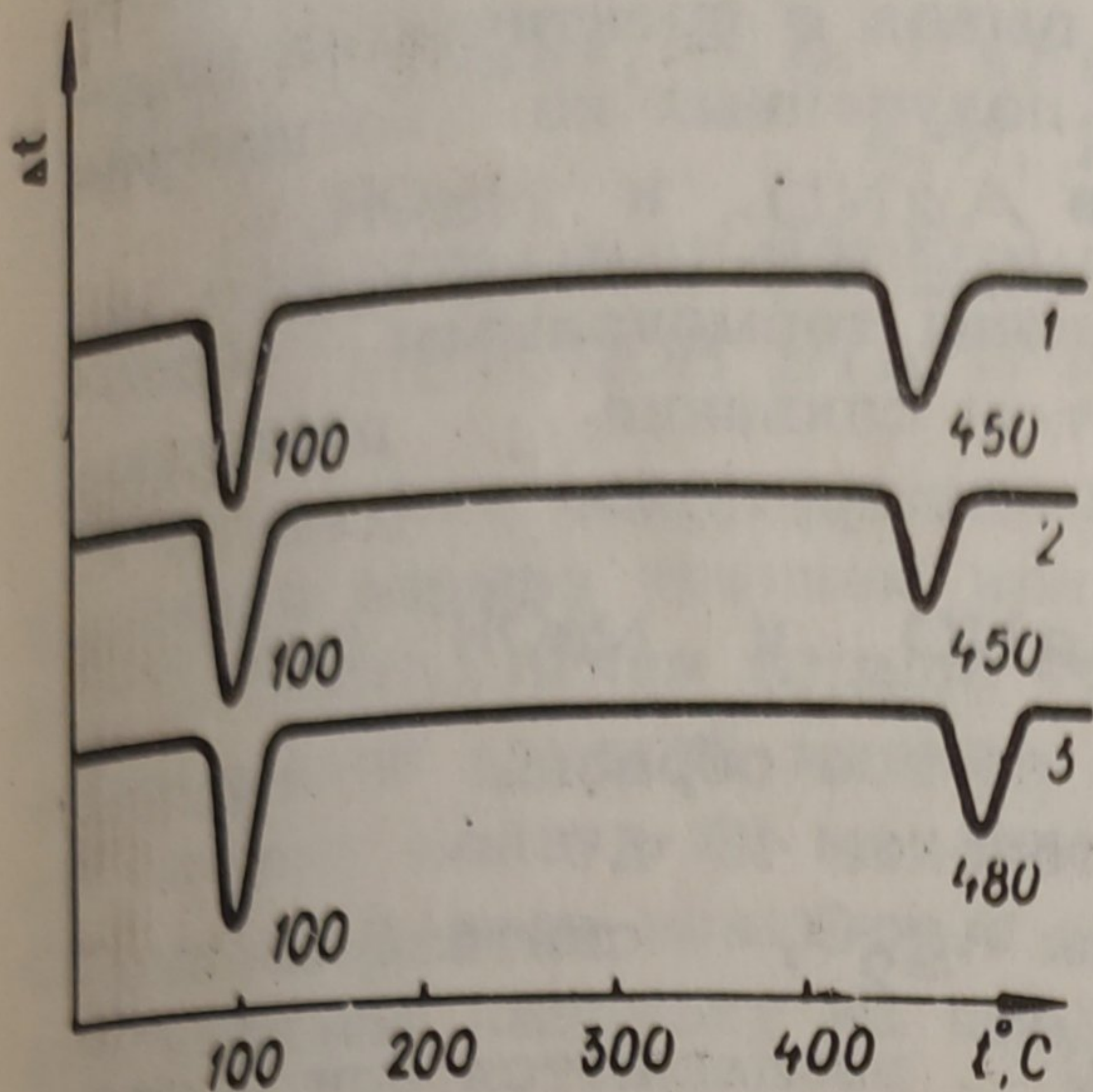


Рис. 3. Термограммы образцов закиси серебра, полученных различными способами:

1--А2; 2--А3; 3--А4.

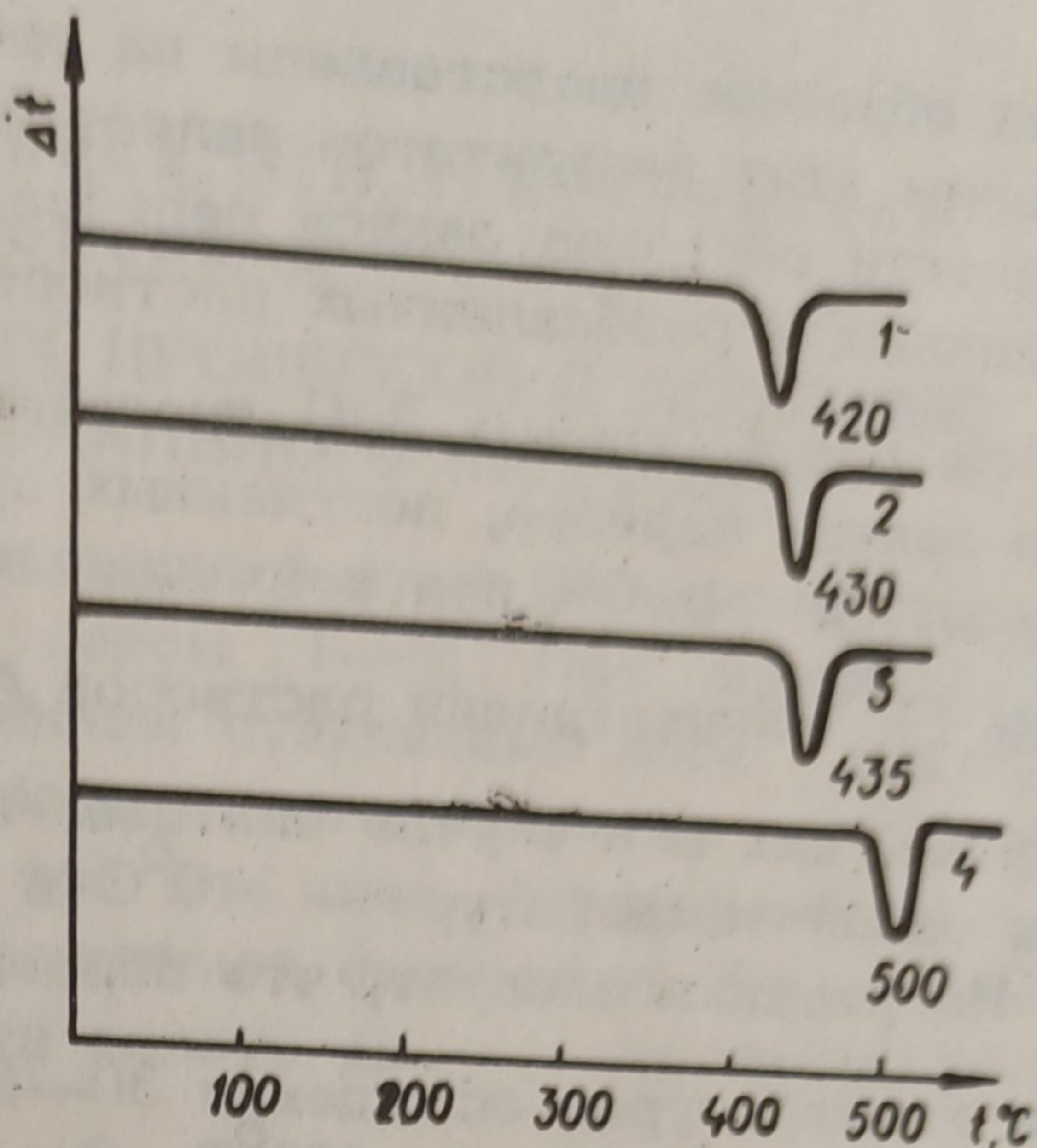


Рис. 4. Термограммы образцов закиси серебра, полученных различными способами:

1 -- Б2, В2, Б3, В3; 2--Б4, В4; 3--Г1-Г6; 4--Г7-Г8.

в течение различных промежутков времени. Эти образцы термографировались влажными. Как видно из рисунка, все кривые имеют по два эндотермических эффекта -- с минимумом при 100 и 450°С (для А2--А3) и 480°С (для А4). Первый эффект отвечает обезвоживанию образцов, второй -- является результатом диссоциации закиси серебра. Смещение температуры диссоциации образцов  $Ag_2O$ , выдержанных в маточном растворе в течение длительного времени (190--2600 ч), в область высоких температур можно, очевидно, истолковать упорядочением структуры этих образцов и уменьшением степени дисперсности.

Приведенные результаты отражают термографические исследования образцов  $Ag_2O$ , полученных из относительно концентрированных растворов  $AgNO_3$  и  $NaOH$  (синтез А). Для сравнения нами были синтезированы образцы  $Ag_2O$  из более разбавленных растворов -- 1,0 и 0,1 н растворов  $AgNO_3$  и  $NaOH$  (синтезы Б и В, табл.1). Образцы сушили при 65, 110 и 160°С в тех же промежутках времени, что и образцы, полученные по синтезу А. Результаты термографического исследования



этих образцов представлены на рис.4 (кривые 1, 2). Общим итогом этих результатов является вывод о практической идентичности образцов закиси серебра, полученных из концентрированных и разбавленных растворов  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{NaOH}$ .

На рис.4 (кривые 3,4) представлены термограммы образцов закиси серебра, полученных путем сливания растворов  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{NaOH}$  при повышенных температурах (синтез Г, табл.1). Концентрация растворов  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{NaOH}$  была такой же, как и в случае синтеза А, но все образцы сушили при одной температуре  $-110^\circ\text{C}$  в течение 48 ч.

Из рисунка следует, что образцы  $\text{Ag}_2\text{O}$ , синтезированные при температурах осаждения  $30-80^\circ\text{C}$ , разлагаются при одной и той же температуре  $435^\circ\text{C}$ . Эта температура совпадает с температурой диссоциации закиси серебра, полученной при комнатной температуре. Следовательно, в условиях проводимых синтезов повышение температуры осаждения до  $80^\circ\text{C}$  не вызывает существенных изменений свойств закиси серебра. Последующее увеличение температуры осаждения на  $10^\circ\text{C}$  довольно резко влияет на характер образующегося соединения. Образцы  $\text{Ag}_2\text{O}$ , полученные при  $90$  и  $100^\circ\text{C}$ , разлагаются, как это видно из рис.4, при температуре  $500^\circ\text{C}$ . Если сравнивать эту температуру с температурой диссоциации заводского образца ( $360^\circ$ ), то очевидно, что реакционная способность этих образцов должна различаться существенно. Таким образом, синтез закиси серебра при температурах осаждения  $90-100^\circ\text{C}$  позволяет получать образцы  $\text{Ag}_2\text{O}$  с пониженной реакционной способностью.

#### Л и т е р а т у р а

1. Глозман И.А. Пьезокерамика. М., 1972.
2. Keyes G.N., Hara N.A. -- J. Amer. Chem. Soc., 44, 479 (1922).
3. Benton A.F., Drake I.C. -- J. Amer. Chem. Soc., 56, 263, (1963).
4. Павлюченко М.М. -- ЖОХ, 21, 467 (1951).
5. Макагун В.Н. Общая и прикладная химия. Минск, 6, 88 (1974).
6. Allen J. A. Scaiff P.H. Austr. -- J. Chem., 19, 5, 715, (1966).
7. Nagy G., Vergette S., Connolly J. -- Canad J. Chem., 49, 24, 3986-3993 (1971).