

УДК 71.023.7+778.33

А.Е. КОЛЯГО

ФОРМИРОВАНИЕ ЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ВОДНОЙ СРЕДЕ В ПРОЦЕССЕ РЕДОКС-ДИСПЕРГИРОВАНИЯ

The redox-dispergation process of silver obtained by means of cementation method has been studied. Ag-particles obtained by redox-dispergation in aqueous media have sizes in the range of 1-10 nm. Morphology of silver particles put into the redox-solution influences the dispergation process duration which increased when there is a texture of Ag deposition.

Процесс редокс-диспергирования является одним из способов усиления видимого серебряного фотографического изображения [1-3], а также получения полихромных изображений, состоящих из малых частиц серебра [4-6]. Его суть состоит в окислении и последующем восстановлении формирующего химически проявленное изображение серебра, что приводит к образованию Ад-частиц, размер которых в 10-1000 раз меньше исходных [1-6].

Процессы усиления галогенсеребряного изображения и получения полихромных изображений путем редокс-диспергирования серебра черно-белых фотослоев происходят в желатиновой матрице, которая может иметь различную степень жесткости, зависящую, как правило, от введения дубильных веществ (ацетата хрома, формальдегида, глиоксаля и др.) [7]. Проведенные ранее исследования показали, что в случае высокой жесткости процесс редокс-диспергирования может быть затруднен из-за диффузионных ограничений. Осуществление указанного процесса зависит от эффективности доступа компонентов редокс-раствора к частицам серебра. В связи с этим логичным продолжением работ, связанных с получением Ад-частиц в процессе редокс-диспергирования и изучением влияния различных факторов на их параметры, является исследование данного процесса в водной среде. Такое исследование позволяет углубить представление о характере влияния среды на параметры формируемых частиц и определить возможность использования указанного процесса для диспергирования серебра, полученного нефотографическим методом.

Целью данной работы является разработка способа формирования малых частиц серебра в процессе его редокс-диспергирования в водной среде.

Материал и методика

Объектом исследования являлись частицы серебра, полученные контактным восстановлением ионов серебра из раствора AgNO_3 с концентрацией $10^{-3} \div 10^{-2}$ моль/л на алюминиевой пластинке при температуре 18 ± 2 °С. Пластинку предварительно активировали, для чего непосредственно перед внесением в раствор нитрата серебра ее обрабатывали в 0,2 моль/л растворе щелочи в течение 5 мин при температуре 65 ± 5 °С. Осадок серебра, сформированный на алюминиевой пластинке в процессе контактного восстановления в течение 10-12 ч, промывали дистиллированной водой. Морфологию полученных серебряных частиц изучали методом сканирующей электронной микроскопии с помощью растрового цифрового микроскопа LEO 1420. Структуру осадка определяли рентгенографически на дифрактометре HZG-4A (Карл Цейс, Йена) с применением CoK_α -излучения.

Редокс-диспергирование указанных Ag-частиц осуществляли в растворе следующего состава: феррицианид калия (окислитель) - 0,07, борогидрид натрия (восстановитель) - 0,4, щелочь - 0,32 и моноэтаноламин - 3,4 моль/л (далее - редокс-раствор) [8, 9].

Полученные частицы серебра исследовали методом оптической спектроскопии на приборе Specord M 40 (Карл Цейс, Йена) в диапазоне длин волн λ от 300 до 900 нм, а также методом просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе LEO-906E. Образцы препарировали путем нанесения капли взвеси частиц серебра в воде на коллодиевые пленки, закрепленные на медных сеточках. Изменение концентрации феррицианида калия в процессе редокс-диспергирования определяли фотокolorиметрически на приборе КФК-2 с использованием синего светофильтра ($\lambda_{\text{max}} = 430$ нм).

Результаты и их обсуждение

При восстановлении ионов серебра из 10^{-3} моль/л раствора AgNO_3 на алюминиевой пластинке образуется блестящий осадок со слабой адгезией, представляющий собой, согласно рентгеноструктурным данным, текстурированный осадок серебра. Такое серебро имеет вид тонких пластинок с неровными краями (рис. 1), длина большинства которых составляет от 1 до 20 мкм, толщина - 0,2-0,6 мкм.

На формирование подобной структуры серебра оказывает влияние ряд факторов, основным из которых является концентрация раствора AgNO_3 . Текстурированный Ag-осадок образуется при концентрации $5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. При более высоких ее значениях на поверхности алюминия формируется темный рыхлый осадок серебра со слабо выраженной текстурой. Область когерентного рассеяния для него составляет от 30 до 50 нм, а на снимках видны конгломераты частиц разного размера, наиболее крупные достигают 15 мкм (см. рис. 1). Использование в данном исследовании Ag-осадка различной морфологии связано с выявлением влияния структуры исходного серебра на ход процесса редокс-диспергирования.

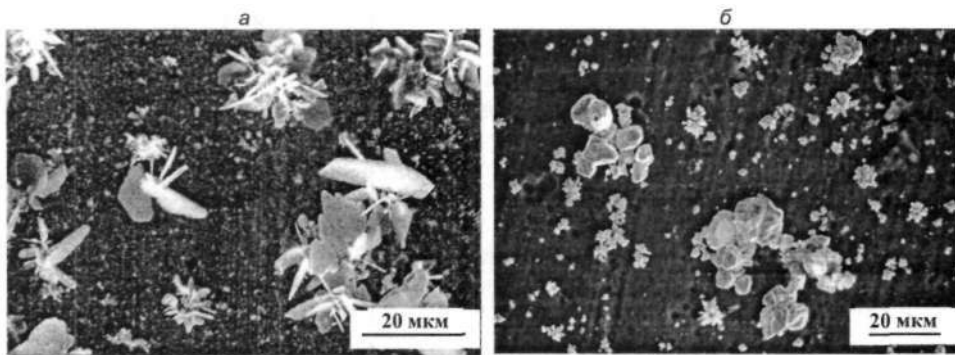


Рис. 1. Частицы серебра, полученные контактным восстановлением его ионов на алюминиевой пластинке из водного раствора AgNO_3 с концентрацией: а – 10^{-3} и б – 10^{-2} моль/л

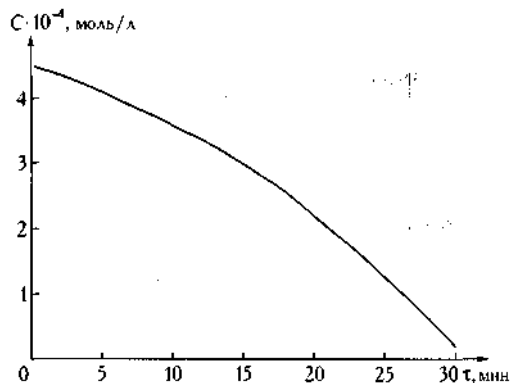


Рис. 2. Изменение концентрации феррицианида калия в процессе редокс-диспергирования

Фиксированное количество осадка серебра помещали в редокс-раствор (из расчета 2 мг Ад на 10 мл раствора), после чего началось интенсивное выделение водорода, а первоначальная ярко-желтая окраска раствора постепенно становилась менее интенсивной, что обусловлено снижением концентрации окислителя (феррицианида калия) за счет его взаимодействия с серебром (рис. 2). В процессе диспергирования редокс-раствор оставался прозрачным в течение 30-35 мин для рыхлого осадка и 70-90 мин для текстури-

рованного, а затем происходило его резкое помутнение с образованием коллоидного раствора серебра. Таким образом, влияние морфологии серебряного осадка на процесс редокс-диспергирования в первую очередь сказывается на его длительности. При рыхлой структуре осадка процесс завершается быстрее, чем в том случае, когда исходное серебро обладает выраженной текстурой.

Электронно-микроскопический анализ частиц, полученных в результате редокс-диспергирования серебра в водной среде, свидетельствует об образовании сфероидальных частиц, размеры которых находятся в диапазоне 1-10 нм (рис. 3). Средний размер частиц составляет 1,9 и 2,9 нм для рыхлого и текстурированного осадков серебра соответственно. Максимальное поглощение частиц наблюдается при 390 нм (рис. 4), после чего оптическая плотность D плавно уменьшается при смещении в длинноволновую область спектра. Такой спектр поглощения соответствует частицам серебра, размеры которых не превышают 10 нм [10]. Рентгенофазовый анализ осадка, полученного путем центрифугирования коллоидного раствора, свидетельствует о его рентгеноаморфности, что подтверждает высокую степень дисперсности частиц. Качественная реакция с л-диметиламинобензилиденроданином на ионы серебра свидетельствует о его наличии в осадке. Взаимодействие указанного реагента с Ag^+ в кислой среде приводит к образованию красно-фиолетового осадка [11].

Однорастворный процесс редокс-диспергирования серебра имеет сложный механизм, основанный на реакции между компонентами редокс-раствора - феррицианидом калия и борогидридом натрия, замедленной в щелочной среде. Серебро заметно ускоряет реакцию и при этом изменяет свою структуру с образованием наноразмерных частиц.

Рассмотренный в настоящей работе процесс редокс-диспергирования серебра, сформированного методом контактного восстановления, как и большинство химических методов получения металлических коллоидов [12, 13], приво-

дит к образованию малых частиц серебра в водной фазе. В отличие от методов, основанных на восстановлении серебра из растворов его солей в присутствии стабилизатора, метод редокс-диспергирования базируется на принципиально ином подходе: формирование наноразмерных частиц серебра в водной среде происходит в результате диспергирования более крупных его частиц, которые вносятся непосредственно в редокс-раствор в начале реакции.

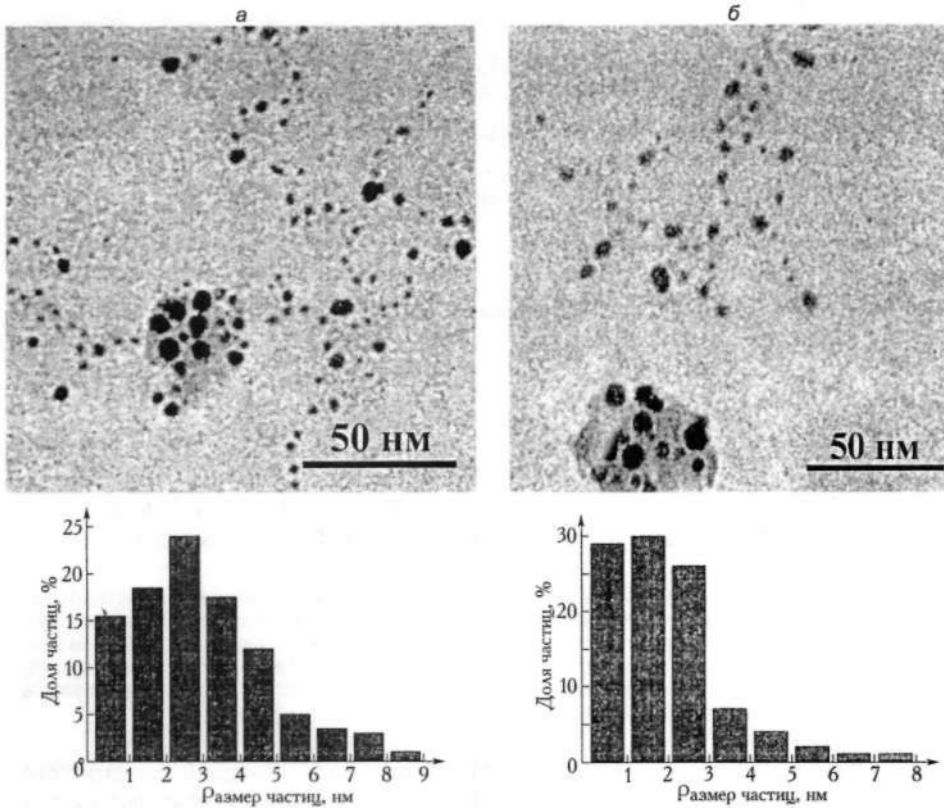


Рис. 3. ЭМ-снимки Ag-частиц, полученных в результате редокс-диспергирования серебра, сформированного контактным восстановлением из раствора AgNO_3 с концентрацией: а – 10^{-3} и б – 10^{-2} моль/л и диаграммы распределения их по размерам

Таким образом, осуществляемый непосредственно в водной среде процесс редокс-диспергирования серебра приводит к образованию частиц высокодисперсного серебра, размер частиц которого составляет от 1 до 10 нм. Различие морфологии осадка серебра, вносимого в редокс-раствор, влияет на длительность процесса, однако параметры частиц после диспергирования существенно не зависят от структуры исходного серебра. Это открывает новые возможности использования процесса редокс-диспергирования в качестве способа формирования наноразмерных частиц серебра в жидкой фазе и свидетельствует о его перспективности для создания наноструктурированных систем на основе серебра.

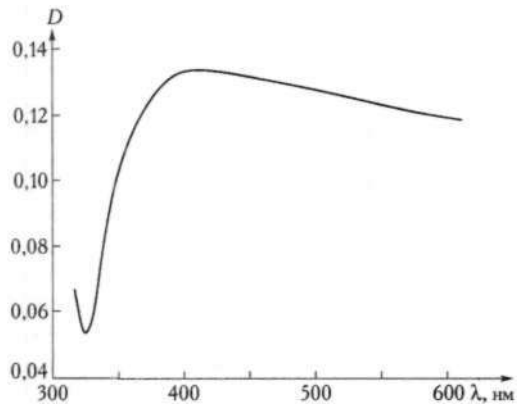


Рис. 4. Спектр поглощения Ag-частиц, полученных в процессе редокс-диспергирования серебра

1. Браницкий Г.А., Корзун Г.М., Рахманов С.К. и др. // Вестн. АН БССР. Сер. хим. наук. 1986. №1. С. 102.
2. Branitsky G.A., Korzun G.M., Rakhmanov S.K. et al. // Intern. Congr. Photogr. Sci. Proceedings. Koln, 1986. P. 481.
3. Корзун Г.М., Рахманов С.К., Кузьмичев А.А., Свиридов В. В. // Вестн. АН БССР. 1988. №6. С. 96.
4. Свиридов В.В., Сташенок В.Д., Браницкий Г. А. и др. // Вестн. АН БССР. 1987. №1. С. 82.
5. Свиридов В.В., Браницкий Г.А., Сергеева О.В. и др. // Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии. 1988. Т. 33. № 1. С. 71.
6. Sviridov V.V., Branitsky G.A., Sergeyeva O.V. et al. // J. Inf. Rec. Mats. 1993. Vol. 20. P. 345.
7. Редько А.В. Основы черно-белых и цветных фотопроцессов. М., 1990.
8. Сергеева О.В., Сташенок В.Д., Браницкий Г.А. // Журн. науч. и прикл. фотографии. 2003. Т. 48. № 4. С. 45.
9. Коляго А.Е., Рахманов С.К., Сергеева О.В., Сташенок В.Д. // Вестн. НАН Беларуси. 2005. № 3. С. 50.
10. Creighton J.A., Eadon D.G. // Faraday Trans. 1991. Vol. 87. № 24. P. 3881.
11. Пятницкий И.В., Сухан В. В. Аналитическая химия серебра. М., 1975.
12. Ролдугин В.И. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 10. С. 899.
13. Ершов Б. Г. // Рос. хим. журн. 2001. № 3. С. 20.

Поступила в редакцию 08.07.05.

Анастасия Евгеньевна Коляго - младший научный сотрудник НИИФХП БГУ.