

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СЕРЕБРА В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРО-ХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ МИКРОКРИСТАЛЛОВ AgHal

Е.И. Кагакин, В.Г. Додонов, П.В. Лапсина

Кемеровский государственный университет, г. Кемерово, Россия

Наночастицы представляют собой агрегаты атомов или ионов с размерами от 1 до сотен нанометров. Переход от макро- к наноразмерам приводит к изменению свойств частиц, в частности их реакционной способности. По геометрическому признаку частицы нанометровых размеров можно классифицировать на компактные и нитевидные. Наиболее известным представителем нитевидных наноструктур являются углеродные нанотрубки и нановолокна. Для металлов также возможно формирование подобных протяженных структур, которые могут найти применение в различных процессах и устройствах. Из опыта технологии химико-фотографической обработки (ХФО) известно, что при проявлении эмульсионных микрокристаллов образуется металлическое Ag, имеющее разнообразную геометрическую форму, в частности возможно формирование и нитевидных наноразмерных структур серебра.

В фотографической практике в зависимости от состава проявляющего раствора, условий экспонирования, параметров эмульсионного слоя различают несколько видов проявления микрокристаллов AgHal фотографической эмульсии, которые приводят к различным структурам серебра проявления:

1) регулярное (нормальное) проявление — начинается обычно с одного края микрокристалла, а затем быстро распространяется приблизительно круговым фронтом по всей поверхности;

2) нерегулярное проявление — начинается одновременно во многих точках микрокристалла, при этом серебро от центра проявления выталкивается в виде короткой нити, которая утолщается и медленно растет в длину;

3) смешанное проявление — представляет собой переходную форму от одного из первых двух типов проявления к другому;

4) взрывное проявление — заключается в выбросе из микрокристалла серебряных нитей;

5) диффузное проявление — начинается одновременно во многих точках поверхности кристалла, покрывающегося многочисленны-

ми черными пятнами, которые постепенно соединяются в одно.

Нами была предпринята попытка получения металлических наноразмерных структур Ag с использованием методов ХФО. Для этого экспонированные образцы фотографической пленки обрабатывали раствором проявителя УП-2М. После остановки проявления следовал процесс фиксирования (удаление не восстановленного AgHal).

Результаты, полученные методом малоуглового рентгеновского рассеяния, говорят о том, что в процессе проявления микрокристаллов AgHal фотографической эмульсии образования нитевидного Ag не происходит, а формируются изолированные объемные частицы металлического серебра размером порядка 20-30 нм. Характерный профиль функций распределения неоднородностей по размерам, рассчитанных в первом приближении по однородным сферам (рис. 1), позволяет предполагать, что исследуемые частицы имеют форму сплюснутых эллипсоидов вращения ($\square \sim 0.35$); функции распределения, рассчитанные по эллипсоидной модели (рис. 2), получаются гораздо более узкими и одномодальными.

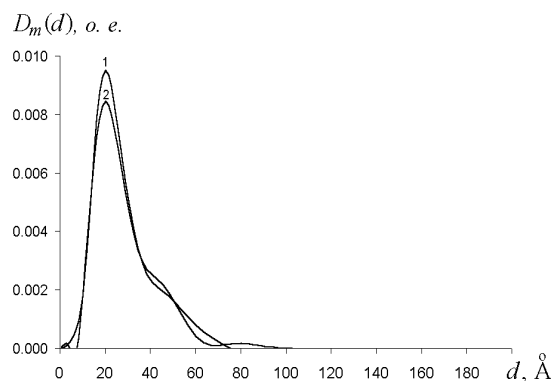


Рисунок 1 — Массовые функции распределения по размерам частиц серебра (обычная методика ХФО), рассчитанные по кривым интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния в приближении однородных сфер. 1 — дисперсия Ag (экспонированный и проявленный образец); 2 — дисперсия Ag (экспонированный, проявленный и фиксированный образец)

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СЕРЕБРА В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРО-ХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ МИКРОКРИСТАЛЛОВ AgHal

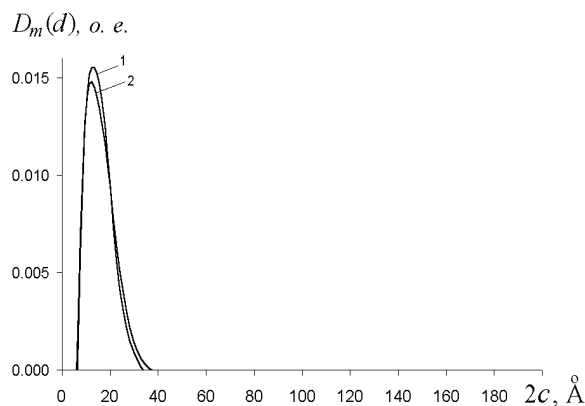


Рисунок 2 – Массовые функции распределения по размерам частиц серебра (обычная методика ХФО), рассчитанные по кривым интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния в приближении эллипсоидов вращения с осевым отношением $c/a = 0.35$. 1 – дисперсия Ag (экспонированный и проявленный образец); 2 – дисперсия Ag (экспонированный, проявленный и фиксированный образец)

Отсутствие филоментарного (нитевидного) Ag может указывать на то, что такие структуры предпочтительно формируются в процессе химического восстановления микрокристаллов AgHal, не имеющих внешних пространственных ограничений (например, в виде близкорасположенных микрокристаллов или прочных полимерных капсул). На основании полученных экспериментальных данных можно предположить возможные причины формирования компактных наночастиц серебра при проявлении микрокристаллов AgHal.

Традиционно считается, что микрокристаллы AgHal в эмульсионном слое после экспонирования, имеют небольшое число центров скрытого изображения (до нескольких десятков), которые и приводят к образованию серебра нитевидной или кристаллической структуры при восстановлении микрокристалла. Однако, в нашем эксперименте вместо ожидаемого филоментарного Ag или компактных частиц, имеющих размер, сопоставимый с размером исходного кристалла AgHal (0,3-0,5 мкм), в процессе проявления были получены компактные частицы металлического Ag со средним размером 20-30 нм. На основании этого, можно предположить, что на поверхности эмульсионных микрокристаллов расположено число центров проявления, многократно превышающее количество центров скрытого изображения (принято

считать, что их количество на одном кристалле не превышает 1-2 десятков) и каждый из них превращается в наноразмерную частицу Ag со средним размером 25-30 нм. Можно представить и, что развитию нитевидной структуры металлического Ag в процессе проявления препятствует капсулирование желатиной микрокристаллов AgHal. В результате образуются квазинити, замыкающиеся на поверхность кристалла и формирующие новые точки восстановления серебра из AgHal.

Исходя из этих предположений, для получения филоментарного серебра использовали микрокристаллы AgHal, лишенные плотной желатиновой оболочки. Образцы фотографической пленки обрабатывали панкреатином для разрушения желатины, полученную дисперсию распределили в свежей желатине и без предварительного высушивания обрабатывали проявителем различной концентрации (разбавленным 1:10 и неразбавленным). На рис. 3 представлены функции распределения полученных частиц серебра по размерам.

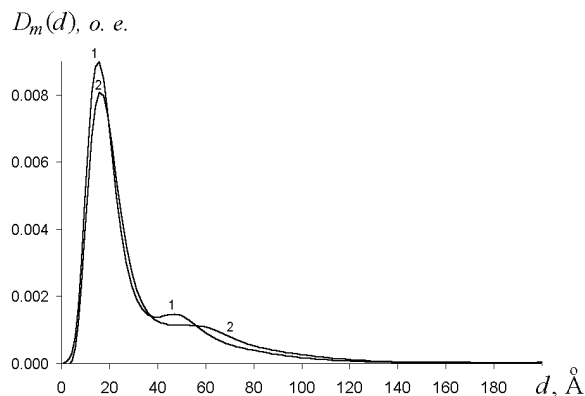


Рисунок 3 – Массовые функции распределения по размерам частиц серебра, полученных с использованием микрокристаллов AgHal, лишенных плотной желатиновой оболочки. 1 – обработка в разбавленном проявителе; 2 – обработка в неразбавленном проявителе.

Согласно результатам компьютерного моделирования, характерное поведение данных функций при больших значениях d (наличие протяженной пологой правой ветви) свидетельствует о возможной анизометрии частиц в одном направлении (нитевидности). При этом положение главного максимума функции распределения (20 нм) характеризует размер поперечного сечения нити. Появление дополнительных максимумов в области 50-60 нм может указывать на формирование разветвленной (возможно, фрактальной)

структуры металлического серебра в процессе проявления образцов, полученных таким способом.

Возможно, на морфологические особенности восстановленного серебра оказывают влияние не только условия ФХО обработки, но и морфология микрокристаллов AgHal. Чтобы проверить влияние габитуса (формы) микрокристаллов AgHal на структуру восстановленного серебра, в качестве образцов для ХФО использовали плоские кристаллы, лишенные связующей среды (желатины). Образцы обрабатывали разбавленным и неразбавленным проявителем УП-2М. Результаты, полученные методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, позволяют предполагать, что в процессе проявления плоских микрокристаллов AgHal происходит формирование нитевидного серебра, свернутого в клубки с характерным размером 60-80 нм. Этот эффект наиболее ярко проявляется при использовании разбавленного проявителя (рис. 4).

На основании полученных экспериментальных данных было установлено, что формирование различной структуры металлического серебра в процессе проявления микрокристаллов AgHal зависит как от условий проведения ФХО, так и от морфологии и

формы самих кристаллов. Подобные процессы электрохимического восстановления микрокристаллов могут быть использованы для получения протяженных металлических наноразмерных структур, которые могут найти применение в качестве катализаторов для различных химических процессов

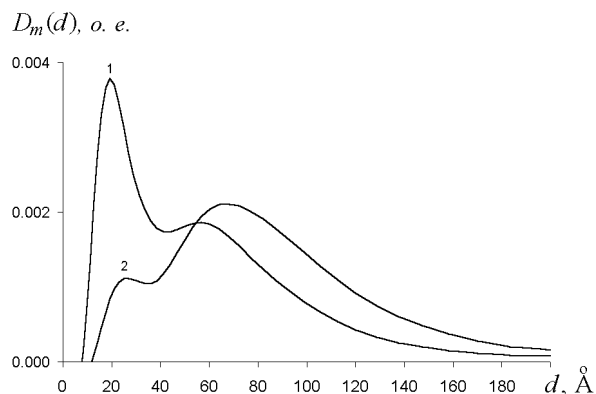


Рисунок 4 – Массовые функции распределения по размерам частиц серебра, полученных с использованием плоских микрокристаллов AgHal, лишенных плотной желатиновой оболочки. 1 – обработка в неразбавленном проявителе; 2 – обработка в разбавленном проявителе.