

# 纳米级 $\text{Ag}_2\text{S}$ 增感剂的制备及立方体和{100}面扁平氯化银影像体系的化学增感研究

李 智 郑 彤 陈丽娟 彭必先\* 杨 丽

(① 中国科学院理化技术研究所, 北京 100101; ② 中国北京卫星制造厂, 北京 100080)

**摘要** 由于氯化银{100}面扁平微晶乳剂的一系列优点及其巨大的发展潜力, 使它备受当代影像科学工作者的广泛关注. 但研究者也一直被该乳剂在化学增感时总是伴随高灰雾的难题长期困扰. 在明胶水溶液的保护下制备了粒径 5 nm的 $\text{Ag}_2\text{S}$ 纳米颗粒, 并通过感光性能研究发现: 该颗粒用作化学增感剂对氯化银立方体和{100}面扁平乳剂增感时, 比传统使用的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 增感剂优越, 在低灰雾水平下获得了较高感光度, 很好地解决了上述氯化银{100}面扁平微晶乳剂增感的难题. 用漫反射光谱(DRS)作探针, 跟踪记录纳米结构 $\text{Ag}_2\text{S}$ 增感剂加入后氯化银晶体表面上纳米 $\text{Ag}_2\text{S}$ 增感剂颗粒的演变情况, 为新型纳米增感剂的优异增感特性提供了机理性解释.

**关键词** 硫化银 纳米结构 氯化银乳剂 {100}面扁平乳剂 化学增感

## 1 引言

从 20 世纪 90 年代至今的 10~15 年中, 氯化银立方体, 尤其是{100}面扁平微晶乳剂(氯化银{100}面 T-颗粒乳剂)的研究受到全球各知名感光企业, 如柯达(Eastman Kodak)公司<sup>[1-5]</sup>及阿克发(Agfa-Gavaert)公司<sup>[6-8]</sup>和中国乐凯集团<sup>[9]</sup>等的极大重视. 氯化银立方体及{100}面扁平微晶乳剂的研究之所以引起感光科学家们广泛的研究兴趣, 可以归因于以下两个主要因素: 其一, 传统银盐影像技术的发展受到新兴的数码影像技术的强烈冲击, 使得银盐影像体系不得不在其优越于数码影像的影像质量方面, 尤其是高感

光度方面进一步发掘自身的潜力; 其二, 通过对 $\text{AgCl}$ 乳剂的系统研究, 特别是对于{100}面扁平微晶乳剂的研究发现, 氯化银乳剂本身具有诸多的优越性<sup>[1,2,9]</sup>, 例如氯化银乳剂在感蓝区的本征吸收低, 颗粒性波动小, 横向散射少, 高遮盖率, 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. 这些优势的集中整合, 可以继续简化彩色负性影像材料的多层结构, 如: 藉此简化某些中间层, 同时期待开发 $\text{AgCl}$ 乳剂体系应用于医用X光负性胶片, 甚至用于职业摄影的彩色负性材料中. 然而, 除上述优势外,  $\text{AgCl}$ 乳剂体系也具有系列缺点<sup>[1,2,9]</sup>, 诸如格间 $\text{Ag}^+$ 离子, 即晶格缺陷的浓度低, 曝光后光导信号较

低, 化学增感困难, 增感时灰雾上升很快, 相对于  $\text{AgBrI}$  乳剂, 光谱增感的研究匮乏等等. 作为系列研究的前驱, 本文研究了  $\text{AgCl}$  立方体及{100}面扁平微晶乳剂体系的化学增感特性, 寻求新的方法, 使用制备的纳米级  $\text{Ag}_2\text{S}$  化学增感剂, 尝试解决了  $\text{AgCl}$  立方体尤其是{100}面扁平微晶乳剂化学增感中的高灰雾难题.

## 2 实验

### 2.1 氯化银乳剂的制备

在电脑控制双注仪上乳化制备立方体氯化银乳剂. 氯化银{100}面扁平微晶乳剂采用分段乳化的方法<sup>[1-8,10,11]</sup>控制制备. 在成核阶段必须控制高速搅拌条件( $>3000$  r/min), 加入极稀的  $\text{KI}$  溶液作为氯化银{100}面 T-颗粒的晶形调变剂, 通常在制备得到的{100}面 T-颗粒中,  $\text{I}^-$  的适宜浓度为  $3\% \text{ mol KI} \cdot \text{mol}^{-1} \text{AgX}$ . 在第二阶段的乳化生长过程中, 控制一定的微晶生成参数, 如乳化温度  $35^\circ\text{C}$ ,  $\text{pAg} \approx 7.0$ ,  $\text{pH} \approx 5.5 \sim 6.0$  等等, 同时限定  $\text{AgNO}_3$  和  $\text{NaCl}$  溶液的浓度和比例, 以由  $10 \sim 25$  mL/min 递增的加料速度进行双注, 最终通过高温  $65^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$  下奥氏成熟得到氯化银{100}面扁平微晶.

### 2.2 使用传统方法进行化学增感实验

使用传统化学增感方法, 分别进行立方体和{100}面 T-颗粒高氯乳剂的硫增感实验. 把  $0.2 \sim 0.4$  mL  $0.1\% \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  水溶液加入到  $100$  g 乳剂中, 搅拌均匀后, 在恒温水浴放置, 化学成熟  $60 \sim 120$  min, 每  $20$  min 取样  $1$  mL 涂布在  $3 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$  片基上, 在冰浴上冷却, 常温干燥, 用 MESS-TEK, NLM-JLSIII 型曝光仪进行曝光, 显、定影后, 考察感光度和灰雾随增感时间的变化、增感后感光度和灰雾随增感剂用量的变化和感光度和灰雾随增感温度的变化等.

### 2.3 纳米硫化银团簇的制备及其化学增感实验

纳米硫化银颗粒用电脑控制双注仪制备. 在一定浓度的明胶溶液( $5\%$ )中, 恒温、高速搅拌( $8000$  r/min)条件下, 以  $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  速度双注加入  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}$ (或  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) 与  $\text{AgNO}_3$  溶液(浓度  $0.1$

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )进行反应, 制备纳米尺度  $\text{Ag}_2\text{S}$ . 得到的产物在冰箱中放置过夜, 将胶冻进行切条水洗, 除去未反应的及副产物的盐类, 重新融化后得到  $\text{Ag}_2\text{S}$  纳米颗粒的最终产物, 其中  $\text{Ag}_2\text{S}$  含量为  $4 \times 10^{-7} \text{ mol/g}$ .

传统的化学增感方法中所加入的 S 用量是已知的. 计算明胶保护的  $\text{Ag}_2\text{S}$  纳米颗粒产物中的 S 含量, 把与传统方法用量相应的纳米  $\text{Ag}_2\text{S}$  增感剂加入到立方体和{100}面 T-颗粒高氯乳剂中进行化学增感实验. 实验过程同第 2.2 小节所述, 考察化学增感后感光性能的变化情况.

### 2.4 $\text{Ag}_2\text{S}$ 颗粒的电子显微镜(TEM)观察

在高温下水解(或者使用酶解的方法)去除产物中的明胶保护剂<sup>[10]</sup>, 水解后样品多次高速离心、水洗, 把分离出的  $\text{Ag}_2\text{S}$  颗粒在适当溶剂中分散后在喷碳的铜网上点样, 晾干后, 进行透射电镜观察.

乳剂颗粒的电镜样品制作参考文献<sup>[10]</sup>.

### 2.5 漫反射光谱(DRS)实验研究

取适量增感后的高氯立方体及{100}面扁平乳剂在恒温( $50^\circ\text{C}$ )下融化, 添加成熟终止剂(TAI), 取出  $2.5$  mL 乳剂<sup>[12]</sup>, 倾入醋酸纤维制成的小型容器中, 小容器面积为  $3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ . 室温下缓慢干燥, 之后在真空中放置  $24$  h 以上, 样品厚度至少要超过  $50 \mu\text{m}$ .

使用 Shimadzu UV3101PC 光谱仪配备 ISR-3100 积分球进行漫反射光谱(DRS)测试, 以海伦作为参比, 得到的反射信号是相对于参比样品的反射百分数( $R\%$ ). 扫描速度为  $0.5 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ , 在 Vis/UV 范围, 从  $1000 \text{ nm}$  扫描到  $400 \text{ nm}$ , 扫描数据以  $0.5 \text{ nm}$  间隔记录在计算机中. 绘制反射值与扫描波长的对应曲线得到漫反射光谱图.

## 3 结果与讨论

### 3.1 实验结果

各种氯化银{100}面 T-颗粒乳剂进行传统化学增感后, 感光性能的多次测试结果汇总于表 1.

图 1 为{100}面 T-颗粒高氯乳剂的 TEM 照片. 纳米  $\text{Ag}_2\text{S}$  颗粒的 TEM 照片如图 2 所示.

表 1 各种氯化银{100}面 T-颗粒乳剂感光性能表

序号	晶核的相关参数		化学成熟条件 <sup>b)</sup>			感光性能 <sup>d)</sup>		
	$\Gamma / \% \text{mol} \cdot \text{mol}^{-1} \text{AgX}$	碘分布 <sup>a)</sup>	成熟时间/min	温度/	$\text{pAg}^{\text{c)}$	灰雾 $D_0$	感光度 $S/\text{DIN}$	反差 $\gamma$
1	6	S	135	60	7.0	0.42	0.5	<0.5
2	8	S	160	60	7.0	>1.0	-	-
3	6	C	100	60	7.0	0.18	0.6	<0.5
4	6	C	100	65	7.0	0.17	3.5	<0.5
5	6	C	100	70	7.0	0.35	0.8	<0.5
6	6	S	100	50~70	6.5~7.5	0.23	3.0	<0.5

a) “碘分布”栏中, C代表碘加入乳剂的核的中心位置, S代表碘沉积在乳剂核的表面; b) 0.4 mL 0.1% 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  水溶液加入到 100 g 乳剂中, 50°C~70°C 下化学成熟 60 min; c)  $\text{pAg} = -\lg[\text{Ag}^+]$ ; d) 乳剂的最大密度为 $D_{\text{max}} = 1.9 \sim 2.5$

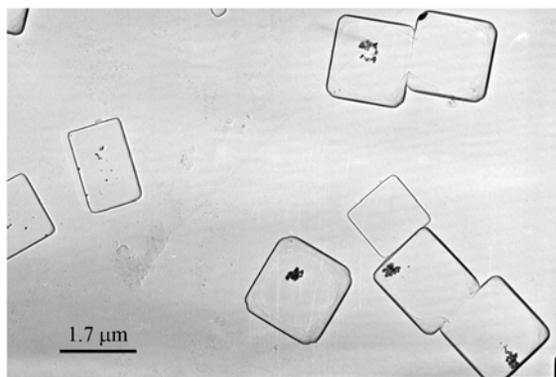
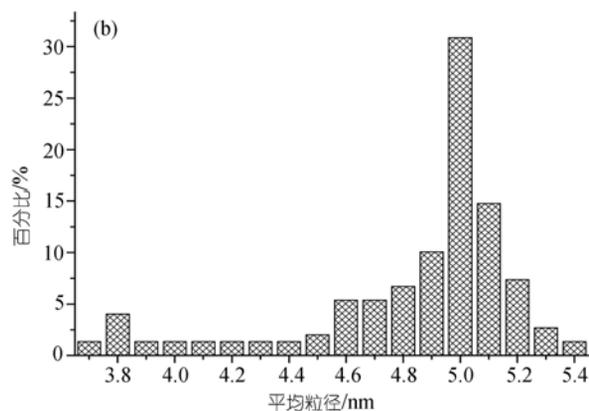
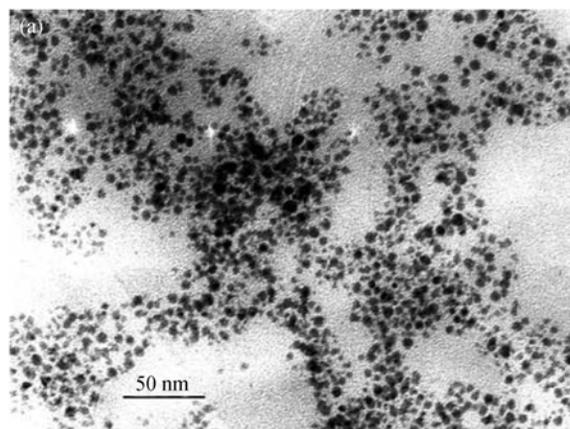


图 1 {100}面扁平氯化银颗粒的 TEM 照片

图 2 纳米 $\text{Ag}_2\text{S}$ 增感剂颗粒的TEM照片(a)及粒径统计图(b)

50°C~70°C 化学成熟后的感光性能与时间关系如图 3 所示。

图 4 对比了在立方体氯化银乳剂和氯化银{100}面 T-颗粒乳剂中使用纳米 $\text{Ag}_2\text{S}$ 颗粒增感时增感剂用量对感光性能的影响。

图 5 和图 6 分别给出了立方体氯化银乳剂和氯化银{100}面 T-颗粒乳剂中的漫反射光谱图。图 7 和图 8 关联了两种乳剂中的感光性能(感光度 $S$ , 灰雾值 $D_0$ )和反射值( $R\%$ )之间的平行变化关系。

### 3.2 立方体氯化银乳剂和氯化银{100}面 T-颗粒乳剂的感光性能测试

传统的立方体氯化银乳剂具有良好的感光性能,  $S = 5 \sim 10 \text{ DIN}$ ,  $D_0 = 0.03 \sim 0.05$ , 但是从表 1 中可以看出, 当晶面习性由立方体颗粒过渡到{100}面 T-颗粒时, 乳剂的感光性能与立方体氯化银乳剂表现出截然不同的特性。无论使用何种乳化条件, 调节 $\text{pBr}$

( $-\lg[\text{Br}^-]$ ),  $\text{pH}$ , 及物理成熟时间等, 也无论怎样调变碘离子的加入位置, 得到的{100}面 T-颗粒乳剂经过传统化学增感后, 伴随感光度的提高都获得了偏高的灰雾。

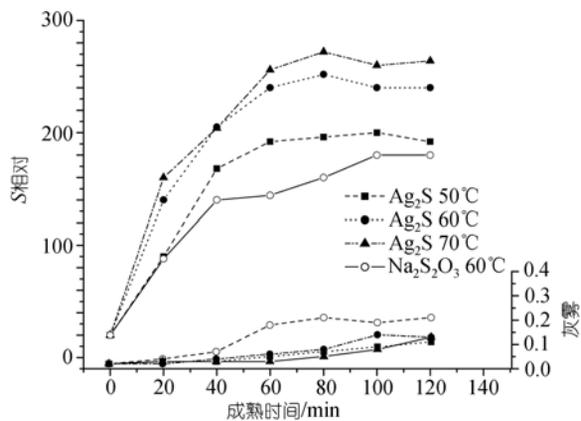


图3 不同温度下, 纳米Ag<sub>2</sub>S颗粒增感立方体氯化银乳剂不同成熟时间的感光度S和灰雾D<sub>0</sub>曲线  
增感剂用量为 216 μmol · mol<sup>-1</sup> Ag

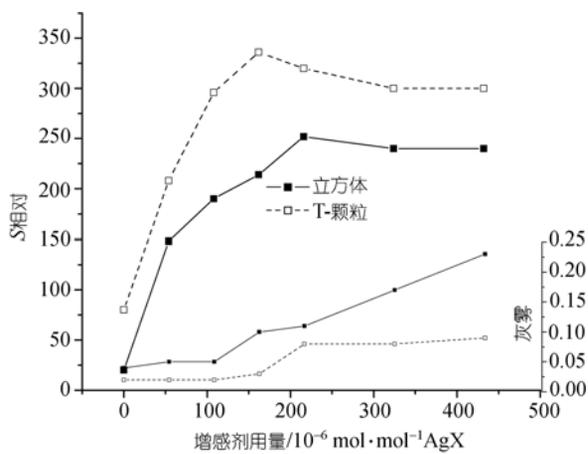


图4 纳米Ag<sub>2</sub>S增感剂的用量对立方体和{100}面扁平氯化银乳剂感光度S和灰雾D<sub>0</sub>的影响

为了给上述现象提供合理解释, 此处使用感光化学和半导体物理学中的经验公式, 首先计算了电子从导带束缚于电子陷阱(如纳米Ag<sub>2</sub>S颗粒形成的敏化中心)时的能量变化 $\Delta E$ <sup>[13]</sup>:

$$E_{CB} = \Delta E = \frac{Z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 \epsilon a_0}$$

其中,  $Z$ 为有效电荷,  $e$ 为单位电荷,  $a_0$ 为氢离子的第一波尔半径,  $\epsilon_0$ 为真空介电常数,  $\epsilon$ 为卤化银的相对介电常数 (AgBr 12.5, AgCl 11.1)<sup>[14]</sup>,  $\Delta E$ 为电子从导带束缚于电子陷阱时的能量变化。

计算的第二个参数为光电子在增感中心上的滞

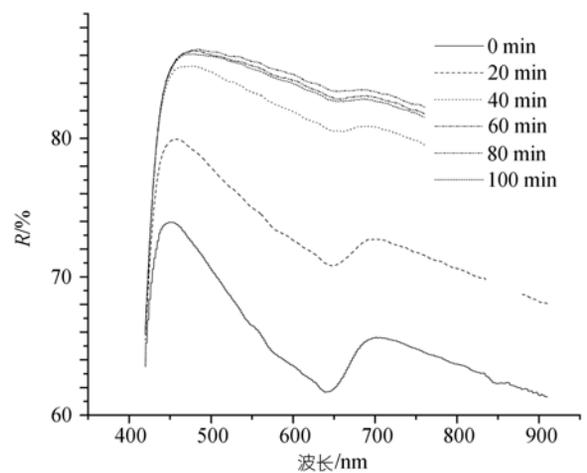


图5 纳米Ag<sub>2</sub>S颗粒增感氯化银立方体乳剂后, 不同成熟时间的漫反射光谱  
增感剂用量是 216 μmol · mol<sup>-1</sup> Ag

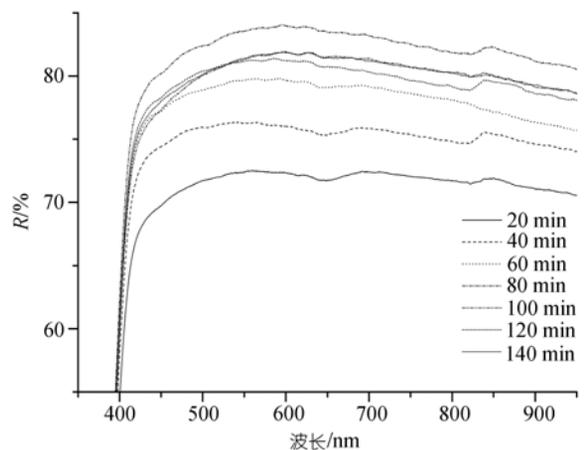


图6 纳米Ag<sub>2</sub>S颗粒增感氯化银立方体扁平乳剂后不同成熟时间的漫反射光谱  
增感剂用量 216 μmol · mol<sup>-1</sup> Ag

留时间 $\tau$ <sup>[15]</sup>:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0 \exp(-\Delta E / kT)}$$

其中

$$\tau_0 = 10^{-12} \text{ s,}$$

$k$  为 Boltzmann 常数,  $T$  为绝对温度。

计算的第三个参数为增感中心的捕获半径 $R$ <sup>[16]</sup>:

$$R = \frac{q_e q_i}{8\pi\epsilon_0 \epsilon 2E}$$

其中  $q_c$  为单位电荷,  $q_i$  为增感中心的有效电荷电量,  $E = \frac{3kT}{2}$ ,  $\varepsilon$  为 AgBr 或者 AgCl 的相对介电常数.

此外还计算了增感中心的捕获截面面积<sup>[16]</sup>:

$$S = \pi R^2.$$

AgBr 和 AgCl 体系上述四个参数的计算结果见表 2.

表 2 经验公式计算得到的 AgBr 和 AgCl 颗粒化学增感的各项参数

	AgBr 体系的计算值	AgCl 体系的计算值
$\Delta E$	0.19 eV	0.31 eV
$\tau$	<10 ns	143 ns
$R$	0.59 nm	89.8 nm
$S$	$1.1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$	$2.5 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$

显而易见地,  $\Delta E_{(\text{AgCl})} > \Delta E_{(\text{AgBr})}$ ,  $\tau_{(\text{AgCl})} > \tau_{(\text{AgBr})}$  (差值约为 10 倍),  $R_{(\text{AgCl})} > R_{(\text{AgBr})}$ . 受上述各个参数影响, 加之 {100} 面 T-颗粒具有很薄的厚度 (本工作条件下为 0.2  $\mu\text{m}$ ), 因此其双电层结构 (double charge layer) 也很薄, 都为灰雾中心在其表面的生长提供了优厚的条件. 为了降低甚至消除灰雾增长的趋势, 科研工作者必须找到合理的方法, 更改传统增感方式, 结合新兴的纳米科技, 把对光电子具有较浅陷阱作用的纳米 Ag<sub>2</sub>S 颗粒, 作为新型化学增感剂应用.

### 3.3 纳米 Ag<sub>2</sub>S 团簇优越的增感特性

使用第 2.3 小节中方法以明胶作为保护剂制备得到纳米结构 Ag<sub>2</sub>S 团簇, 并分别应用于立方体氯化银乳剂和氯化银 {100} 面 T-颗粒乳剂进行化学增感实验. 为了便于比较, 使加入乳剂的新型化学增感剂——纳米结构 Ag<sub>2</sub>S 中的含 S 量, 与传统化学增感方法使用的 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中具有增感活性的 S 量保持一致, 都使用 216  $\mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$  Ag, 加入乳剂进行化学增感. 图 3 清楚地表明纳米结构 Ag<sub>2</sub>S 化学增感的动力学过程曲线, 由此可知:

(i) 比较在 60°C 使用纳米结构 Ag<sub>2</sub>S 颗粒与使用 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液增感得到的结果, 纳米结构 Ag<sub>2</sub>S 增感剂, 总可以在相对较低的灰雾下得到较高的感光度.

(ii) 在 70°C 高温化学增感过程中, 纳米结构 Ag<sub>2</sub>S 在不提高灰雾的前提下 ( $D_0 < 0.1$ ), 对于立方体氯

化银乳剂有更为优越的增感能力. 这一优越的增感能力使我们进一步考察了它作为新型化学增感剂在 {100} 面扁平氯化银乳剂中的应用, 图 4 对比研究了纳米结构 Ag<sub>2</sub>S 在立方体氯化银乳剂和 {100} 面 T-颗粒氯化银乳剂中的化学增感结果. 对比的结果是鼓舞人心的: 纳米结构 Ag<sub>2</sub>S 的增感效率远比传统使用的 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 增感剂优越, 其优势不仅体现在较高的感光度方面 (这一点是十分有价值的), 还体现在较低的灰雾水平上, 化学增感后灰雾通常为 0.03~0.08. 因此可以说, 通过该项研究, 运用新兴的纳米科技, 为解决氯化银 {100} 面扁平微晶乳剂化学增感时总伴随高灰雾这一长期困扰人们的难题提供了极佳的可行性方法 (表 1).

### 3.4 以漫反射光谱 (DRS) 为探针跟踪纳米结构 Ag<sub>2</sub>S 在晶体表面的演变过程

近 10~15 年来, 漫反射光谱 (DRS) 被广泛应用于表面或界面研究中, 作为有效的工具探测表面及界面变化的演变过程<sup>[12,17,18]</sup>. 通过漫反射光谱 (DRS) 研究可以获得大量的表面或界面信息, 如: 元素组成, 电荷分布及再分配, 组成元素的相对排列, 大小, 形态, 棱边, 阶梯和平台的形成等等. 为了深入考察纳米结构 Ag<sub>2</sub>S 增感剂优异的增感特性的机理, 我们用漫反射光谱 (DRS) 作为探针, 跟踪记录纳米结构 Ag<sub>2</sub>S 增感剂加入后 AgCl 晶体表面发生的变化以及 Ag<sub>2</sub>S 在 AgCl 晶体表面可能发生的重新排列. 统计测定结果显示, 本文所用纳米结构的 Ag<sub>2</sub>S 增感剂颗粒大小约为 5 nm (图 2). 如此小的纳米尺度 Ag<sub>2</sub>S 颗粒的表面活性非常高, 因为它极大地提高了团簇颗粒表面原子数在团簇总原子数中的比例.

在氯化银立方体颗粒 (图 5) 和 {100} 面扁平颗粒 (图 6) 体系中得到的漫反射光谱谱线, 随着化学增感从 20 到 120 min 的延续进行, 呈现逐渐递增的趋势 (从 60% 到 83%), 这暗示着纳米尺度的 Ag<sub>2</sub>S 颗粒到达氯化银微晶表面后, 还不断重组成为较大颗粒. 这些颗粒的重组和生长有着极其重要的意义, 这一过程毫无疑问地形成了化学增感敏化团簇, 并使其增

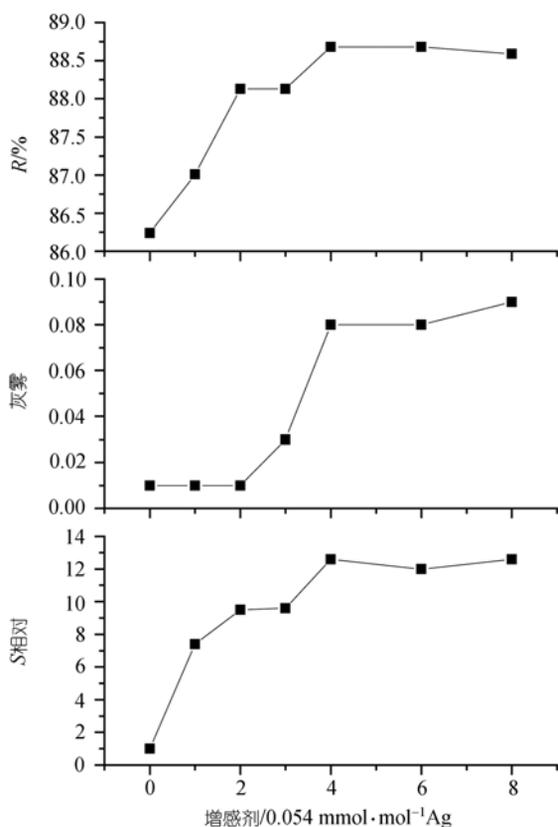


图7 立方体氯化银乳剂的感光性能( $S, D_0$ )和反射值( $R\%$ , 483 nm处)的平行变化关系  
成熟温度为 50

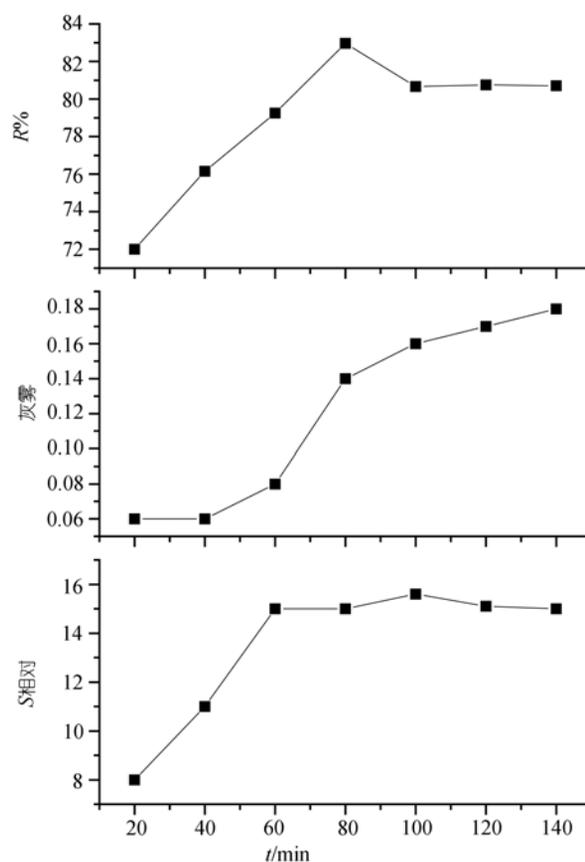


图8 {100}面扁平氯化银乳剂的感光性能( $S, D_0$ )和反射值( $R\%$ , 520 nm处)之间的平行变化关系  
成熟温度为 50

长到具有较高化学催化活性的尺寸,从而在纳米尺度 $\text{Ag}_2\text{S}$ 颗粒增感过的 $\text{AgCl}$ 晶体表面完成捕获光电子的增感作用,显著地提高 $\text{AgCl}$ 乳剂层的感光度.同时还可以注意到,在化学成熟时间达到60~70 min后,漫反射光谱显示的反射值停止增长;相反的,当成熟继续深入进行时,漫反射光谱谱线呈下降趋势.推测认为,增感团簇会取代氯化银表面的银原子,向内层渗透,并逐步进入到表面和次表面层.

本文图7、图8所示的研究工作表明,在当前实验条件下可以适当控制纳米尺度 $\text{Ag}_2\text{S}$ 增感剂的用量和化学成熟时间,在那些可能一直缺乏 $\text{Ag}_2\text{S}$ 化学敏化团簇生成的必要条件的颗粒表面上,顺利地实现化学增感, $\text{Ag}_2\text{S}$ 团簇在其上生成,并形成具有较大 $n$ 值且不引起灰雾迅速增长的化学敏化团簇.这也为

纳米尺度 $\text{Ag}_2\text{S}$ 增感剂增感立方体和{100}面扁平氯化银乳剂时可获得较低灰雾提供了合理的解释,确保了新型高氯化银扁平微晶乳剂体系影像质量的改进及提升.

对于高氯化银扁平微晶乳剂进一步的研究工作在继续进行.

## 参 考 文 献

- 1 Brust T B, House G L, Maskasky J E, et al. EP 0, 534, 395 A1, 1992-09
- 2 House G L, Brust T B, Hartsell D L, et al. USP 5, 320, 938, 1994-06
- 3 House G L, Brust T B, Hartsell D L, et al. WO/9422051, 1994-09
- 4 Chang Y C, Jezequel P-H. USP 5, 413, 904, 1995-05
- 5 Maskasky J E, Scaccia W P, Chen S. USP 5,858,638, 1999-01

- 6 Chang Y C, Mehta R V, Buitano L A. USP 5,663,041, 1997-09
- 7 Brennecke D. USP 5,498,518, 1996-03
- 8 邹 竞. {100}面高氯 T 颗粒乳剂. 感光材料, 1999, 2: 10~13
- 9 Verrept P. New insights into the mechanism of precipitation of silver halide tabular crystals having {100} major faces, In: IS&T, SPSTJ, eds. International Symposium On Silver Halide Imaging, British Columbia. Springfield: IS&T Press in USA, 1997. 8~10
- 10 郑 彤, 李 智, 彭必先, 等. 明胶中蛋氨酸含量对氯化银{100}面 T-颗粒乳剂晶形的影响. 感光科学与光化学, 2003, 21(6): 401~404
- 11 Maskasky J E. USP 5,292,632, 1994-03
- 12 Hailstone R K, French J, De Keyzer R. Sulphide centres on AgI/Br {100} surfaces: characterization and energy levels. *Imag Sci J*, 2003, 51(1): 21~32
- 13 韩汝琦. 固体物理. 第 3 版. 北京: 高等教育出版社, 1988. 336
- 14 Weast R C, Astle M J. *Hand Book of Chemistry and Physics*, 55th ed. Cleveland: CRC Press, Inc., 1974-1975. E58
- 15 Kaneda T. A new approach to estimation on the Gurney-Mott Model. *J Imag Sci*, 1989, 33(3): 115~118
- 16 Berry C R. The electron & hole traps in AgBr. *J Photogr Sci*, 1973, 21(2): 202~210
- 17 Morimura K, Mifune H. An analysis of sulfur sensitization centers and fog centers by applying diffuse reflectance spectroscopy to thin emulsion layers. *J Soc Photogr Sci Technol Japan*, 1998, 59(3): 435~438
- 18 Roy D, Fendler J. Reflection and absorption techniques for optical characterization of chemically assembled nano-materials. *Adv Mater*, 2004, 16(6): 479~508 [DOI](#)