

В. К. Калентьев, О. В. Михайлов

КОАЛЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА МИКРОКРИСТАЛЛОВ БРОМИДА СЕРЕБРА ДЛЯ ПРЯМЫХ ПОЗИТИВНЫХ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Ключевые слова: прямые позитивные фотоматериалы, галогениды серебра (I), микрокристаллы, коллоидные частицы серебра.

Описан оригинальный способ получения микрокристаллов бромида серебра (МК AgBr) с глубинным акцептированием фотоэлектронов и поверхностным акцептированием «фотодырок», основанный на способности содержащихся в них наночастиц элементного серебра акцептировать как фотоэлектроны, так и «фотодырки».

Key Words: direct positive photo-materials, silver(I) halogenides, microcrystals, silver colloid particles.

An original method for producing silver bromide microcrystals (MC AgBr) with a deep acceptance of photoelectrons and superficial acceptance of "photoholes" based on the ability of elemental silver nanoparticles contained in them, to accept both photoelectrons and "photoholes", has been described.

Как известно, одной из весьма важнейших проблем современной нанотехнологии является синтез наночастиц и нанокристаллов. Достаточно заметное место среди тех систем, в которых могут образовываться наночастицы различных химических веществ, занимают коллоидные системы на основе низкомолекулярного полипептида – желатина [1-3]. Эти системы начиная с середины XIX в. служили основой галоген-серебряных фотографических систем и материалов [4] и даже сейчас, несмотря на бурное развитие т.н. цифровых технологий регистрации информации, еще сохраняют свое значение по целому ряду позиций, в частности в промышленной радиографии. В настоящее время известно четыре типа фотографических светочувствительных систем (т.н. «фотографических эмульсий»), содержащих микрокристаллы галогенидов серебра (МК AgHal), предназначенных для изготовления прямых позитивных фотографических материалов, а именно [5]:

- прямые позитивные фотографические эмульсии (ППФЭ) с *поверхностным* акцептированием т.н. «фотодырок» и *глубинным* акцептированием фотоэлектронов в микрокристаллах галогенидов серебра;
- ППФЭ с «вуалированием» МК AgHal, осуществляемым после процедуры экспонирования;
- ППФЭ с *поверхностным* акцептированием электронов и *глубинным* акцептированием «фотодырок» в МК AgHal;
- ППФЭ с раздельным поверхностным акцептированием носителей заряда в МК AgHal.

В настоящей работе предлагается новый оригинальный способ получения МК AgHal на основе бромида серебра(I) с *глубинным* акцептированием фотоэлектронов и *поверхностным* акцептированием «фотодырок» (тип 1), основанный на способности содержащихся в них наночастиц элементного серебра акцептировать как фотоэлектроны, так и «фотодырки» [6]. Данный способ не требует специального сложного оборудования для синтеза монодисперсных эмульсий путем параллельного сливания растворов триоксонитрата (V) серебра(I) AgNO_3 и галогенидов щелочных металлов [5] и позволяет в контролируемых условиях

(а именно – при соответствующих значениях pH и pBr) «заращивать» «ядра» AgHal с созданными на их поверхности центрами из наночастиц элементного серебра, способными акцептировать электроны.

Для реализации такого способа изготовления МК AgHal для ППФЭ первоначально были приготовлены следующие растворы:

Раствор 1:

Желатин обессоленный, г	30.0
Вода обессоленная, мл	500.0
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 10% р-р в глицерине, мл	0.5
«Пеногаситель», мл	6.0

Раствор 2

Триоксонитрат(V) серебра(I), г	128.0
Вода обессоленная, мл	до 500.0

Раствор 3

Тетрахлороаурат(III) водорода $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ («золотохлористоводородная кислота»)	0.08
Вода обессоленная, мл	100.0

Раствор 4

Бромид калия, г	70.0
Вода обессоленная, мл	750.0

Раствор 5

Бромид калия, г	125.0
Вода обессоленная, мл	250.0

Температура *Раствора 1* и *Раствора 2* составляла 60 °С, *Раствора 3* – 20 °С, *Раствора 4* – 46 °С и *Раствора 5* – 58 °С. В рамках данного способа синтеза МК AgBr *Раствор 2* мгновенно вливали при интенсивном перемешивании (скорость вращения мешалки 1000 об/мин) в *Раствор 1*, затем в получившуюся смесь вливали 5 мл *Раствора 3*, после чего выдерживалась временная пауза 1 мин и далее в нее мгновенно вводили *Раствор 4*. Получившуюся при этом суспензию перемешивали при 60 °С в течение 10 минут, после чего в нее опять-таки мгновенно вливали *Раствор 5*. По завершении описанной процедуры ее перемешивали еще 15 мин., охлаждали в течение этого периода до температуры 40 °С и осаждали

из нее твердую фазу действием раствора натриевой соли сульфированной нафталинформальдегидной смолы (т.н. «осадителем НФ»). Образовавшийся при этом осадок AgBr промывали декантацией, после чего диспергировали сначала в 200 мл обессоленной воды в течение 5 мин при 40 °С, затем – в 800 мл 10%-ного водно-желатинового раствора при этой же самой температуре.

Схематично образование МК AgBr для прямых позитивных эмульсий представлено на рис. 1. На *стадии I* путем мгновенного смешения водно-желатиновой суспензии дихлорида олова(II) и водного раствора триоксонитрата(V) серебра(I), сопровождаемого интенсивным перемешиванием, были получены

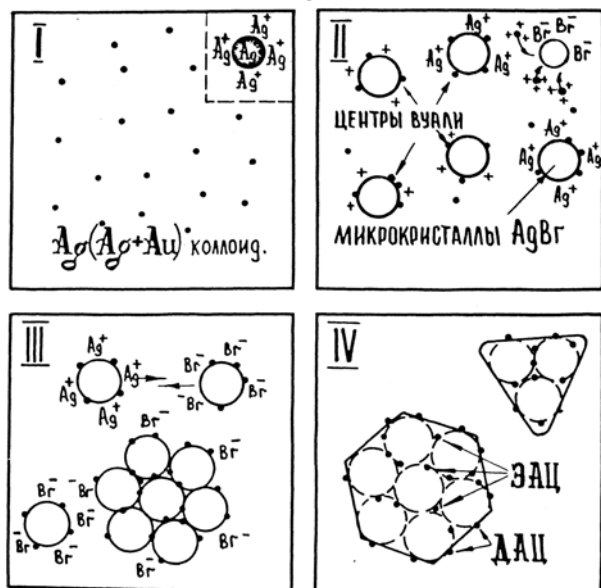


Рис. 1 - Механизм формирования МК AgBr с глубинным акцептированием фотоэлектронов и с поверхностным акцептированием «фотодырок»: I – образование коллоидных наночастиц Ag (Ag+Au); II – образование мелкодисперсных частиц AgBr; III – коалесценция частиц AgBr; IV – формирование блочных октаэдрических и других МК AgHal. (ЭАЦ, ДАЦ – электроно-акцепторные и «дырочно»-акцепторные центры кристаллизации)

наноразмерные коллоидные частицы элементарного серебра. Для увеличения их электроноакцепторной способности они обрабатывались раствором тетра-хлороаурата водорода $H[AuCl_4]$. Полученные таким образом «золотосеребряные» коллоидные наночастицы далее равномерно адсорбируются на поверхности образующихся в процессе синтеза МК AgBr в условиях избытка ионов Ag^+ (*стадия II*). Поскольку МК AgBr находятся в избытке Ag^+ , то их поверхность заряжена положительно; при последующем быстром введении водного раствора бромида калия происходит «перезарядка» поверхности этих МК AgBr в месте введения этого раствора и, как следствие, – коалесценция последних с теми МК AgBr, которые сохранили на своей поверхности прежний положительный заряд (*стадия III*). При выдерживании в избытке бромида калия образовавшихся агрегатов последние в результате перекристаллизации приобретают октаэдрическую или кубооктаэдрическую огранку (*стадия IV*).

В результате описанных процессов образуются МК AgBr, роль «дырок» и электронов в которых выполняют коллоидные золотосеребряные наночастицы; при этом наночастицы (Ag,Au), находящиеся на поверхности таких МК AgBr, преимущественно захватывают дырки, тогда как частицы, находящиеся в глубине, – электроны [6]. Полученные МК AgBr могут применяться в качестве «действующего начала» прямых позитивных фотографических материалов и полиграфических печатных форм.

Литература

1. О.В. Михайлов, Желатин-иммобилизованные металло-комплексы. Москва, Научный Мир, 2004.
2. O.V. Mikhailov, *Inorg. Chim. Acta*, **394**, 1, 664-684 (2013)
3. O.V. Mikhailov, *Nano Reviews*, **5**, Article 21485 (2014), <http://dx.doi.org/10.3402/nano.v5.21485>.
4. Т.Х. Джеймс, Теория фотографических процессов. Ленинград, Химия, 1980.
5. В.К. Калентьев, Б.Г. Хаятов и др., *Вестник Казанского Технологического Университета*, **16**, 2, 25-31 (2013)
6. В.К. Калентьев, Б.Г. Хаятов и др., *Вестник Казанского Технологического Университета*, **16**, 2, 32-38 (2013)