

УДК 621.35; УДК 669.21/.23

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ И СТРОЕНИЯ ВЫСОКОПОРИСТОГО ГУБЧАТОГО СЕРЕБРА

© 2014 г. **М.И. Наторхин, А.П. Гаршин, А.В. Бобыль, В.Н. Нараев, Д.В. Агафонов, Р.В. Сибиряков**

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет (СПбГПУ)

Физико-технический институт (ФТИ) им. А.Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет) (СПбГТИ (ТУ))

Статья поступила в редакцию 12.09.12 г., доработана 10.09.13 г., подписана в печать 20.09.13 г.

Представлены методы получения и результаты исследования высокопористого губчатого серебра и морфологии его образования. Показано, что этот продукт представляет собой наноструктуру, состоящую из частиц серебра размером 100–200 нм, сросшихся между собой в конгломераты разветвленной формы. Даны примеры возможного использования наноструктурного высокопористого губчатого серебра.

Ключевые слова: осаждение, морфология, свинцовая губка, металлическая высокопористая серебряная губка, развитая наноструктура.

The methods of production and the results of investigation of high-porous spongy silver and morphology of its formation are presented. The product is shown to represent nanostructure consisting of silver particles of 100–200 nm in size, accreted with one another into conglomerates of branched forms. Examples of possible application of nanostructural high-porous spongy silver are given.

Key words: sedimentation, morphology, lead sponge, metal high-porous silver sponge, evolved nanostructure.

В настоящее время Россия занимает ведущее место в мире по производству металлов. Получение из них новых нанопродуктов с высокой добавленной стоимостью является одним из перспективных направлений. Так, в работе [1] изучены свойства пористого серебра. В качестве конкурирующих с ним направлений следует упомянуть механическое сплавление нанокompозитных материалов [2], электрофоретическое осаждение [3], биосинтез наночастиц серебра [4] и получение серебросодержащих нанопленок [5, 6] и волокон [7].

Наши работы направлены на получение в промышленных масштабах высокопористого губчатого

серебра, обладающего развитой наноструктурой, насыпной плотностью 1,2–1,4 г/см³ и достаточно однородной высокоразвитой поверхностью, что перспективно для его использования в производстве катализаторов, серебряно-цинковых источников тока и т.д. Высокопористое губчатое серебро получено нами при растворении в соляной кислоте Ag-содержащих свинцовых губок, образующихся в процессе цементации на активированной цинковой пыли Ag-содержащего хлоридно-свинцового раствора [8].

Целью данной работы было исследование структуры и механизма формирования высокопористых серебряных губок.

Наторхин М.И. – науч. сотр. кафедры общей физики СПбГПУ (195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29). Тел.: (812) 324-03-39. E-mail: maxim.torin@gmail.com.

Гаршин А.П. – докт. техн. наук, профессор кафедры физики и методов математического моделирования в механике СПбГПУ. Тел.: (812) 324-03-39. E-mail: apgarshin@gmail.com.

Бобыль А.В. – докт. физ.-мат. наук, проф., вед. науч. сотр. ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН (194021, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26). Тел. (812) 292-71-73. E-mail: bobyul@theory.ioffe.ru.

Нараев В.Н. – докт. хим. наук, проф., зав. кафедрой технологий электрохимических производств, проректор по развитию и корпоративным связям СПбГТИ (ТУ) (190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр-т, 26). Тел.: (812) 316-14-65. E-mail: via4eslav.nikolaevich@yandex.ru.

Агафонов Д.В. – канд. техн. наук, доцент той же кафедры СПбГТИ (ТУ). Тел.: (812) 316-14-65. E-mail: phti@fti-gti.ru.

Сибиряков Р.В. – инженер той же кафедры СПбГТИ (ТУ). Тел.: (812) 316-14-65. E-mail: phti@fti-gti.ru.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Исследование морфологии поверхности образцов свинцовых и серебряных губок, взятых в моменты, соответствующие различным стадиям их формирования, многократно промытых в горячей 1 %-ной HCl, дистиллированной воде при температуре кипения и в абсолютном этиловом спирте, проводилось на сканирующем электронном микроскопе JSM 7001F при напряжении 2–15 кВ, а анализ элементного состава поверхностей — при ускоряющем напряжении 5 кВ. Относительный состав определялся штатной программой микроскопа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе микроскопических исследований были обнаружены исходные структуры (гексагональная структура, пластинки), присущие металлическому цинку [9]. Видимые на рис. 1 микропластинки размером 2–5 мкм, по всей вероятности, представляют собой остатки цинковой пыли, что объясняется избыточной ее дозировкой при цементации (рис. 2).

По данным микроанализа, большая часть губки состоит из свинца с включениями остатков цинковой пыли, видимых на рис. 1 в виде небольших пластинок. Серебро было обнаружено только в спектре 7, снятом через 1 мин после начала цементации. Таким образом, на сильно разветвленной свинцовой губке

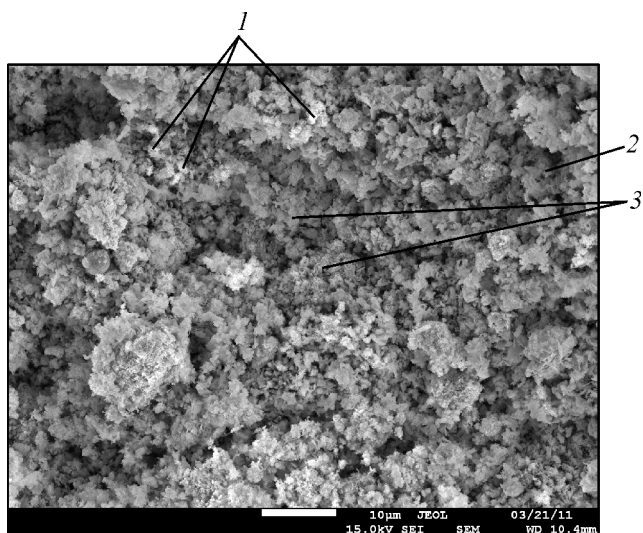


Рис. 1. Свинцовая губка после осаждения на нее серебра в течение 1 мин

1 – тонкие пластинки металлического цинка (область спектра 1, см. рис. 2); 2 – зародыши серебра (спектр 7); 3 – свинцовая губка (остальное)

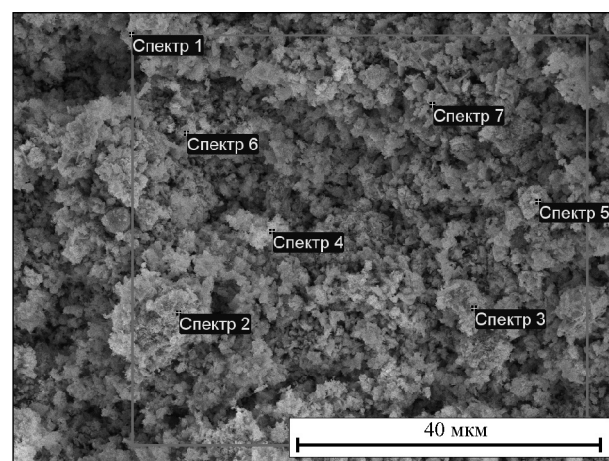


Рис. 2. Участки проб и оценочные результаты микроанализа свинцовой губки

Спектр	Содержание, ат.%				
	C*	O*	Zn	Pb	Ag
1	23,4	37,3	7,3	32,1	–
2	29,9	35,3	3,3	31,6	–
3	31,7	42,4	1,6	24,4	–
4	17,2	33,1	4,1	45,6	–
5	18,5	38,0	1,0	42,5	–
7	11,3	53,4	12,1	12,5	9,5

* Результаты по содержанию углерода и кислорода относятся к данным анализа органических соединений подложки, а не металлической свинцовой губки.

серебро осаждается не сплошным слоем, а в виде отдельных микророзродышей.

Спустя 3–5 мин после образования свинцовой губки происходит ее самопроизвольное сжатие, при этом она способна поглощать находящиеся в растворе компоненты. Разделение присутствующих в свинцовой губке компонентов-примесей возможно с помощью соляно-кислотного растворения (свинец, цинк, медь и др. растворяются селективно от серебра). В лабораторных условиях подобное растворение осуществляли за 2–3 стадии в кипящей концентрированной HCl. После того, как большая часть свинца растворилась, наблюдали слипание частичек серебра в крупные образования. Плотность серебряной губки при этом была столь низка, что она плавала на поверхности соляной кислоты.

Получаемая таким образом высокопористая структура (рис. 3) отчасти повторяет изначальную структуру свинцовой губки (см. рис. 1), вплоть до «зеркального» отражения, особенно в тех местах, где на серебряной губке сформировалось пустое

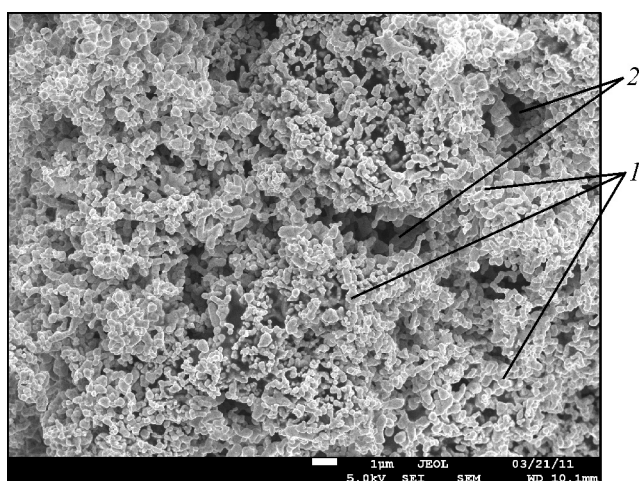


Рис. 3. Структура серебряной губки (общий вид)
1 – губчатое серебро, 2 – поры

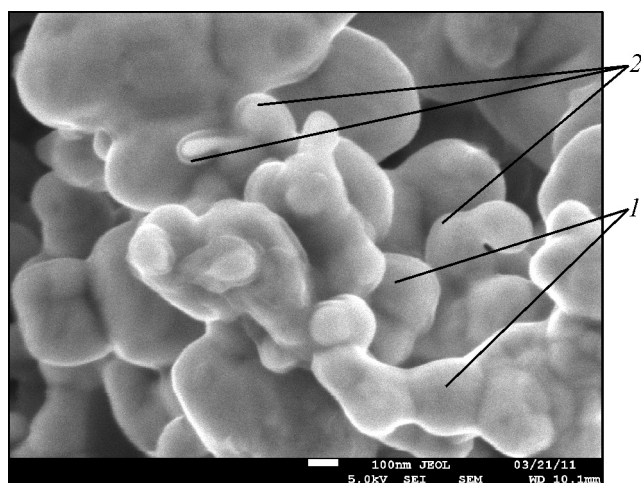


Рис. 4. Микрофотография губчатого серебра (1)
и «двойных стенок» (2) полых частиц серебра

пространство взамен исходного свинца, вытравленного затем в HCl.

Рентгеновский микроанализ, усредненный по площадке $\approx 1000 \mu^2$, дает содержание серебра на уровне 80 % (остальное — углерод, концентрация которого частично обусловлена углеродной подложкой, на которой находится исследуемый порошок). По данным потенциометрического титрования (ЗАО «Механобр Инжиниринг Аналит», г. Санкт-Петербург), в высокопористой серебряной губке содержится $97,5 \pm 0,22$ % Ag. Недостаточная чистота серебра в данном случае объясняется необходимостью сохранения первоначальной структуры при травлении.

Насыпная плотность образцов высокопористой серебряной губки, определенная нами в [8], составляла 1,2–1,4 г/см³.

Согласно данным рис. 3, высокопористая серебряная губка состоит из множества частиц серебра, хаотично сросшихся друг с другом. Заметим, что та же картина наблюдается и при образовании самородного золота и серебра [10]. Аналогичное срастание наночастиц серебра сферической формы наблюдали также и авторы [1].

Более детальный анализ поверхности серебряной губки показывает наличие «двойных контуров» (рис. 4) — это толщина стенок округлых зерен серебра, по-видимому пустотелых (что и определяет уменьшенную плотность полученного материала). Данный эффект отмечался еще в 1946 г. в работах проф. Б.В. Дроздова, изучавшего цементационное осаждение меди на никелевых порошках [11]. По нашему мнению, образование «двойных стенок» можно объяснить тем, что серебро цементируется из раствора на некотором зародыше — участке свинцово-цинковой губки, который в ходе процесса цементации покрывается слоем серебра. При этом продолжается рост свинцовой губки (см. рис. 2): в начале цементации (через 1 мин, спектр 7) она содержит 12,1 ат.% Zn и 12,5 ат.% Pb, а некоторые участки (спектры 4 и 5) — 1÷4 ат.% Zn и 42÷46 ат.% Pb. При этом растущий слой свинца ограничивает рост серебра. После же растворения свинца в HCl появляется сильно разветвленная поверхность (на месте вытравленного скелетного свинца) и, частично, — полые частицы серебра с двойными стенками и свободным пространством внутри (см. рис. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, полученное нами высокопористое губчатое серебро представляет собой наноструктуру, состоящую из частиц серебра размером 100–200 нм, сросшихся между собой в конгломераты разветвленной формы. Его низкая плотность объясняется наличием «двойных стенок» и внутренних полостей в частицах серебра.

В последних работах, посвященных различным применениям наночастиц серебра, упоминается их высокая бактериальная активность [12, 13], а также возможность их использования в ультратонких электрических элементах питания [14]. Следует ожидать, что исследованное нами высокопористое губчатое серебро также покажет интересные свойства в данных направлениях, но это уже будет темой для дальнейших исследований.

Работа частично поддерживается
госконтрактом № 16.526.12.6017.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zheng R., Guo Xuelian, Fu Hui et al. // Appl. Surface Sci. 2011. Vol. 257. P. 2367–2370.
2. Suryanarayana C., Nasser A. // Prog. Mater. Sci. 2013. Vol. 58, № 4. P. 383–502.
3. Laxmidhar B., Meilin L. // Ibid. 2007. Vol. 52, № 1. P. 1–61.
4. Inbakandan D., Sivaleela G., Magesh P. et al. // Mater. Lett. 2012. Vol. 87. P. 66–68.
5. Smausz T., Kecskeméti G., Csizmadia T. et al. // Appl. Surf. Sci. 2013. Vol. 278. P. 117–121.
6. Junpeng Fan, Xiufang Bian, Yuchao Niu et al. // Ibid. Vol. 285, № 15. P. 185–189.
7. Guibal E., Cambe S., Bayle S. et al. // J. Colloid and Interface Sci. 2013. Vol. 393. P. 411–420.
8. Пат. 2413778 (РФ). Способ получения высокопористой серебряной губки из серебросодержащих материалов / М.И. Наторхин, А.П. Гаршин. Заявл. 30.11.09. Опубл. 10.03.11.
9. Джексон К., Ульман Д., Хант Дж. // Проблемы роста кристаллов. М.: Мир, 1968. С. 27–86.
10. Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
11. Дроздов Б.В. Физико-химические основы процесса цементации меди из никелевого электролита: Дис. ... докт. хим. наук. Л.: ЛПИ им. М.И. Калинина, 1946.
12. Xihui Zhao, Yanzhi Xia, Qun Li et al. // Colloid. and Surface. A: Physicochem. Eng. Aspects. 2014. Vol. 444. P. 180–188.
13. Najimu N.S., Aysha O.S., Rahaman S.N.J. et al. // Spectrochim. Acta. Pt. A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2014. Vol. 124. P. 194–198.
14. Lam L.T., Louey R. // J. Power Sources. 2006. Vol. 158, № 2. P. 1140–1148.

УДК 669.849 : 661.879 : 66.094.94

СОРБЦИЯ РЕНИЯ И ВАНАДИЯ ИЗ МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ РАСТВОРОВ ВОЛОКНИСТЫМИ ИОНИТАМИ

© 2014 г. Nway Shwan Oo, И.Д. Трошкина, Aye Min, А.В. Шиляев

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (РХТУ), г. Москва

Статья поступила в редакцию 06.03.13 г., доработана 07.10.13 г., подписана в печать 20.10.13 г.

Изучена сорбция рения (VII) и ванадия (V) волокнистыми ионитами серии ФИБАН из минерализованных сульфатно-хлоридных растворов. Получены равновесные, кинетические и динамические характеристики сорбции Re и V ионитом ФИБАН марки АК-22, содержащим следующие функциональные группы: =NH, -NH₂, -COOH и ≡N. Установлено, что максимальная емкость этого реагента по ванадию (V) наблюдается при значении pH = 4. Изотермы сорбции Re и V линейны и описываются уравнением Генри с константами K_f = 1,36±0,30 мл/г (R² = 0,995) и 674±21 мл/г (R² = 0,999) соответственно. В условиях ограниченного объема раствора получены интегральные кинетические кривые сорбции и с учетом времени полупревращения рассчитаны эффективные коэффициенты диффузии Re и V, составившие 9,0·10⁻¹³ и 7,5·10⁻¹⁵ м²/с соответственно. Показана возможность разделения этих металлов в динамических условиях.

Ключевые слова: рений, ванадий, сорбция, волокнистые иониты, ФИБАН, изотерма, кинетика, динамика, разделение.

Nway Shwan Oo – аспирант кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ (г. Москва, Миусская пл., 9). Тел.: (499) 496-76-09. E-mail: sayarshwann@gmail.com.

Трошкина И.Д. – докт. техн. наук, профессор той же кафедры. E-mail: tid@rctu.ru.

Aye Min – аспирант той же кафедры. E-mail: arkar48@gmail.com.

Шиляев А.В. – аспирант той же кафедры. E-mail: alhimikuss@mail.ru.