

УДК 544.228

**ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СЕРЕБРА
В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ
МИКРОКРИСТАЛЛОВ AgHal***Е. И. Казакин, П. В. Лапсина, В. Г. Додонов*

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 протяженные – пленки и нитевидные [1 – 3]. По физическим и химическим свойствам компактные частицы отличаются от пленок. Нитевидные наноструктуры являются промежуточными между компактными и плоскими структурами, поэтому исследование их свойств может быть полезным для выяснения механизмов формирования тех или иных свойств наноструктурированного состояния вещества. 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 нитевидного серебра с диаметром нитей 10 – 20 нм [4, 5].

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

- 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 многочисленными 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 удаления невосстановленного AgHal. Полученные образцы исследовались методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей [6].

Полученные результаты показывают, 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 ($\omega \sim 0.35$); функции распределения, рассчитанные по эллипсоидной модели (рис. 2), получаются гораздо более узкими и одномодальными [7, 8].

Отсутствие филоментарного (нитевидного) Ag может указывать на то, что нитевидные структуры предпочтительно формируются в процессе электрохимического 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) [9, 10], 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 де-

сятков), 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.

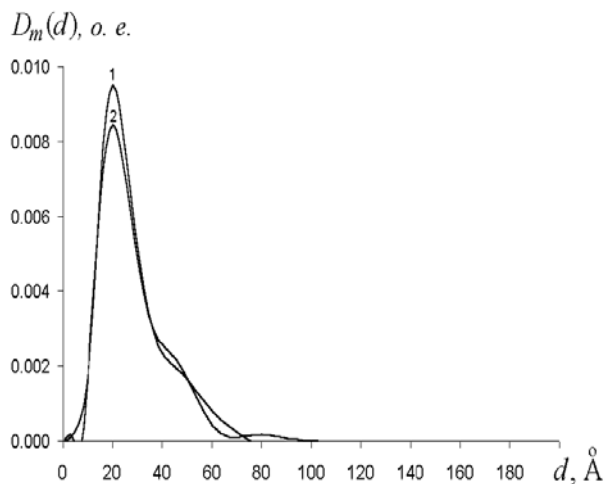


Рис. 1. Массовые функции распределения по размерам частиц серебра, рассчитанные по кривым интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния в приближении однородных сфер: 1 – дисперсия Ag (экспонированный и проявленный образец); 2 – дисперсия Ag (экспонированный, проявленный и фиксированный образец)

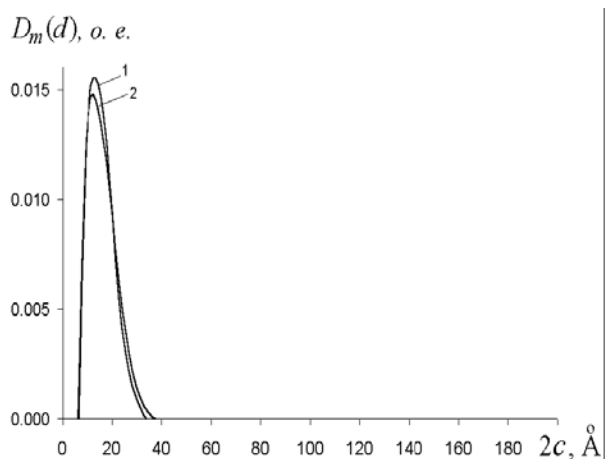


Рис. 2. Массовые функции распределения по размерам частиц серебра, рассчитанные по кривым интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния в приближении эллипсоидов вращения с осевым отношением $c/a = 0.35$: 1 – дисперсия Ag (экспонированный и проявленный образец); 2 – дисперсия Ag (экспонированный,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

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 водно-желатиновом растворе и без предварительного высушивания обрабатывали проявителем различной концентрации. На рис. 3 представлены функции распределения полученных частиц серебра по размерам. Согласно результатам компьютерного моделирования, характерное поведение данных функций при больших значениях d (наличие протяженной пологой правой ветви) свидетельствует о возможной анизотропии 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 формируется нитевидное серебро, свернутое в клубки с характерным размером 60-80 нм. Этот эффект наиболее ярко проявляется при использовании разбавленного проявителя (рис. 4).

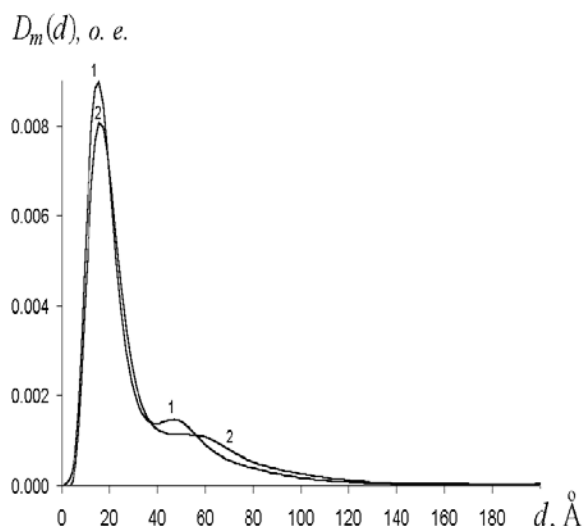


Рис. 3. Массовые функции распределения по размерам частиц серебра, полученных с использованием микрокристаллов AgHal, лишенных плотной желатиновой оболочки: 1 – обработка в неразбавленном (1:10) проявителе; 2 – обработка в неразбавленном проявителе

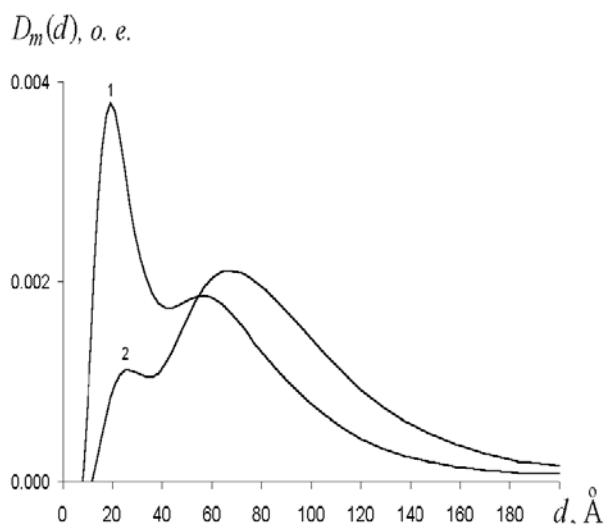


Рис. 4. Массовые функции распределения по размерам частиц серебра, полученных с использованием плоских микрокристаллов AgHal, лишенных плотной желатиновой оболочки: 1 – обработка в неразбавленном проявителе; 2 – обработка в неразбавленном (1:10) проявителе

Аналогичные по форме распределения были получены при обработке золь бромид серебра. Единственным существенным отличием является расположение характерных максимумов на кривых – они соответствуют размерам 20 – 25 и 100 – 125 нм. Электронная микрофотография такой серебряной структуры представлена на рис. 5.

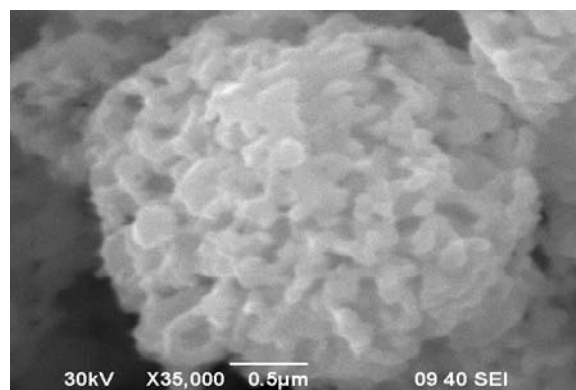


Рис. 5. Электронная микрофотография серебряной частицы, полученной при электрохимическом восстановлении золь AgBr

Известно, что металлическое серебро является парамагнитным материалом, поэтому справедливо можно предположить, что внешнее магнитное поле будет оказывать влияние на процессы формирования частиц серебра при электрохимическом восстановлении микрокристаллов AgHal. Для проверки этого предположения было проведено электрохимическое восстановление AgHal в магнитном поле напряженностью 5 – 25 мТл. Установлено, что металлическое серебро, полученное в магнитном поле, имеет фрактальную (разветвленную, протяженную) структуру, состоящую из нитевидных фрагментов длиной порядка 0.4–0.5 мкм. Во всех исследованных нами случаях длина дифрагирующих фрагментов может во много раз превышать размеры поперечного сечения. Небольшие величины магнитного поля изменяют форму металлической частицы. Серебро, полученное в магнитном поле с $H=5\text{ мТл}$, имеет более рыхлую, ориентированную в пространстве структуру (рис. 6). Предварительные результаты показывают, что эффект воздействия магнитного поля, вероятно, уменьшается с увеличением его напряженности – при напряженности более 10 мТл внешний вид получаемых частиц не отличается от частиц, полученных в отсутствие магнитного поля.

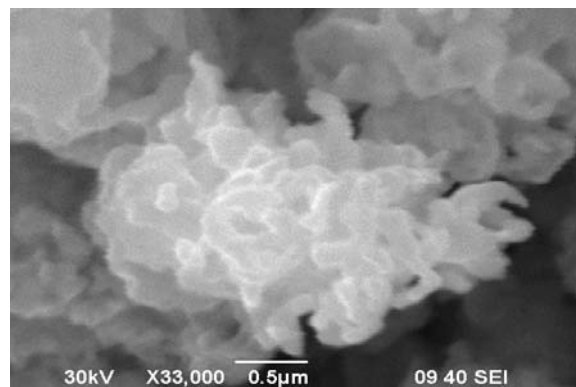


Рис. 6. Электронная микрофотография серебряной частицы, полученной при электрохимическом восстановлении золь AgBr в постоянном магнитном поле ($H = 5\text{ мТл}$)

На основании полученных экспериментальных данных было установлено, что формирование различной структуры металлического серебра в процессе электрохимического восстановления микрокристаллов AgHal зависит как от условий проведения обработки, так и от морфологии и формы самих кристаллов.

Литература

1. Андриевский, Р. А. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. I. Особенности структуры. Термодинамика. Фазовые равновесия. Кинетические явления / Р. А. Андриевский, А. М. Глезер // Физика металлов и металловедение. – 1999. – Т. 88. – № 1. – С. 50 – 73.
2. Андриевский, Р. А. Наноструктурные материалы / Р. А. Андриевский, А. В. Рагуля. – М.: Академия, 2005.
3. Сергеев, Г. Б. Нанохимия / Г. Б. Сергеев. – М.: Университетский книжный дом, 2006.
4. Миура, Т. и др. Исследование механизмов проявления с помощью электронного микроскопа:

[пер. с япон.] / Т. Миура и др.; Хихон сясин гаккайси. – 1983. – Т. 46. – № 1. – С. 18 – 22.

5. Чибисов, К. В. Фотографическое проявление / К. В. Чибисов. – М.: Наука, 1989.

6. Свергун, Д. И. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние / Д. И. Свергун, Л. А. Фейгин. – М.: Наука. – 1986.

7. Dodonov, V. G. The improved method of particle size distribution analysis from the small-angle X-ray scattering data / V. G. Dodonov // Z. Kristallogr. Supplied issue. – 1991. – № 4. – P. 102.

8. Додонов, В. Г. Применение малоуглового рассеяния для анализа структуры неоднородных материалов: пакет прикладных программ / В. Г. Додонов // IX Межд. конф. по радиационной физике и химии неорганических материалов РФХ-9: тез. докл. – Томск, 1996. – С. 139 – 140.

9. Джеймс, Т. Х. Теория фотографического процесса / Т. Х. Джеймс. – Л.: Химия, 1980.

10. Белоус, В. М. Люминесцентные исследования процессов, происходящих при ХС галогеносеребряных эмульсий / В. М. Белоус // Успехи научной фотографии. – М.: Наука, 1989. – Т. 25.