

研究简报

超细颗粒卤化银的制备与稳定性

崔兴品 岳军*

(中国科学技术大学应用化学系, 合肥 230026)

关键词: 超细颗粒卤化银 明胶 聚乙烯醇 透射电镜
分类号: TQ575.23

制备 碘溴化银

卤化银微晶体是一种典型的与成像材料相关的无机微粒子。一个多世纪以来,它所特有的光敏性能使之在成像科学领域中一直占据着重要的地位。近二十年来,纳米粒子化学和物理的迅速发展对于推动成像科学技术前进产生了不可低估的影响。纳米级超细颗粒卤化银的制备与性能研究十分活跃,它不仅对于深入认识卤化银成像机理具有重要意义,而且在形成新的特殊照相材料如超高解像力照相材料等方面起着关键性作用。

超细颗粒卤化银的制备方法基本上可概括为两种,即直接反应法与间接反应法。前者是在某种保护性介质中同时注入银盐与卤盐,使之直接反应而形成超细粒子^[1],后者则是采用间接方法,如AOT可逆胶束法^[2]、均相配合沉淀法^[3]等获得超细卤化银粒子。目前超细卤化银颗粒制备中存在着粒子稳定性差、体系银含量低等问题,造成难以进一步研究其性能,限制了其应用。

我们制备了超细颗粒的碘溴化银,研究了在不同的保护性介质及银含量下粒子的稳定性,为进一步的化学敏化研究奠定了基础。

1 实验部分

1.1 超细颗粒碘溴化银的制备

在充分搅拌下,将新鲜的 AgNO_3 溶液和 KBr-KI 混合液以 $15 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流量同时等速地注入到事先配制的保护性胶体溶液(又称底液)中。反应液的温度为 23°C ,底液的温度为 37°C ,反应持续5分钟即中止,补充加入预先配制的胶液,搅拌均匀,冷冻备用。

在不同介质下及不同银浓度下制备了三种 AgBrI 超细颗粒,其实验条件如表1所示。

1.2 粒子大小的观察

将试样稀释后直接滴在铜网上,于室温下用 HITACH-800 型透射电镜观察粒子并拍摄,对粒子尺寸进行统计,得到平均粒径,并计算均方差($\pm\sigma$),以表征粒子的分散性。

收稿日期:1998-10-21。 收修改稿日期:1998-12-25。

国家自然科学基金资助项目(No. 29743002)。

* 通讯联系人。

第一作者:崔兴品,男,25岁,博士,研究方向:与成像材料有关的无机微粒子。

表1 超细颗粒 AgBrI 的制备条件

Table 1 Preparation Conditions of Ultra Fine AgBrI Particles

No.	AgNO ₃ solution		KBr solution		KI solution		substrate		added gelatin solution		
	C/(mol · L ⁻¹)	V/mL	C/(mol · L ⁻¹)	V/mL	C/(mol · L ⁻¹)	V/mL	gel/(wt%)	PVA(wt%)	V/mL	gel/(wt%)	V/mL
I	1.06	30	1.06	28.5	1.06	1.5	2.50	0.83	240	28.6	70
II	1.06	30	1.06	28.5	1.06	1.5	2.50		240	28.6	70
III	0.71	30	0.71	28.5	0.71	1.5	2.50		240	28.6	70

1.3 粒子稳定性的观察

将 AgBrI 超细颗粒分别进行物理成熟(一成熟)、化学成熟(二成熟),然后进行 TEM 观测。以物理成熟前后粒子尺度与分散性的变化来衡量其稳定性。实验中成熟条件列于表 2 中。

2 结果与讨论

依据所制备的三种超细 AgBrI 颗粒初始的以及物理成熟和化学成熟后的粒子 TEM 照片(具有代表性的两组照片示于图 1-图 4),对粒子大小进行统计与计算,所得到的平均粒径($\bar{d}$)及均方差($\pm\sigma$)一并列于表 2。结果表明在选定的保护性介质中,利用直接反应法均制备出了大小较均匀的纳米级碘溴化银粒子,但其稳定性显示出差异。



图1 颗粒 I 未经成熟的 TEM 照片
Fig. 1 TEM picture of particles I without ripening
($\times 20,000$)

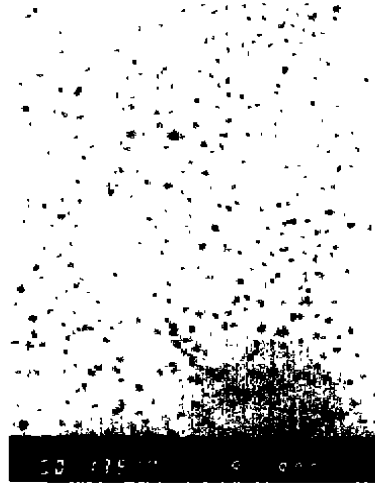


图2 颗粒 I 经物理成熟的 TEM 照片
Fig. 2 TEM picture of particles I after physical ripening at 60°C for 30 min ($\times 20,000$)



图3 颗粒 I 未经成熟的 TEM 照片

Fig. 3 TEM picture of particles I without ripening
($\times 20,000$)

图4 颗粒 I 经物理成熟的 TEM 照片

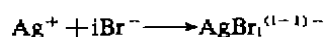
Fig. 4 TEM picture of particles I after physical ripening at 60°C for 5 min ($\times 20,000$)

表2 超细颗粒 AgBrI 的成熟条件、平均粒径及分散性

Table 2 Ripening Condition, Average Diameter $\bar{d}/\text{nm}$ and Dispersivity ($\pm\sigma$) of Ultra-Fine AgBrI Particles

No.	no ripening		physical ripening			chemical ripening		
	$\bar{d}/\text{nm}$	$\pm\sigma$	condition	$\bar{d}/\text{nm}$	$\pm\sigma$	condition	$\bar{d}/\text{nm}$	$\pm\sigma$
I	22.0	0.40	60°C , 30 min	22.0	0.43	55°C , 30 min	22.3	0.44
II	19.1	0.55	60°C , 5 min	23.8	0.82			
			40°C , 15 min	29.8	0.95			
III	21.6	0.44	40°C , 30 min	22.8	0.54			

一般认为形成卤化银微晶的沉淀过程包括两步,即成核过程与生长过程,而成核过程涉及介观相(mesoscopic phase)的纳米粒子。控制新生态卤化银成核质点生长与聚结对于获得粒径较均匀的纳米级粒子至关重要。成核过程通常有三种形式:均相成核、异相成核及二维成核。已有研究表明异相成核^[4]与二维成核^[5]均非主要成核形式,因此可以推断均相成核是卤化银成核是卤化银成核的主要形式。这一成核过程由以下两步完成^[6]:



其中第二步是速率控制步骤,且已由实验求得 $n=3\sim 4$ (对于 AgBr)。需注意的是 Ag_nX_m 只是成核部分的前体,在晶核生长成熟过程中,有一部分较小的晶核复合物可能被溶解掉,只有达到某个临界尺寸的晶核不会被重新溶解。为了使这些晶核生长稳定在所希望的纳米级水平,必须设法阻止可能由于奥斯瓦尔德成熟(Ostwald Ripening)或聚结(Coalescence)而导致的继续长大,为此恰当地控制沉淀过程中的实验条件(如: AgNO_3 与 KBr 溶液的注入速度、反应温度、反应持续时间等)和环境因素(pH、pAg、介质及浓度等)十分重要。其中保护性介质的选择是制备较高稳定性与较好单分散性的纳米卤化银粒子及提高该体系银含量首先必须考虑的。

以明胶-PVA 复合介质作为保护性胶体所制备的超细碘溴化银粒子具有很好的稳定性,虽

先后经历了物理成熟(一成熟)和化学成熟(二成熟)过程,其平均粒径和粒子单分散性均无明显变化(图 1,2 与表 2)。其主要原因可归于两点:所制备的碘溴化银粒子具有良好的单分散性,颗粒间无明显的表面能差异,此时缘于小颗粒溶解,大颗粒长大的奥斯瓦尔德成熟不易发生,其次明胶和 PVA 的协同保护作用有效地抑制了颗粒的聚结、生长。由于制备反应中 Br^- 处于过剩状态,使生成的碘溴化银颗粒表面由于吸附 Br^- 而带负电,且环境 pH 值高于明胶的 pI 值(等电点),使明胶大分子的末端氨基被封闭,仅保留羧基即: $\text{COO}^- - \text{Gel} - \text{NH}_2^+$ $\xrightarrow{\text{pH} > \text{pI}}$ $\text{COO}^- - \text{Gel} - \text{NH}_2$, 整个明胶大分子呈荷负电状态^[7],碘溴化银粒子与其周围的保护性明胶由于同带负电而相互排斥,以致明胶对粒子的包裹比较松散,为 PVA 的端基穿过明胶大分子网格结构中的空隙到达并吸附于粒子的表面提供了有利条件,使得明胶形成的较松散的弹性薄膜(hull)加强为紧密的刚性外壳(shell),包围着粒子。此时明胶与 PVA 构成协同保护作用,有效地抑制了物理成熟过程中超细碘溴化银粒子的生长、聚结,使之具有较高稳定性。

与此形成对照的是单纯以明胶作为保护性胶体制备的超细碘溴化银粒子Ⅱ。我们已经观察到,在与粒子Ⅰ同样温度(60℃)下进行物理成熟仅 5 分钟,粒子Ⅱ即已出现聚结长大,粒子单分散性受到破坏($\pm\sigma$ 值由 0.55 变为 0.82),其平均粒径也由 19.1 nm 增至 23.8 nm,即使将成熟温度降至 40℃,15 min 后 TEM 观测显示出粒子的聚结长大现象仍十分明显,其平均粒径增大至 29.8 nm, $\pm\sigma$ 值变为 0.95(图 4 与表 2)。如果降低银盐浓度来制备碘溴化银粒子,那么即使仍单纯以明胶作为保护性胶体,仍可得到具有一定稳定性的超细碘溴化银粒子Ⅱ。从表 2 的数据可见在 60℃ 下经历了更长时间(30 min)的物理成熟过程后,其平均粒径由 21.6 nm 略增至 22.8 nm,并且基本保持了粒子的单分散性($\pm\sigma$ 值由 0.44 变化为 0.54)。这一结果表明单独以明胶作为保护性胶体时制备的超细碘溴化银粒子的稳定性与“胶银比”(所加入的明胶量与银量之比)有关。虽然明胶可以通过某些基团(如蛋氨酸的硫醚基、组氨酸的亚氨基等)与银离子配合,而包裹在卤化银颗粒表面,形成一种弹性薄膜保护层,但环境中的构晶离子仍可能通过其某些结构空隙扩散进入使粒子长大。在这种情况下,明胶层厚度与致密性就很重要了。胶银比正反映了这一点。可能存在临界胶银比,制备体系中胶银比低于这一临界值(或范围),明胶不能有效地抑制粒子的聚结、长大,所制备的超细碘溴化银粒子不能稳定存在。反之,在低银量或高明胶量,即胶银比超出这一临界值(或范围)时,单纯的明胶作为保护性胶体已足以使所制得的碘溴化银粒子比较稳定。根据本实验结果可计算出临界胶银比在 11.32 : 1 与 7.58 : 1 之间。

3 结 论

实验表明以明胶或明胶-PVA 协同作为保护性介质,采用银盐与卤盐直接反应法在适当的反应条件下均可以制备出平均粒径 20 nm 左右、具有较好单分散性的类球形超细碘溴化银颗粒。对物理成熟和化学成熟后粒子的形貌进行 TEM 观测表明在明胶-PVA 复合介质中,所制备的超细粒子在经历成熟过程后未发生可觉察的聚结、生长,其平均粒径和单分散性基本保持不变,表明该复合介质对纳米粒子具有协同保护作用,而单独以明胶作为保护性胶体所制备之超细颗粒的稳定性则取决于反应体系中明胶量与银量之比(胶银比)。实验表明可能存在临界胶银比值(或范围),制备反应中的胶银比高于临界胶银比值(或范围),则明胶对超细颗粒具有良

好的保护功能,抑制其聚结、生长,粒子稳定性与单分散性较好,反之明胶不能有效地抑制超细颗粒的聚结、生长,颗粒将明显长大。

参 考 文 献

- [1] Thiry H. *J. Photogr. Sci.*, **1987**, *35*(5), 150.
- [2] Johansson K. P., Marchetti A. P., McLendon G. L. *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*(7), 2873.
- [3] LIU Su-Wen(刘素文), FU Sheng-Li(付圣利), YUE Jun(岳 军), ZHANG Mao-Sen(张懋森) *Ganguang Kexue yu Guanghua* (*Chinese J. Photo. Sci. Photochem.*), **1996**, *14*(3), 56.
- [4] Berry C. R., Skillman D. C. *J. Cryst. Growth*, **1968**, *2*, 141.
- [5] Leubner I. H., Jagannathan R., Wey J. S. *Photo. Sci. Eng.*, **1980**, *24*(6), 268.
- [6] a) Tanaka T., Iwasaki M. *J. Imaging Sci.*, **1985**, *29*(3), 86.
b) Iwasaki M., Tanaka T. *Nippon Kagaku Kaishi*, **1984**, *6*, 948.
- [7] KUANG Jia-Ming(旷家明), LIU Shu-Qing(刘淑清) *Processing and Equipment of Gelatin Production* (明胶生产工艺与设备), Beijing: China Light Industry Press, 1998.

PREPARATION OF ULTRA-FINE SILVER HALIDE PARTICLES AND THEIR STABILITY

CUI Xing-Pin YUE Jun

(Department of Applied Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

With gelatin or gelatin+PVA as colloid protective medium and under proper reactive condition, ultra-fine silver iodobromide particles with average diameter of about 20 nm and better monodispersity were prepared by direct reaction of silver nitrate with mixture of potassium bromide and potassium iodide. According to TEM data, it was discovered that gelatin+PVA showed stronger colloid protective power for these ultra-fine particles, which restrained particles' coalescence and growth effectively during physical and chemical ripening, so that there was not observable change of particle size and monodispersity to be found. In the case of only gelatin as colloid protective medium to prepare ultra-fine silver iodobromide particles, particles' stability in the process of physical ripening depended on the ratio of gelatin amount to silver content as the preparing reaction. It appears that there exists a critical ratio of gelatin amount to silver content for particles' stability. When experimental ratio of gelatin amount to silver content in the reaction was over this critical ratio, gelatin can protect ultra-fine particles against coalescence and growth to a considerable degree. On the contrary, the particle size became significantly large in the process of physical ripening due to decrease of gelatin protective power if the experimental ratio was lower than this critical ratio.

Keywords: ultra-fine silver halide particle gelatin polyvinyl alcohol (PVA) TEM