

УДК 66.01  
ББК Л1.7

**Виктор Александрович Зеленский**  
кандидат физико-математических наук,  
ведущий научный сотрудник,

Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН  
(Москва, Россия), e-mail: zelensky55@bk.ru

**Ирина Владимировна Трегубова**  
старший научный сотрудник,

Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН  
(Москва, Россия), e-mail: tregubova.01@bk.ru

**Алексей Борисович Анкудинов**  
старший научный сотрудник,

Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН  
(Москва, Россия), e-mail: zelensky55@bk.ru

**Сергей Фёдорович Забелин**  
доктор технических наук,

член-корреспондент РАН, профессор,  
Забайкальский государственный университет  
(Чита, Россия), e-mail: metal@zabspu.ru

### Получение пористого материала из порошков серебра<sup>1</sup>

Предложена новая технология получения пористого материала из порошков серебра. Технология, сочетающая принципы коллоидной химии и порошковой металлургии, позволяет синтезировать нанопорошки серебра с частицами преимущественно пластинчатой формы и небольшими областями скопления частиц округлой формы. Метод заключается в синтезе прекурсоров на основе серебра с использованием органических соединений и их последующим низкотемпературным (175 °С) восстановлением в водородно-азотной атмосфере. Методами прессования с порообразующим элементом (пищевой сахар) и последующим спеканием получено серебро с открытой пористой структурой с максимально достигнутым значением пористости 73 %. Установлено, что технология шликерного литья с применением парафина в качестве связующего обеспечивает получение гомогенной пористой структуры материала.

*Ключевые слова:* пористые металлические материалы, синтез прекурсоров серебра, восстановление нанопорошка серебра, открытая пористая структура материала.

---

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-08-00124-а).

**Viktor Aleksandrovich Zelenskiy**

*Candidate of Physics and Mathematics, Leading Researcher,  
Baykov Institute of Metallurgy and Material Science,  
Russian Academy of Sciences  
(Moscow, Russia), e-mail: zelensky55@bk.ru*

**Irina Vladimirovna Tregubova**

*Senior Researcher,  
Baykov Institute of Metallurgy and Material Science,  
Russian Academy of Sciences  
(Moscow, Russia), e-mail: tregubova.01@bk.ru*

**Aleksey Borisovich Ankudinov**

*Senior Researcher,  
Baykov Institute of Metallurgy and Material Science,  
Russian Academy of Sciences  
(Moscow, Russia), e-mail: zelensky55@bk.ru*

**Sergey Fedorovich Zabelin**

*Doctor of Engineering Science,  
Corresponding Member of the Russian Academy of Natural Sciences,  
Professor Zabaikalsky State University  
(Chita, Russia), e-mail: metal@zabspu.ru*

### **Production of Porous Material from Silver Powders**

A new technology of porous material production from silver powders is offered. Technology combining the principles of colloid chemistry and powder metallurgy allows us to synthesize nanopowders of silver with the particles of mainly platelet shape and small areas of confluence of round shape particles. The method involves synthesis of precursors on the basis of silver with the use of organic compounds and their low temperature (175 °C) postreduction in a hydrogen-nitrogen atmosphere. Compacting methods with a pore forming element (food sugar) and follow-up sintering allowed us to get open porous structure of silver with the maximum porosity value up to 73 %. The study found that slip casting technology with the use of paraffin as a connecting element provides production of a homogeneous porous structure of the material.

*Keywords:* porous metal materials, synthesis of silver precursors, reduction of silver nanopowder, open porous structure of the material.

**Введение.** Металлические материалы с открытой пористой структурой находят широкое техническое применение благодаря их развитой поверхности и низкой плотности. Материалы с закрытой пористостью применяются как конструкционные, с открытой – незаменимы как функциональные материалы при изготовлении фильтров, теплообменников, катализаторов. Существуют различные технологии создания материалов с открытой пористой структурой. Одним из методов создания металлических пористых структур является метод порошковой металлургии, когда производится совместное прессование порошков металла и порообразующих добавок. На последующих стадиях технологического процесса порообразующие добавки подвергаются либо вымыванию растворителем, либо выгоранию при термической обработке, а пористая структура конечного изделия обеспечивается за счет спекания металлического порошка, который превращается в перегородки пористого материала. В качестве порообразователя могут применяться кристаллы солей, в частности используют NaCl. Однако NaCl может приводить к нежелательной коррозии. Часто кристаллы обычного пищевого сахара оказываются хорошим материалом для создания пористой структуры.

Серебро как металл обладает мощным антибактериальным действием, его применяют для очистки воды, и этот вопрос очень важен, особенно в наше время, когда качество воды не всегда на высоком уровне. Применение пористого серебра для обеззараживания является актуальным в условиях, когда недоступны гарантированно качественные источники воды в сельской местности. Известно, что металлические материалы, созданные с использованием наночастиц и нанопорошков могут обладать уникальными свойствами, обусловленными присутствием мелких частиц в материале [1]. В то же время размеры, форма и структура металлических нанопорошков, определяют

свойства изделий, получаемых методами порошковой металлургии [2]. В настоящей работе предложена технология получения нанопорошка серебра и использование его для получения материала с открытой пористостью методами порошковой металлургии. В качестве порообразователя использовался белый рафинированный сахар

**Получение нанопорошка серебра.** Для получения нанопорошков серебра разработан ряд методик, в которых в большинстве случаев синтез проводится в водных средах с получением устойчивых золей. Широко известны методы синтеза серебряных нанопорошков, в том числе полиол процесс, сольвотермический метод, восстановительные процессы в которых осуществляют с применением в качестве восстанавливающего агента глюкозы, аммиака, танина, глицерина. В представленных методах применяются растворы низких концентраций, что существенным образом ограничивает объемы производимых порошков. Важной научно-технической задачей является повышение производительности процессов синтеза нанопорошков серебра. В работе использовали растворы реагентов повышенной концентрации. Предлагаемый метод заключается в синтезе наноразмерных прекурсоров на основе серебра путем проведения химических реакций в растворах, содержащих органические соединения, с получением устойчивых осадков соединений серебра и их последующим низкотемпературным восстановлением. Таким образом, технология получения нанопорошка серебра включает две стадии. На первой стадии получают порошковые прекурсоры. Вторая стадия заключается в восстановлении полученных прекурсоров в водородо-азотной атмосфере.

За основу для получения порошковых прекурсоров серебра взят цитратный метод Туркевича [3]. В цитратном методе получения наночастиц восстановителем ионов серебра и стабилизатором роста частиц служит цитрат-анион, получаемый при растворении в воде трехзамещенной натриевой соли лимонной кислоты  $Na_3C_6H_5O_7$ . При нагревании раствора и окислении цитрат-аниона образуются ацетондикарбоновая и итаковая кислоты. Эти кислоты адсорбируются на поверхности восстанавливаемых частиц и контролируют их рост [4]. В настоящей работе было уменьшено время кипячения растворов до 1–2 мин по сравнению с методом Туркевича, когда кипячение производится десятками минут. В условиях высоких концентраций при длительном кипячении образуются крупные порошки восстановленного серебра. При малом времени кипячения не происходило полное восстановление серебра, а получались прекурсоры, требующие дополнительной обработки для получения металлического порошка. Ниже приводится описание разработанной технологии получения наноразмерного порошка серебра. Готовится 0,156 М раствор нитрата серебра  $AgNO_3$  (х. ч.); 0,025 М раствор цитрата натрия  $Na_3C_6H_5O_7$  (ч. д. а.). Раствор нитрата серебра нагревают до кипения в стеклянном стакане, в кипящий раствор порционно добавляют цитрат натрия (порционное введение обеспечивает параллельное протекание процессов нуклеации и роста частиц [5]). При этом реакционный раствор постоянно перемешивается. Раствор кипятят еще 1–2 мин, продолжая перемешивать. В результате наблюдается выпадение в осадок мелкого порошка серого цвета. Затем стакан с раствором снимается с нагревательной плитки и остывает на воздухе. После этого осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера и просушивают на воздухе. Исследования состава прекурсора методом рентгенофазового анализа (проводили на рентгеновском дифрактометре типа ДРОН-3,0 в СиКа-излучении) показывают, что образовавшийся порошок в основном состоит из органического соединения  $C_{65}Ag_3O_7$  (рис. 1).

Вторая стадия процесса, заключается в восстановлении полученного прекурсора и проводится в трубчатой печи в водородо-азотной атмосфере (40 %  $H_2$  в газовой смеси) в кварцевой реторте [6]. Термический режим: скорость нагрева 7 градусов в минуту, выдержка 30 мин при 175 °С. В результате процесса получен порошок серебра черного цвета. Порошок исследовали методами электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Рентгенограмма полученного порошка серебра приведена на рис. 2. Средний размер кристаллитов порошка серебра рассчитывали по уширению рентгеновских пиков по формуле Селякова-Шерера – он имеет размер около 250 нм.

Электронная микроскопия показала, что синтезированный нанопорошок состоит в основном из частиц пластинчатой формы (рис. 3); также в массиве порошка есть зоны, в которых наблюдаются скопления частиц округлой формы со средним размером частиц около 80 нм (рис. 4).

**Получение образцов серебра с открытой пористой структурой.** Синтезированный наноструктурированный порошок серебра использовался для изготовления образцов с пористой структурой. В качестве порообразующего материала использовали пищевой сахар с размером кристаллами около 1 мм. Смешение порошков серебра и сахара производилось исходя из пропорции 30 % об.  $Ag$  + 70 % об. сахара (в пересчете на массовые проценты – 74 %  $Ag$  + 26 % сахара). Такая пропорция выдерживалась во всех экспериментах. Теоретическая плотность состава – 4,29

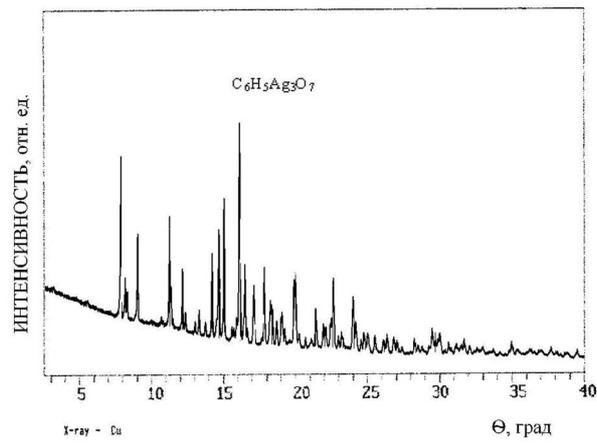


Рис. 1. Рентгенограмма прекурсора

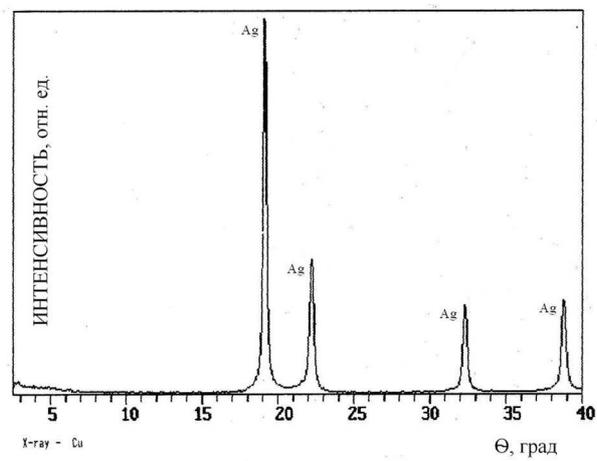


Рис. 2. Рентгенограмма порошка серебра

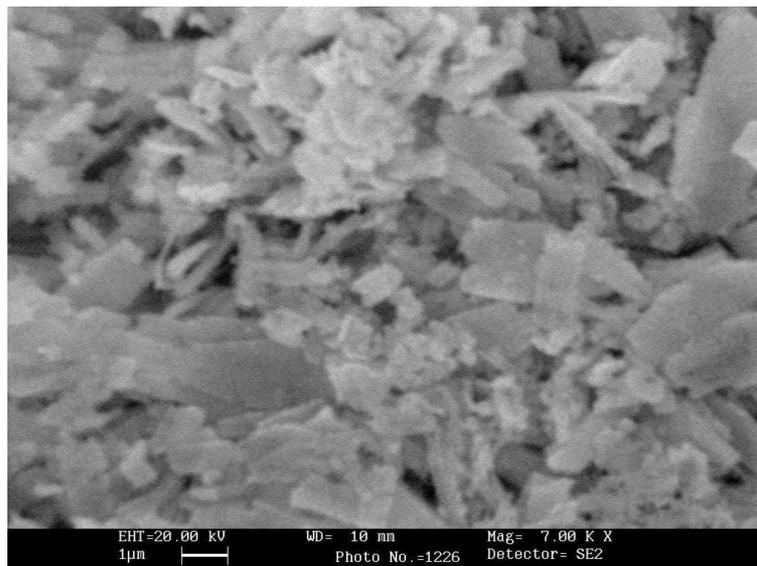


Рис. 3. Частицы порошка серебра пластинчатой формы

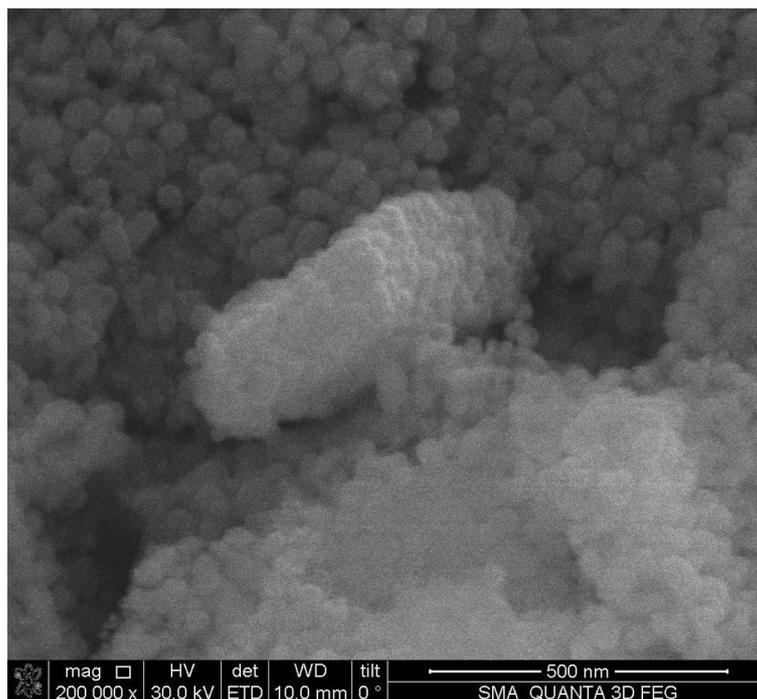


Рис. 4. Скопления частиц серебра округлой формы

г/см<sup>3</sup>. Смешение шихты производили в турбулентном смесителе С 2.0. Шихта без связующего приготавливалась перемешиванием порошков серебра и сахара в стеклянной емкости объемом 50 мл, смешение происходило без добавления шаров в течение 80 мин. Последнее было сделано, чтобы не происходило измельчение кристаллов сахара от ударов шарами.

Применяли разные варианты прессования шихт – без связующего и со связующим, в качестве которого использовали дистиллированную воду и парафин. Дистиллированную воду вводили в шихты непосредственно перед прессованием. Во втором случае шихту замешивали в предварительно растопленный парафин. При этом доля парафина составляла 5 % от массы шихты. Подготовленные шихты прессовали в разъемной матрице с внутренним диаметром 13,6 мм, на засыпку брали около 10 г шихты. Для уменьшения трения боковые стенки матрицы смазывали стеаратом цинка. Прессовали на ручном гидравлическом прессе НР 15, давление прессования составляло 600 МПа, реализовывалась схема одноосного прессования. Интересно отметить некоторые особенности прессования. В частности, при прессовании образца без связующего получилась довольно прочная прессовка, осыпания не наблюдается и с ней можно работать без предосторожностей. Плотность прессовки составила 4,05 г/см<sup>3</sup>, что составляет 94,4 % от теоретической плотности равной 4,29 г/см<sup>3</sup>. Столь высокое значение плотности объясняется особенностями поведения сахара при прессовании. Будучи хрупким материалом, имеющим невысокую прочность, сахар при прессовании разрушался при давлении гораздо ниже 600 МПа и заполнял почти все пустоты в прессовке.

Удаление сахара из образцов, спрессованных из шихты без связующего и образцов с добавлением воды, производилось по единой методике. Образец укладывали на подставку в 100-мл стакан и заливали дистиллированной водой. Стакан ставили на электроплитку, нагревали до 90 °С и выдерживали 5 ч, после чего меняли воду и повторяли цикл в течение 1 ч. После этого образец вынимали и оставляли на воздухе сохнуть в течение суток. Спекание выполняли в печи Nabetherm на воздухе по режиму: нагрев за 1 ч до 850 °С; выдержка при 850 °С в течение 3 ч; далее охлаждение с печью. Спекание на воздухе не приводит к окислению, напротив, серебро имеет свойство восстанавливаться из оксида до чистого металла при температуре выше 300 °С.

В случае применения в качестве связующего парафина применялась технология, широко используемая при изготовлении керамических изделий методом шликерного литья. Спрессованные образцы укладывались в керамический короб, засыпались толстым слоем оксида алюминия. После чего короб помещался в печь, где за одну установку производилась отгонка связующего, выжигание порообразователя и спекание образца. Некоторые характеристики спеченных образцов пористого

серебра представлены в таблице.

Таблица

Характеристики образцов пористого серебра

Связующее	Пористость, %	Примечание
Без связующего	73	Распухание по высоте 3,9 %; по диаметру 3,3 %
Вода (4 капли на образец)	72	Распухание по высоте 7,2 %; по диаметру 0,7 %
Парафин	68	Изотропная линейная усадка 3,8 %

Заслуживает внимания факт распухания образцов, спрессованных без связующего и с водой в качестве связующего. Причем в первом случае распухание практически изотропно, тогда как во втором наблюдается распухание в основном по высоте. Характерная структура образца пористого серебра, спрессованного без связующего, представлена на рис. 5. Однако наблюдается некоторая макронеоднородность образца. Морфология пор в разных местах образца может немного отличаться. Это объясняется тем, что частицы порошка серебра и порообразователя значительно отличаются друг от друга по размеру и плотности. Неоднородность формируется на стадии засыпки шихты в прессформу и наследуется материалом при последующих операциях изготовления образца – удалении порообразователя и спекании. Применение воды в качестве связующего, которая добавляется в шихту непосредственно перед прессованием, улучшает картину, но макронеоднородность все-таки остается, хотя и в меньшей степени. К тому же вода начинает частично растворять сахар и процесс прессования по этой причине необходимо проводить как можно быстрее.

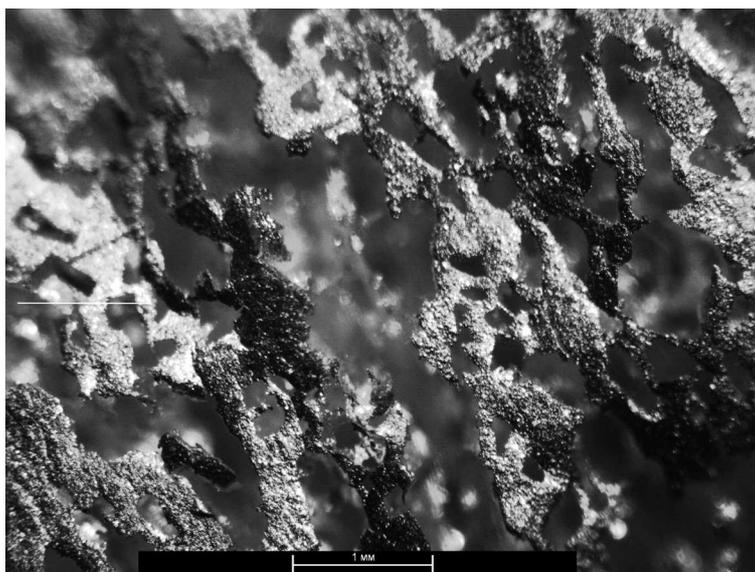


Рис. 5. Пористое серебро (прессование без связующего)

Кардинально улучшить ситуацию и достичь однородности морфологии пор по объему образца удастся при использовании в качестве связующего парафина. В данном случае частицы порообразователя однородно плакируются частицами порошка серебра, что и обеспечивает гомогенную пористую структуру материала, получаемого по технологии шликерного литья (рис. 6).

**Выводы.** Предложен новый метод синтеза нанопорошка серебра, включающий получение прекурсора серебра с использованием органических соединений и последующим восстановлением в водородно-азотной среде при 175 °С. В результате синтезирован наноструктурированный порошок серебра с частицами преимущественно пластинчатой формы, при этом имеются области скопления частиц округлой формы со средним размером ~ 80 нм.

Методами прессования с порообразующим элементом, в качестве которого использовали пищевой сахар, и последующим спеканием получено серебро с открытой пористой структурой. Максимальное достигнутое значение пористости в образцах составляет 73 %.

Установлено, что технология шликерного литья с применением парафина в качестве связующего обеспечивает получение гомогенной пористой структуры материала.

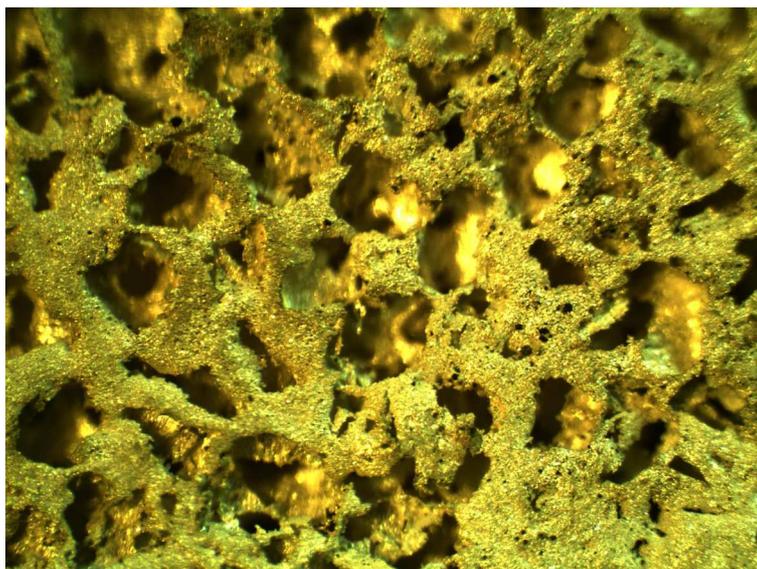


Рис. 6. Пористое серебро (связующее – парафин)

#### Список литературы

1. Калашников И. Е., Болотова Л. К., Чернышова Т. А. Трибологические характеристики литых алюмоматричных композиционных материалов, модифицированных наноразмерными тугоплавкими порошками // Российские нанотехнологии. 2011. Т. 6. № 1–2. С. 135–142.
2. Лякишев Н. П., Алымов М. И. Получение и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов. М.: ЭЛИЗ. 2007. 148 с.
3. Turkevich J. Colloidal gold. Part I. Historical and preparative aspects morphology and structure // Gold Bull. 1985. V. 18. P. 86–91.
4. Крутяков Ю. А., Кудринский А. А. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 3. С. 243–245.
5. Cynthia Jemima Swarnavalli G., Joseph V. e.a. A Simple Approach to the Synthesis of Hexagonal-Shaped Silver Nanoplates // Hindawi Publishing Corporation, Journal of Nanomaterials. Volume 2011. Article ID 825637. 5 pages. doi:10.1155/2011/825637.
6. Алымов М. И., Анкудинов А. Б., Трегубова И. В., Заблоцкий А. А. Синтез нанопорошков на основе вольфрама // Физика и химия обработки материалов. 2005. № 6. С. 81–82.

#### References

1. Kalachnikov I. Ye., Bolotova L. K., Tchernychova T. A. Tribologiticheskie kharakteristiki litykh alioumomatritchnykh kompozitsionnykh materialov, modifitsirovannykh nanorazmernymi tougoplavkimi porochkami // Rossiiskie nanotekhnologii. 2011. T. 6. № 1–2. S. 135–142.
2. Liakichev N. P., Alymov M. I. Poloutchenie i fiziko-mekhaniticheskie svoistva obemnykh nanokristalliticheskikh materialov. M.: ELIZ. 2007.148S.
3. Turkevich J. Colloidal gold. Part I. Historical and preparative aspects morphology and structure // Gold Bull. 1985. V. 18. P. 86–91.
4. Kroutiakov Iou. A., Koudrinski A. A. Sintez i svoistva nanotchastits serebra: dostijenia i perspektivy // Ouspekhi khimii. 2008. T. 77. № 3. S. 243–245.

5. Cynthia Jemima Swarnavalli G., Josseph V. e. a. A Simple Approach to the Synthesis of Hexagonal-Shaped Silver Nanoplates // Hindawi Publishing Corporation, Journal of Nanomaterials. Volume 2011. Article ID 825637. 5 pages. doi:10.1155/2011/825637.

6. Alymov M. I., Ankoudinov A. B., Tregoubova I. V., Zablotski A. A. Sintez nanoporochkov na osnove vol'frama // Fizika i khimia obrabotki materialov. 2005. № 6. S. 81–82.

*Статья поступила в редакцию 24.04.2013*