

Ag/CuO 复合材料反应合成热力学分析

周晓龙^{1,2}, 曹建春³, 陈敬超¹, 于杰³, 杜焰¹, 杜晔平¹, 张昆华², 冯晶¹

(1. 昆明理工大学 稀贵及有色金属先进材料教育部重点实验室 云南省新材料制备与加工重点实验室, 云南 昆明 650093)

(2. 昆明贵金属研究所, 云南 昆明 650221)

(3. 昆明理工大学, 云南 昆明 650093)

摘要:通过对 Ag/CuO 复合材料在反应合成制备中各元素、亚金属氧化物与 1 mol 氧气反应生成金属氧化物的标准自由焓的热力学计算, 绘制了标准自由焓与温度关系图; 考虑到氧压力对反应进行有重要影响, 在标准自由焓与温度关系图中绘制了氧压力随温度变化的直线。结果表明: Ag 与 O₂, Cu₂O 与 O₂ 的反应是一种可逆反应, 其发生可逆转变的温度分别为 586.818, 667.663 K; 氧的压力对金属氧化物的分解有重要影响: 压力越低, 金属氧化物越易分解; 并通过热力学分析结果, 最终确定了 Ag/CuO 复合材料反应合成烧结工艺。

关键词: Ag/CuO; 复合材料; 反应合成; 标准自由焓

中图分类号: TG146.3; O642

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)12-2111-05

原位反应制备技术由于能够较好地解决增强第二相与基体界面的相容性问题, 能够形成增强相与基体界面结合牢固的复合材料, 成为颗粒增强金属基复合材料制备的关键技术之一^[1~3]。特别是固相反应合成制备技术可以通过原料的合金设计, 反应温度、气氛、反应速率的调控技术, 实现对复合材料组织及性能的调控。

银-金属氧化物 (Ag/MeO) 复合材料作为一种重要的电接触材料, 其原位反应合成法制备技术主要有内氧化法^[4~6]与反应合成法^[7~9]。内氧化法是通过先对银-金属合金粉末进行氧化处理, 形成银-金属氧化物复合粉末, 再进行压制成形、烧结等工序来制备银-金属氧化物复合材料; 反应合成制备技术是将银-金属合金粉末与银的氧化剂粉末进行均匀混合后, 压制成形, 再在真空条件下或气氛保护条件下进行反应与烧结来制备银-金属氧化物复合材料。内氧化技术需要很大的外部压力, 以保证反应能够完全进行的氧分压; 而反应合成技术由于氧化剂分解的可控制, 压密坯体的密闭性, 即保证了金属离子在从银金属合金中析出时有足够的氧离子与之反应, 又为反应完全进行提供了足够的氧分压。

本实验主要通过 1 mol 氧气反应生成金属氧化物的标准自由焓与温度关系图的热力学计算与分析,

及氧气压力与金属氧化物分解温度的研究, 确定反应合成 Ag/CuO 复合材料的烧结工艺参数。

1 实验

所用原料为 Ag、Ag-Cu 合金粉, 粒度为 35~45 μm; 氧化剂粉末, 粒度为 25~35 μm。原料配比 Ag:Ag-Cu 合金粉:氧化剂的质量比为 1:2:2。

将原料粉经过充分混合, 装入 Φ60 mm 的塑胶模具密封后, 在型号为 LDJ-420/1600-250YS 冷等静压机中, 采用压制压力为 200 MPa, 保压时间为 6 min 的工艺压制成形。

将压制成形的锭坯装入型号为 YSL-65-1350 的真空反应合成烧结炉, 采用如下烧结工艺进行反应烧结 (惰性气体气氛保护):

室温→373 K, 保温 60 min→533 K, 保温 240 min→623 K, 保温 240 min→873K, 保温 20 min→随炉降至室温。

对反应合成的 Ag/CuO 复合材料采用 XRD(型号: D8 ADVANCE)来分析 Ag/CuO 复合材料的物相组成。

2 热力学计算及分析

从热力学角度来讲, 氧化物生成反应的标准自由焓与温度的关系图 (氧势图) 不仅可确定氧化物自身

收到初稿日期: 2008-11-20; 收到修改稿日期: 2009-07-13

基金项目: “973” 计划前期研究专项 (2008CB617609); 国家自然科学基金 (10462002, 50361003); 云南省自然科学基金重点项目 (2006E003Z, 2004E0004Z); 云南省自然科学基金 (2008E028M)

作者简介: 周晓龙, 男, 1969 年生, 博士, 副教授, 昆明理工大学稀贵及有色金属先进材料教育部重点实验室, 云南 昆明 650093, 电话: 0871-5334185, E-mail: kmzxl@163.com

和彼此之间的稳定性及差异，而且可确定氧化物还原反应的标准自由焓变化^[9]；因此，由氧势图就可以比较不同元素氧化物生成需要的氧含量，即氧分压的大小，以及所生成氧化物的稳定性。

所谓氧化物生成反应的氧势图指的就是纯金属元素 M 被 1 mol 的氧气 (10^5 Pa) 氧化形成纯氧化物的 ΔG_T^0 和 T 的关系图，则对于反应式 $2M_{(s)}+O_2=2MO$ 的标准自由焓 ΔG_T^0 和温度 T 的关系可用下列二项式表示：

$$\Delta G_T^0 = A + BT \quad (1)$$

式中， A 、 B 为与温度无关的常数，所以， ΔG_T^0 - T 图（氧势图）是直线^[9]。

Ag-CuO 复合材料中，银、铜、氧化亚铜与 1 mol 氧气反应生成氧化物的反应式如下：



且在反应合成制备 Ag-CuO 复合材料中，易分解的 Ag_2O 对反应合成起着关键作用，故需要考虑 Ag_2O 的分解氧势图：



由《实用无机热力学数据手册》^[9] 中的计算公式及相关物质的基本热力学数据（见表 1）就可求得各氧化物的 ΔG_T^0 。具体求解过程如下：根据 Gibbs Helmholtz 方程：

$$d\left(\frac{\Delta G_T^0}{T}\right) = -\frac{\Delta H_T^0}{T^2} dT \quad (7)$$

为解出方程 (7)，必须用 Kirchoff 定律先求出反应热效应 ΔH_T^0 与温度的关系：

$$d\Delta H_T^0 = \Delta C_p dT \quad (8)$$

式 (8) 中的 ΔC_p 为反应前后的热容差，物质分子恒压热容 C_p 随温度变化的规律可以近似地用下式来表示：

$$C_p = A_1 + A_2 10^{-3} T + A_3 10^5 T^{-2} + A_4 10^{-6} T^2 + A_5 10^8 T^{-3} \quad (9)$$

则 ΔC_p 即可写成：

$$\Delta C_p = \Delta A_1 + \Delta A_2 10^{-3} T + \Delta A_3 10^5 T^{-2} + \Delta A_4 10^{-6} T^2 + \Delta A_5 10^8 T^{-3} \quad (10)$$

将式 (10) 代入式 (8) 积分后得到：

$$\Delta H_T^0 = \Delta A_1 + \frac{1}{2} \Delta A_2 10^{-3} T^2 - \Delta A_3 10^5 T^{-1} + \frac{1}{3} \Delta A_4 10^{-6} T^3 - \frac{1}{2} \Delta A_5 10^8 T^{-2} + A_6 \quad (11)$$

将式 (11) 代入式 (7)，积分后得到：

$$\frac{\Delta G_T^0}{T} = -\int \frac{\Delta H_T^0}{T^2} dT$$

$$\Delta G_T^0 = -\Delta A_1 T \ln T - \frac{1}{2} \Delta A_2 10^{-3} T^2 - \frac{1}{2} \Delta A_3 10^5 T^{-1} - \frac{1}{6} \Delta A_4 10^{-6} T^3 - \frac{1}{6} \Delta A_5 10^8 T^{-2} + A'_6 T + A_6 \quad (12)$$

式 (12) 中的 A_6 或 A'_6 为 Gibbs 方程的积分常数。已知反应在 25 °C 的热效应 ΔH_{298}^0 ，即可移项式 (12)，且令 $T=298$ K 时得到积分常数 A_6 ：

$$A_6 = \Delta H_{298}^0 - \Delta A_1 T - \frac{1}{2} \Delta A_2 10^{-3} T^2 + \Delta A_3 10^5 T^{-1} - \frac{1}{3} \Delta A_4 10^{-6} T^3 + \frac{1}{2} \Delta A_5 10^8 T^{-2} \quad (13)$$

在已知 ΔG_{298}^0 的情况下，将 $T=298$ K 代入式 (12)，可得到积分常数 A'_6 ：

$$A'_6 = \frac{\Delta G_{298}^0}{T} + \Delta A_1 \ln T + \frac{1}{2} \Delta A_2 10^{-3} T + \frac{1}{2} \Delta A_3 10^5 T^{-2} + \frac{1}{6} \Delta A_4 10^{-6} T^2 + \frac{1}{6} \Delta A_5 10^8 T^{-3} - A_6 T^{-1} \quad (14)$$

查得 Ag、Cu、O₂、Ag₂O、Cu₂O、CuO 的 $\Delta A_4 = \Delta A_5 = 0$ ，则由表 1 求得反应式 (2) 至式 (6) 的标准自由焓 ΔG_T^0 与温度 T 的关系式，见表 2。

表 1 相关热力学数据表

Table 1 Table of thermodynamic datum

Substantial	$A_1/J \cdot (K \cdot mol)^{-1}$	$A_2/J \cdot (K \cdot mol)^{-1}$	$A_3/J \cdot (K \cdot mol)^{-1}$	$\Delta H_{298}^0 / J \cdot (K \cdot mol)^{-1}$	$S_{298}^0 / J \cdot (K \cdot mol)^{-1}$	T/K
Ag ₂ O	59.329	40.794	-4.184	-30543.000	121.754	298~500
Ag(s)	23.820	5.117	0.000	0.000	42.677	298~600
Ag(s)	19.732	9.598	5.330	0.000	42.677	600~1234
O ₂	29.957	4.184	-1.674	0.000	205.016	298~3000
CuO	43.806	16.736	-5.858	-155 854.000	42.593	298~1359
Cu ₂ O	56.568	29.288	0.000	-170 289.000	92.927	298~1509
Cu	24.853	3.787	-1.389	0.000	33.108	298~1357

表 2 各化学反应式标准自由焓 ΔG_T^0 与温度 T 的关系式

Table 2 Relations between Gibbs' function and temperature of reactive equations

Equation	Relation between ΔG_T^0 and T
(2)	$\Delta G_T^0 = 6.579T \ln T - 28.468 \times 10^{-3} T^2 + 3.347 \times 10^5 T^{-1} + 108.892T - 63\ 899.838$
(3)	$\Delta G_T^0 = 16.233T \ln T - 19.622 \times 10^{-3} T^2 - 3.615 \times 10^5 T^{-1} + 50.504T - 335\ 056.904$
(4)	$\Delta G_T^0 = -7.949T \ln T - 10.857 \times 10^{-3} T^2 + 3.632 \times 10^5 T^{-1} + 249.842T - 317\ 478.531$
(5)	$\Delta G_T^0 = -32.131T \ln T - 2.092 \times 10^{-3} T^2 + 10.879 \times 10^5 T^{-1} + 449.179T - 299\ 900.158$
(6)	$\Delta G_T^0 = -6.579T \ln T + 28.468 \times 10^{-3} T^2 - 3.347 \times 10^5 T^{-1} - 108.892T + 63\ 899.839$

考虑到氧化物生成反应的氧势图的定义及式(1), 则表 2 中化学反应式(2)至式(6)的标准自由焓 ΔG_T^0 与温度 T 的关系可分别简化为:

$$\Delta G_T^0 = 108.892T - 63\ 899.838 \quad (15)$$

$$\Delta G_T^0 = 50.504T - 335\ 056.904 \quad (16)$$

$$\Delta G_T^0 = 249.842T - 317\ 478.531 \quad (17)$$

$$\Delta G_T^0 = 449.179T - 299\ 900.158 \quad (18)$$

$$\Delta G_T^0 = -108.892T + 63\ 899.839 \quad (19)$$

另外, Ag/CuO 复合材料的反应合成制备采用真空条件, 则氧的压力与烧结炉真空压力有关, 需要考虑反应生成的金属氧化物的分解压力, 因此, 在氧势图中要绘出 P_{O_2} 的标尺, 才能对反应合成 Ag/CuO 复合材料的反应合成工艺制定进行指导。

根据理想气体^[10] (假设氧气为理想气体) 化学位公式:

$$\bar{G} = G^0 + RT \ln P \quad (20)$$

式(20)中, P 为理想气体压力。

当 $P=10^5$ Pa 时, 理想气体的偏摩尔自由焓就是该理想气体的摩尔自由焓, 这样, 当氧气从 10^5 Pa 膨胀至终态 P_{O_2} 时, 氧在终态的偏摩尔自由焓 \bar{G}_2 为:

$$\bar{G}_2 = G^0 + RT \ln P_{O_2} \quad (21)$$

在始态时 $\bar{G}_1 = G^0$, 则 1 mol 氧气在 $T(K)$ 时从 10^5 Pa 膨胀至 P_{O_2} , 体系的标准自由焓 ΔG_T^0 为:

$$\Delta G_T^0 = \bar{G}_2 - \bar{G}_1 = RT \ln P_{O_2} \quad (22)$$

由式(15)至式(19), 及式(22)求得各反应式及 P_{O_2} 的标准自由焓见表 3, 所绘制的含有 P_{O_2} 标尺氧势图如图 1 所示。

由表 3 看出, Ag 与 O_2 的反应是一种可逆反应, 其发生可逆转变的温度可依据式(15)或(19), 并令 $\Delta G_T^0 = 0$, 则求得可逆转变温度 $T_{\text{reversible}} = 586.818$ K, 即在温度高于 586.818 K 时, Ag_2O 就会分解释放出氧气。由此, 在确定反应工艺时, 要在 586.818 K 左右

表 3 不同温度下各反应式及 P_{O_2} 的标准自由焓Table 3 Gibbs' function values of reactive equation and P_{O_2} at different temperature

T/K	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	$P_{O_2} = 10^4$ Pa	$P_{O_2} = 10^2$ Pa	$P_{O_2} = 10^{-2}$ Pa
	$\Delta G_T^0 / J \cdot mol^{-1}$	$\Delta G_T^0 / J \cdot mol^{-1}$	$\Delta G_T^0 / J \cdot mol^{-1}$	$\Delta G_T^0 / J \cdot mol^{-1}$	$\Delta G_T^0 / J \cdot mol^{-1}$	$\Delta G_T^0 / J \cdot mol^{-1}$	$\Delta G_T^0 / J \cdot mol^{-1}$	$\Delta G_T^0 / J \cdot mol^{-1}$
0	-63 899.838	-335 056.904	-317 478.531	-299 900.158	-	0.000	0.000	0.000
100	-53 010.638	-330 006.504	-292 494.331	-254 982.258	-	-1 914.369	-5 743.108	-13 400.585
200	-42 121.438	-324 956.104	-267 510.131	-210 064.358	-	-3 828.738	-11 486.215	-26 801.169
300	-31 232.238	-319 905.704	-242 525.931	-165 146.458	-	-5 743.108	-17 229.323	-40 201.754
400	-20 343.038	-314 855.304	-217 541.731	-120 228.558	-	-7 657.477	-22 972.431	-53 602.339
500	-9 453.838	-309 804.904	-192 557.531	-75 310.658	9 453.839	-9 571.846	-28 715.539	-67 002.924
600	1 435.362	-304 754.504	-167 573.331	-30 392.758	-1 435.361	-11 486.215	-34 458.646	-80 403.508
700	-	-299 704.104	-142 589.131	14 525.142	-12 324.561	-13 400.585	-40 201.754	-93 804.093
800	-	-294 653.704	-117 604.931	-	-23 213.761	-15 314.954	-45 944.862	-107 204.678
900	-	-289 603.304	-92 620.731	-	-34 102.961	-17 229.323	-51 687.970	-120 605.263
1000	-	-284 552.904	-67 636.531	-	-44 992.161	-19 143.692	-57 431.077	-134 005.847
1100	-	-279 502.504	-42 652.331	-	-55 881.361	-21 058.062	-63 174.185	-147 406.432
1200	-	-274 452.104	-17 668.131	-	-66 770.561	-22 972.431	-68 917.293	-160 807.017
1300	-	-269 401.704	7 316.069	-	-77 659.761	-24 886.800	-74 660.401	-174 207.601

长时间保温, 以便 Ag_2O 能够缓慢分解, 分解的氧能够与铜发生充分反应; 再由 Cu 与 O_2 反应生成 Cu_2O 与 CuO 的标准自由焓看到, 温度越高, 其标准自由焓反而越高, 且 Cu_2O 与 O_2 的反应也是一种可逆反应, 其可逆转变温度可依据式(18)求得 $T_{\text{reversible}} = 667.663 \text{ K}$, 即 CuO 会在 667.663 K 分解为 Cu_2O 与 O_2 , 因此, 反应合成制备 Ag/CuO 复合材料时温度不宜过高; 总而言之, 由于反应合成制备技术中, 需要将 Ag/CuO 复合材料进行烧结, 且最终产物只有 Ag 与 CuO , 那么, 就需要在 667.663 K 以下长时间保温, 以确保 Cu_2O 完全转变为 CuO ; 并为了能够将 Ag/CuO 复合材料烧结起来, 需快速升温至烧结温度 822 K (烧结温度约为基体材料熔点的 $2/3$ ^[11], Ag 的熔点 1233 K), 并短时停留 (不超过 30 min); 故, 本实验所采取的反应合成工艺为: 室温 \rightarrow 373 K , 保温 60 min \rightarrow 533 K , 保温 240 min \rightarrow 623 K 保温 240 min \rightarrow 873 K , 保温 20 min \rightarrow 随炉降至室温。

当氧气的压力为 10^{-2} Pa 时, CuO 在 A、B 两点处发生分解 (图 1)。分别分解为 Cu_2O 与 O_2 、 Cu 与 O_2 。而 A、B 两点处的温度分别约为 $510, 820 \text{ K}$, 特别是 510 K , 在前面所制定烧结工艺中的反应合成阶段, 对反应合成制备 Ag/CuO 不利, 需要有一定的压力防止反应体系中氧气从样品中溢出, 以保证反应合成 Ag/CuO 复合材料过程中需要的氧分压, 故在反应合成制备过程中需要在惰性气体气氛保护下进行。

3 反应合成 Ag/CuO 复合材料物相分析

采用热力学分析的反应合成工艺制备了 Ag/CuO 复合材料, 并采用 XRD 对制备的复合材料进行物相分析, 结果如图 2 所示。由图 2 可知, 反应合成后, 材料中只有 Ag 和 CuO 两种物相, 说明通过热力学计算与分析所得的反应合成制备工艺是可行的。

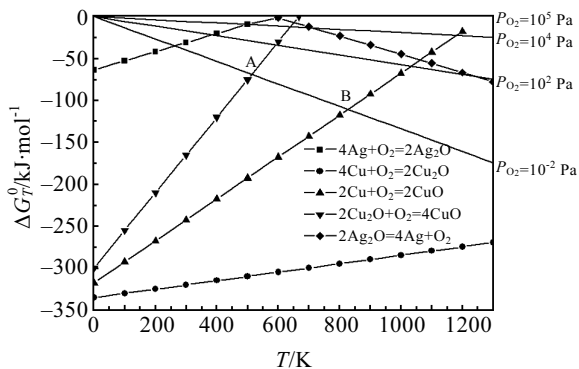


图 1 含有氧气压力标尺的标准自由焓与温度的关系图

Fig.1 Relation diagram of Gibbs' function and temperatures including oxygen pressure

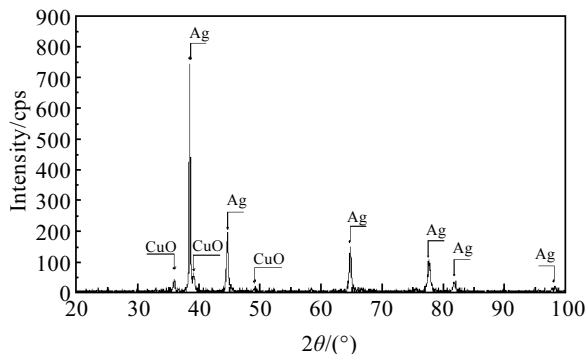


图 2 反应合成 Ag/CuO 复合材料的 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of reactive synthesized Ag/CuO composites

4 结 论

- 1) 根据所获得的与 1 mol 氧气反应生成金属氧化物的标准自由焓与温度关系图, 可以设计出反应合成烧结工艺。
- 2) 采用所设计的工艺可以制备出 Ag/CuO 复合材料。
- 3) Ag 与 O_2 , Cu_2O 与 O_2 反应生成 Ag_2O , CuO 的反应是一种可逆反应, 其发生可逆转变的温度分别为 $586.818, 667.663 \text{ K}$ 。

参考文献 References

[1] Ni D R, Geng L, Zhang J et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 478: 291

[2] Roy D, Ghosh S, Basumallick A et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2007, 436: 107

[3] Farid Akhtar. *J Alloys Compd*[J], 2008, 459(1~2): 491

[4] Ye Jiajian(叶家健), Xiong Weihao(熊惟皓), Xu Jian(徐 坚) et al. *Materials Review*(材料导报)[J], 2007, 21(2): 87

[5] Wu Chunping(吴春萍), Yi Danqing(易丹青), Li Jian(李 荐) et al. *Electrical Engineering Materials*(电工材料)[J], 2006(6): 24, 34

[6] Arami H, Simchi A. *Materials Science and Engineering*[J], 2007, A(464): 225

[7] Zhou Xiaolong(周晓龙), Chen Jingchao(陈敬超), Cao Jianchun(曹建春) et al. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(5): 814

[8] Zhou Xiaolong(周晓龙), Chen Jingchao(陈敬超), Sun Jialin(孙加林) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2006, 16(5): 830

[9] Ye Dalun(叶大伦), Hu Jianhua(胡建华). *Inorganic Thermodynamics Data Manual*(实用无机热力学数据手册)[M]. Bei-

- Jing: Metallurgical Industry Press, 2002
- [10] Ye Dalun(叶大伦). *Metallurgical Thermodynamics*(冶金热力学)[M]. Changsha: Central South University Press, 1987
- [11] Zhou Ansheng(周安生), Gao Yiping(高一平), Wang Ying(王颖) *et al. Powder Metallurgy*(粉末冶金)[M]. Beijing: Science Press, 1978

Thermodynamics Analysis for Ag/CuO Composites by Reactive Synthesis

Zhou Xiaolong^{1,2}, Cao Jianchun³, Chen Jingchao¹, Yu Jie³, Du Yan¹, Du Yeping¹, Zhang Kunhua², Fen Jing¹

(1. Key Laboratory of Advanced Materials of Yunnan Province & Key Laboratory of Rare-Precious and Nonferrous Metal Advanced Materials of Ministry of Education, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

(2. Kunming Institute of Precious Metal, Kunming 650221, China)

(3. Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Gibbs' function of metal oxide from the reaction between elements as well as sub-metal oxides and 1 mol oxygen in Ag/CuO composites by reactive synthesis was calculated thermodynamically; through the calculation, the relation diagram was drawn for Gibbs' function and temperature. Considering oxygen pressure influencing the reaction greatly, the oxygen pressure line with temperature change was also drawn in the diagram above. Results show that the reactions between Ag and O₂, and Cu₂O and O₂ are reversible, whose temperature for reversible transition are 586.818 K and 667.663 K, respectively. The oxygen pressure is important for decomposition of metal oxides: the lower the oxygen pressure is, the more easily the oxides decompose. The reactive synthesis sintering technology of Ag/CuO composite was determined by thermodynamic analysis.

Key words: Ag/CuO; composites; reactive synthesis; Gibbs' function

Biography: Zhou Xiaolong, Ph. D., Associate Professor, Key Laboratory of Rare-Precious and Nonferrous Metal Advanced Materials of Ministry of Education, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China, Tel: 0086-871-5334185, E-mail: kmzxlong@163.com