•研究论文•

单分散微/纳米卤化银乳剂的光吸收特性研究—— 立方体乳剂和氯化银{100}面扁平颗粒乳剂

李智郑彤彭必先陈丽娟* (中国科学院理化技术研究所北京 100101)

摘要 重点研究了系列立方体乳剂和氯化银{100}面T-颗粒乳剂的光吸收特性.通过调变乳剂制备的各项参数,成功地制备了系列立方体卤化银乳剂及氯化银{100}面扁平颗粒乳剂.经过TEM和SEM进行观察,统计颗粒的形貌、粒径,确定系列立方体乳剂微晶的粒径分别为: 80,150,600 nm;得到的氯化银{100}面扁平颗粒乳剂微晶的等效粒径为 1400 nm,且形态比不小于 7.经过对明胶-乳剂层和片基的反射和透射光谱测试,计算了不同形貌、不同粒径 AgCl(Br)乳剂体系的光吸收系数,比较了相对光吸收能量.实验发现:纳米级卤化银立方体的光吸收在可见光谱区始终保持有较高值,主要吸收峰与其它颗粒相比明显发生了红移;氯化银{100}面T-颗粒乳剂在本征吸收区及可见光区域都有独特的光吸收性能.

关键词 氯化银乳剂;纳米尺度;{100}面扁平颗粒;立方体颗粒;光吸收

Light Absorption Properties of Monodispersed Micron/Nano-sized Silver Halide Emulsions: Cubic Silver Halide and AgCl {100} T-grain

LI, Zhi ZHENG, Tong PENG, Bi-Xian CHEN, Li-Juan* (Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101)

Abstract A silver chloride {100} T-grain emulsion and a series of cubic silver halide emulsions were prepared by varying the parameters correctly during nucleation and growing processes of grains. After the observation of SEM and TEM, following statistical data were obtained: the diameters of the cubic microcrystal are 80, 150, 600 nm respectively, the equivalent circular diameter (ECD) of the {100} tabular microcrystal is 1400 nm and the shape ratio (ratio of ECD to thickness of a grain) is not less than 7. The absorbencies and the relative absorbed energy of the emulsions were calculated and then compared with each other. It can be easily found that the nano-sized AgX microcrystal retained the high light absorption in visible light region and obtained a red shift of its peak, and the absorbance of the AgCl {100} T-grain emulsion was also particular.

Keywords silver chloride emulsion; nano-sized; {100} face tabular grain; cubic microcrystal; light absorption

近十年来,卤化银技术取得的进步是显而易见的, 尤其在卤化银微晶制备技术领域.其中单分散性较好的 卤化银纳米颗粒乳剂和氯化银{100}面扁平颗粒(T-颗 粒)乳剂微晶的制备,使银盐影像技术得以在影像质量 方面,特别是高感光度方面进一步发掘自身潜力,从而 在影像产业新时期的竞争中保有一席之地.

制备感光度分布集中的单分散乳剂颗粒具有非常 重要的意义. 虽然目前已经制备出了各种单分散的模型

^{*} E-mail: chenlijuan@mail.ipc.ac.cn

Received September 29, 2005; revised December 14, 2005; accepted January 24, 2006.

乳剂,但实用乳剂颗粒的尺寸分布仍然很宽,改进余地 很大,这要求从不同方面和层次深入探讨单分散乳剂颗 粒的制备与相关性能.

氯化银{100}面 T-颗粒乳剂微晶充分结合了氯化银 乳剂和扁平微晶乳剂的优点^[1,2]:它在感蓝区的本征吸 收低,颗粒性波动小,横向散射少,遮盖率高,利于薄 层涂布,显定影速度快,冲洗液补充量少,对环境污染 轻微等.这些集中的优势体现了现代银盐感光发展的高 感光度、低能消耗的趋势,突显了它在卤化银成相体系 中的巨大发展潜力,从而使该乳剂倍受当代国内外影像 科学研究人员的关注.

随着纳米科技的发展,纳米卤化银颗粒的研究也逐 渐深入^[3,4],人们期望以更低的银耗量获得可控有序的 感光材料,进而追求更高的影像质量.

乳剂微晶的光吸收性能是影响乳剂感光度的基本 要素之一,也可以用于评价乳剂卤化银的本性及其晶体 形状的优越性. 庄思永研究组^[5]在国内率先从事卤化银 涂层的光吸收测定研究,岳军研究组^[6]也进行了金属掺 杂的多分散溴化银乳剂的光吸收测定. 光吸收数值是通 过测量某光谱区域内片基-明胶-乳剂层的反射和透射 系数,再经过计算得出的.

设乳剂胶片对于入射光的反射率为 R_{Σ} ,透射率为 T_{Σ} ,吸光率为 A_{Σ} ,则:

$$R_{\Sigma} + T_{\Sigma} + A_{\Sigma} = 1 \tag{1}$$

由于乳剂胶片是由明胶-卤化银乳剂层和片基两部 分迭加而成,测量所得数据是这样一个双层体系的总结 果.因此在计算单独的明胶-卤化银乳剂层光吸收值时, 应考虑如下两点:其一,必须考虑片基对于光的反射和 吸收,并在计算中加以扣除;其二,片基对入射光的反 射,将使乳剂层中增加一个二次吸收过程,这在计算中 也不能忽视.

设空白片基对入射光的反射率为 R_b,透射率为 T_b, 吸光率为 A_b,则

$$R_{\rm b} + T_{\rm b} + A_{\rm b} = 1 \tag{2}$$

又设明胶-卤化银乳剂层对于光的反射率为 R_e,透射率 为 T_e,吸光率为 A_e,那么对于乳剂-片基双层结构,有:

$$T_{\Sigma} = T_{\rm b} \times T_{\rm e} \tag{3}$$

$$A_{\Sigma} = A_{\rm e} + A_{\rm e} \times (R_{\rm b} \times T_{\rm e}) + A_{\rm b} \times T_{\rm e} \tag{4}$$

$$R_{\Sigma} = R_{\rm e} + (R_{\rm b} \times T_{\rm e}) \times (1 - A_{\rm e}) \tag{5}$$

式(4)中等号右端第二项为片基的反射光造成的乳剂二次吸收的修正项.由式(1)~(3)算得 A_{Σ} , A_{b} , T_{e} 后代入式(4),整理后可得:

$$A_{\rm e} = 1 - \frac{T_{\Sigma} + R_{\Sigma} T_{\rm b}}{T_{\rm b} + R_{\rm b} T_{\Sigma}} \tag{6}$$

式中 T_{Σ} , R_{Σ} , T_b , R_b 均为可测量数据,故由式(6)可计算出 明胶-卤化银乳剂层的光吸收率 A_e .用相对光吸收能量 值(E_r)能更好地比较乳剂的光吸收差异, E_r 可通过计算 得出,也可计算光吸收曲线在可见光谱范围内的积分面 积作相对比较.

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

电脑控制双注仪为中国科学院理化技术研究所自行研制,可自动控制乳化过程中的pH、温度、搅拌速度及离子过饱和状态.使用日本JEOL JEM-200CX 透射电子显微镜(TEM).扫描电子显微镜(SEM)为日本日立公司 Hitachi S-4300.乳剂及片基的反射、透射数据由带 ISR-3100 积分球附件的岛津(Shimadzu)UV3101PC 光谱 仪测试、记录.

乳化主要用英国产惰性明胶,平均分子量为 160000 道尔顿.氯化银{100}面 T-颗粒乳剂使用的是自 制的氧化明胶^[7].所用化学试剂除硝酸银为照相纯外, 其它均为分析纯.使用电导率小于 5 μS•cm⁻¹的去离子 水.

1.2 乳剂的制备

使用双注仪制备立方体 AgCl 乳剂和 AgBr 乳剂: 温度 65 ℃, pAg=7.0 (pAg=-lg[Ag⁺]), pH=5.5~6.0; 控制不同晶体生成条件, 得到不同粒径的晶体.

氯化银 {100} 面 T-颗粒乳剂采用分段乳化的方法^[1,8,9]制备.在成核阶段高速搅拌(>3000 r/min),加入 摩尔分数为 0.003 (KI/AgX)的 KI 稀溶液作晶形调变剂; 生长阶段,控制温度 35~70 ℃, pAg 为 7.0~6.1, pH 在 5.5~6.0 之间,限定 AgNO₃和 NaCl 溶液的浓度和比例, 由 10~25 mL•min⁻¹ 递增的速度加料后,奥氏成熟 60 min 以上,得到{100}扁平的氯化银微晶乳剂.

1.3 氯化银乳剂的 TEM/SEM 观察及粒径统计

使用酶解或高温水解的方法,除去乳剂中含有的明胶蛋白保护层^[8].用 TEM 观察不含明胶的 AgX 颗粒,并利用照片进行粒径测量和统计.

AgX 颗粒在真空下喷金镀膜后使用 SEM 观察, 主要通过颗粒的堆积观察颗粒侧面, 测量颗粒厚度, 统计氯化银{100}面 T-颗粒乳剂的等效粒径和形态比.

1.4 氯化银乳剂的光吸收测量

将乳剂以 7 g•m⁻² 的银量涂布在聚酯片基上,干燥 后, 裁成 3 cm×3 cm 样片, 避光保存,同时裁取空白片

基样片,用于氯化银乳剂的光吸收测量.

使用光谱仪进行光谱测试.测试反射光谱(DRS)时, 使用积分球附件,得到的反射信号是相对于参比样品海 伦的反射百分数(*R*%),扫描速度为 0.5 nm•s⁻¹,在 VIS/ UV 光谱范围,从 1000 nm 扫描到 300 nm,扫描数据在 计算机中以 0.5 nm 的间隔被记录. 绘制反射值/透射值 与扫描波长之间的对应曲线,并得到反射光谱图/透射 光谱图.

对空白片基、氯化银{100}面 T-颗粒乳剂胶片及氯 化银立方体乳剂胶片,分别检测它们的 T 和 R值.测试 的结果 T_b , R_b , T_{Σ} , R_{Σ} 代入式(6)中,计算光吸收,绘制光 吸收曲线,计算光吸收曲线在 300~750 nm 的积分面积, 相对地比较光吸收能量.

2 结果与讨论

2.1 乳剂的制备与表征

本文制备了 5 种不同的卤化银乳剂,均用 TEM 观察统计了晶形及粒径. 还对氯化银{100}面 T-颗粒乳剂用 SEM 进行了形态分析,测试结果参见表 1,文中将以表中的乳剂编号简称某一乳剂.

	表1	制备各乳剂的晶形、粒径统计表
Table 1	Morp	hology and diameter distribution of the grains

No.	Halide	Shape of grains	Diameter/nm
1	AgBr	Cubic	600
2	AgBr	Cubic	150
3	AgCl	Cubic	150
4	AgCl	Cubic	80
5	AgCl	{100}T-grain	1400

图 1(a)给出了立方体 AgCl 乳剂 No. 3 的 TEM 照片; 图 1(b)为 AgCl{100}面T-颗粒乳剂 No. 5 的 TEM/SEM 照片.

图 2 是 No. 4 乳剂的 TEM 照片及粒径分布统计图.

2.2 AgBr 立方体乳剂的大小对于光吸收的影响

本课题研究了不同粒径的单分散立方体 AgBr 乳剂 No. 1 和 No. 2 的光吸收.两种乳剂经电镜检测,粒径有 较大差异,分别为 600 和 150 nm.图 3 对比了两种乳剂 的光吸收与波长关系,曲线上的数字表示该曲线在 300~750 nm 的积分面积.在全波长范围内, No. 2 乳剂的 光吸收值(A)普遍低于 No. 1,这一吸收的降低与已有的 研究事实相符合:对于纳米级及接近纳米级别的卤化银 立方体乳剂而言,随着粒径减小、平均受光面积下降,接 受的光量就减少,因而比常规乳剂有低得多的感光度. 但本项工作却还发现:在 No. 2 乳剂颗粒尺度比 No. 1 降 低了约3倍的前提下, 300~450 nm 范围内光吸收实验

835



图 1 乳剂照片 (a) AgCl 立方体颗粒 TEM 照片; (b) AgCl{100}面 T-颗粒 TEM/SEM 照片 Figure 1 Images of emulsions

(a) cubic AgCl grains; (b) TEM/SEM image of AgCl {100} T-grains



图 2 AgCl 立方体颗粒的 TEM 照片(a)及其粒径分布图(b) Figure 2 TEM image of the 80 nm AgCl cubic grains (a) and their diameter distribution (b)

中A值却只降低了约10%~20%;此外,300~450 nm范 围内总的吸收仍保持在50%~80%之间;而在575~675 nm范围内, No. 2的A值还要高于No. 1乳剂近10%;最 重要的一点,从300~750 nm曲线积分面积看来, No. 2 的相对光吸收能量 *E*_r还要高于 No. 1乳剂. 这表明:虽 然绿区和红区的感光度提高仍然要依靠感绿和感红光 谱增感染料来实现;但在绿区和红区随着颗粒粒径减 小, AgBr 纳米粒子的A值和*E*_r不降低反而升高,并且在 可见光谱区始终保持有较高A值和*E*_r的特性,将为提高 AgBr 纳米颗粒的本征(内禀)感光度提供研究依据.







The number on the line denotes the integral area of the line

2.3 单分散性 AgBr 和 AgCl 立方体的光吸收比较研究

不同卤素的立方体乳剂 No. 2 (AgBr)和 No. 3 (AgCl),颗粒粒径均为 150 nm. 在微米级尺度范围,氯 化银乳剂颗粒光吸收一般要比溴化银小. 本文重点研究 了接近纳米范畴的单分散氯化银和溴化银乳剂颗粒 (150 nm)的光吸收状况.

图 4 比较了相同粒径分布的 AgBr 和 AgCl 立方体 乳剂的光吸收图谱,表明 AgCl 与 AgBr 本征吸收的明显 差别:在本征吸收区 300 nm 处 AgCl 颗粒的光吸收,比 同尺度的 AgBr 颗粒要低约 13%;而当波长到 350 nm 附近时,两种乳剂的光吸收数值相接近,保持在 82%左 右的很高的数值,且在本征区 AgCl 乳剂的光吸收峰较 AgBr 明显尖锐.实验同时发现在可见光区域附近 AgCl 立方体乳剂表现出反常的光吸收现象,在 550~650 nm 可见光区,AgCl 的 A 值要高出 AgBr 约 40%~60%,且 在 700 nm 以后,两种乳剂的 A 值又趋于一致.从 300~750 nm 范围内二者的相对光吸收能量 *E*r 来看, AgCl 乳剂比 AgBr 乳剂要低 15%左右.





图 4 100~200 nm AgCl 与 AgBr 颗粒的光吸收曲线 曲线上的数字表示该曲线在 300~750 nm 的积分面积

Figure 4 Curves of light absorption of cubic AgBr and AgCl emulsions

The number on the line denotes the integral area of the line

显示了 No. 2 和 No. 3 乳剂的光反射和透过率随波长变 化的曲线. 从图 5 可知:在 300~440 nm 范围内, 150 nm 的氯化银立方体乳剂 No. 3 的透过率很低,在 5%左右; 反射率也只有 11%~30%.使用(6)式,代入上述结果便 可使图 4 中吸收率 A 在 350 nm 处保持很高值.而在 500~650 nm, 150 nm 的氯化银立方体对光的反射,要 比同样大小的溴化银立方体的反射率低得多,并且在这 段波长范围内,溴化银与氯化银的反射值几乎是随波长 增大而平行地移动,两曲线的 R 值大约相差 30%.因此 在可见光区后半段,氯化银立方体的光吸收值反而超过 了 AgBr 立方体.



图 5 100~200 nm AgCl 与 AgBr 颗粒透过及反射曲线 Figure 5 Reflectance and transmission curves of the cubic AgCl and AgBr emulsions

对于氯化银体系来说,由于其相对光吸收能量低, 提高本征区的内禀感光度是很难的.而此处在本征区获 得的比较尖锐且最大吸收与 AgBr 接近的光吸收,以及 可见光区内高于 AgBr 乳剂的光吸收值将给内禀感光度 的提高留下更多的发展空间,这有待进一步地研究并利 用这种现象提高纳米级氯化银单分散立方体乳剂的感 光性能.

2.4 不同粒径的立方体 AgCl 乳剂的光吸收比较

AgCl 乳剂 No. 3 (150 nm)与 No. 4 (80 nm)比较, 粒 度相差近 1 倍. 图 6 是它们的光吸收曲线图. 从图中可 以看出: 在 300 nm 时, No. 3 的 A 值为 70%而 No. 4 的 A 值却骤然降至零; 在 340~360 nm 附近, No. 4 的 A 值比 No. 3 低 10%左右; 在 380 nm, 二者的 A 值不相上下; 400~450 nm 范围内, No. 4 的 A 值一直比 No. 3 小, 相 差比较悬殊(50%~80%); 在近紫外区的 300~450 nm 范围, 相对于 No. 3 的峰位 330 nm 而言, No. 4 的峰出现 了红移, 由 330 nm 移至 350 nm.





Figure 6 Curves of light absorption of cubic AgCl emulsions with different size

The number on the line denotes the integral area of the line

从积分面积看, 粒径相对较小的乳剂 No. 4 的相对 光吸收能量低于乳剂 No. 3. 显然, 当 AgCl 乳剂的粒度 进入纳米范围后,由于颗粒粒径减小,光吸收明显降低, 但是总量仍可维持原有吸收能量的 80%左右,这样仍能 够保证乳剂本征区相对较高的感光度.此外,不难发现: 与微米级的 AgCl 乳剂颗粒比较,由于吸收峰的红移以 及可见光谱区吸收峰的高度的变化幅度较小,传统乳剂 中在蓝光区与绿光区之间出现的光吸收"低谷"^[10]可能 得到有效的提升,这样将十分有利于其后的感蓝及感绿 染料光谱增感,据此也可推测纳米级 AgCl 乳剂经增感 后,可能比传统使用的乳剂更易获得高感光度.

2.5 AgCl {100}面扁平乳剂的光吸收研究

制得的氯化银{100}面扁平乳剂 No. 5 的等效粒子直 径为 1400 nm,厚度小于 200 nm.其形态比大于 7.测定 氯化银{100}面扁平乳剂光吸收的目的之一,是要了解随 着立方体颗粒的扁平化,在氯化银的本征区和可见光区 范围内光吸收会发生怎样的变化,这种变化会对 AgCl {100}面扁平乳剂微晶的感光度可能产生何种影响.

图 7 是氯化银{100}面 T-颗粒乳剂和空白片基的反 射及透射光谱图,即式(6)中的 T_{Σ} , R_{Σ} , T_{b} , R_{b} 四个参数随 波长的变化曲线.



图 7 AgCl{100}面 T-颗粒乳剂和空白片基的反射及透射光谱 图

Figure 7 Reflectance and transmission curves of the {100} T-grains and the blank base

图 8 是 No. 5 乳剂的光吸收曲线. 由图 8 可知: 首先, 尽管 AgCl{100}面扁平乳剂微晶的粒径达到了 1 μm 以 上,但其颗粒厚度却不足 200 nm,这样超薄的乳剂颗粒 在 300~400 nm 光谱范围仍有一个很强的吸收峰,它 的峰位置也仍然在乳剂本征区的 340 nm 左右且吸收值 A 高达 80%,在可见光区域光吸收值 A 在 20%~22%之 间,这表明在本征区内,AgCl{100}面扁平乳剂微晶仍 然有很强的光吸收能力,即可能获得较高的感光度,这 些实验事实,印证了微晶在感光度及光谱增感方面体现 的优势;但其曲线积分面积,即相对的光吸收能量与上 述各乳剂相比较低,也说明实现 AgCl{100}面扁平乳剂



图 8 AgCl{100}面扁平乳剂微晶的光吸收曲线 曲线上的数字表示该曲线在 300~750 nm 的积分面积

Figure 8 Curve of light absorption of the AgCl {100} T-grain emulsion

The number on the line denotes the integral area of the line

的可实用化还有很多工作要做.

3 总结

本文报道研制了系列微米及纳米尺度的氯化银和 溴化银立方体乳剂,还成功制备了氯化银{100}面 T-颗 粒乳剂,并对比了不同卤素特性、不同粒径、不同晶体 形貌乳剂的光吸收值 A 和相对光吸收能量 E_r.研究发 现:氯化银乳剂,尤其是氯化银{100}面 T-颗粒乳剂在 氯化银本征区内有一个很强的吸收峰,也在可见光谱区 内有较强的光吸收,但其相对光吸收能量不高.接近纳 米级别的 AgBr 立方体乳剂在可见光谱范围内的光吸收 值和相对光吸收能量反而高于粒径较大的乳剂,这一点 将很可能被用来提高 AgBr 纳米乳剂的总感光度.粒径 为 80 nm 的 AgCl 乳剂的主要吸收峰出现红移,而且光 吸收在 575~675 nm 光谱范围内表现出与 100 nm 以上 颗粒显著不同的特性.

这项研究工作,可为纳米卤化银颗粒及氯化银 {100}面 T-颗粒乳剂的感光性能研究提供借鉴.但这只 是一个开端,希望可以从其他不同的方面、层次和角度 进行深入的研究.

References

1 House, G. L.; Brust, T. B.; Hartsell, D. L. US 5320938,

1994 [Chem. Abstr. 1994, 121, 121633j].

- Zou, J. Photographic Mater. 1999, (2), 10 (in Chinese).
 (邹竞,感光材料, 1999, (2), 10.)
- 3 Yue, J.; Huang, B.-X.; Zhou, T.; Wang, Y. Imaging Sci. J. 2004, 52, 41.
- Jiang, Z.-L.; Zhai, H.-Y.; Zhang, B.-M.; Liu, Q.-Y.; Li, T.-S. Acta Chim. Sinica 2004, 64, 1272 (in Chinese).
 (蒋治良, 翟好英, 章表明, 刘庆业, 李廷盛, 化学学报, 2004, 64, 1272.)
- 5 Yin, D. M.S. Thesis, University of Science and Technology of China, Hefei, 1986 (in Chinese).
 (尹东,硕士论文,中国科学技术大学,合肥, 1986.)
- Ku, C.-G. M.S. Thesis, University of Science and Technology of China, Hefei, 1989 (in Chinese).
 (徐成刚,硕士论文,中国科学技术大学,合肥, 1989.)
- 7 Shi, J.-J; Teng, S.-H.; Wu, S.; Chen, L.-J. *Photographic Sci. Photochem.* 2004, 22, 13 (in Chinese).
 (史京京, 滕淑华, 吴珊, 陈丽娟, 感光科学与光化学, 2004, 22, 13.)
- 8 Zheng, T.; Li, Z.; Peng, B.-X.; Chen, L.-J. *Photographic Sci. Photochem.* 2003, 21, 401 (in Chinese).
 (郑彤,李智,彭必先,陈丽娟,感光科学与光化学, 2003, 21, 401.)
- 9 Maskasky, J.-E.; Scaccia, W.-P.; Chen, S. US 5858638, 1999 [Chem. Abstr. 1999, 130, 102836x].
- 10 Tani, T. Photographic Sensitivity: Theory and Mechanisms, Oxford Press, New York, 1995, p. 111.

(A0509297 CHENG, B.; ZHENG, G. C.)