



УДК 71.023.7+778.33

*О.В. СЕРГЕЕВА, В.Д. СТАШОНОК, С.К. РАХМАНОВ,  
О.С. КУЛАКОВИЧ, В.В. СВИРИДОВ*

## **ФОРМИРОВАНИЕ НИТЕВИДНЫХ СЕРЕБРЯНЫХ СТРУКТУР ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ ИОДИДА СЕРЕБРА РАЗЛИЧНОЙ ДИСПЕРСНОСТИ**

The conditions and regularities of silver filaments formation under reduction of silver iodide of various dispersion degree in model layers by organic reducing agents was investigated.

При восстановлении труднорастворимых соединений серебра (например, его галогенидов), а также при восстановлении ионов серебра в растворе могут формироваться не только обычные изометрические частицы металла, но и его нитевидные структуры. Образование последних – обычное явление в фотографическом процессе, когда экспонированные эмульсионные микрокристаллы  $\text{AgI}$  восстанавливаются проявляющим раствором [1–6], хотя и здесь при определенных условиях возможно формирование изометрических частиц серебра [6–8].

Образование нитей при восстановлении ионов серебра неоднократно наблюдалось для нефотографических систем, в частности, при осаждении металлического пара на каталитических центрах [9], при электрохимическом [10] и химическом восстановлении ионов серебра из растворов и расплавов солей [11], при действии  $\gamma$ -излучения на раствор соли серебра [12], УФ-излучения на кристаллы  $\text{AgBr}$  [13] и систему ионы серебра – муравьиная кислота [14], при фотолизе  $\text{AgI}$  [15–17]. По-видимому, природа этого явления может быть различной в зависимости от условий восстановления ионов  $\text{Ag}^+$ .

В настоящее время рассматриваются два основных механизма образования нитей [18, 19]:

- посредством выталкивания нити поступающим из твердой фазы восстановленным серебром;
- как следствие преимущественного протекания восстановления ионов серебра на конце нити.

В рамках последней концепции, развитой в работах [4, 18, 20] применительно к фотографическому процессу, предполагается, что серебряный агрегат растет в виде нити, если скорость переноса электрона от проявляющего вещества к центру проявления превышает скорость включения в серебряную фазу восстанавливаемых ионов серебра. При этом конец нити менее ингибирован по сравнению с уже сформированной поверхностью, что облегчает включение новой фазы. На форме серебряных агрегатов сказывается характер материального баланса реакции восстановления ионов серебра, в простейшем случае – соотношение скоростей растворения



$\text{AgHal}$   $v_1$  и восстановления  $\text{Ag}^+$   $v_2$ . Если  $v_1 \ll v_2$ , преобладает нитевидный рост, при обратной ситуации частицы имеют сферическую форму. Так, например, микрокристаллы  $\text{AgCl}$  более склонны восстанавливаться в форме сферических агрегатов, чем микрокристаллы  $\text{AgBr}$ , вследствие большей растворимости [21]. Очевидно, для микрокристаллов иодида серебра, обладающего еще меньшей растворимостью, тенденция к образованию нитей может оказаться преобладающей. Кроме того,  $\text{AgI}$  существенно превосходит два других галогенида по темновой ионной проводимости и концентрации подвижных междоузельных ионов серебра  $\text{Ag}_i^+$  [15, 22].

Нами была установлена возможность формирования наряду со сферическими нитевидными частицами серебра при восстановлении  $\text{AgI}$ , в который конвертируется серебро черно-белого фотографического изображения в бромсеребряных фотослоях при определенных условиях окислительно-восстановительной обработки [23, 24]. В данной работе приводятся новые сведения по рассматриваемому вопросу, проливающие свет на некоторые аспекты проблемы регулирования степени дисперсности и формы частиц твердой фазы металла, образующейся при восстановлении его малорастворимых соединений в полимерной матрице, что может оказаться полезным для решения прикладных задач нанотехнологии и препаративной химии ультрадисперсных веществ.

Поскольку условия и закономерности формирования наночастиц в реальных фотографических слоях весьма зависят от свойств фотоматериала (часто невозпроизводимых), вполне логично проводить исследования на модельных слоях, представляющих собой микрокристаллы  $\text{AgI}$  в полимерной матрице.

Были изучены следующие объекты (в дальнейшем – слои 1, 2 и 3, во всех случаях частицы находились в желатиновой матрице):

- 1) пленки с частицами осажденного  $\text{AgI}$ ;
- 2) пленки с частицами иодида серебра, полученного последовательной обработкой частиц  $\text{AgBr}$  до  $\text{AgI}$  через стадии восстановления до серебра и регалогенирования;
- 3) пленки с частицами серебра, подвергнутого иодированию.

При изучении указанных слоев были обнаружены следующие особенности процессов трансформирования серебра в иодид.

Несмотря на различную морфологию серебра в модельных слоях 2 и 3 (клубки нитей в первом случае и малые сферические частицы во втором), при их окислении в растворе, содержащем  $\text{I}_2$  и  $\text{KI}$ , образуются практически одинаковые треугольные частицы  $\text{AgI}$  размером от 8 до 40 нм. Таким образом, для нитевидных структур проявленного серебра в слое 2 наблюдается процесс диспергирования исходного серебра (распад нитей на более мелкие частицы при окислении), в слое 3, напротив, происходит некоторое укрупнение частиц (от 5–10 нм у золя  $\text{Ag}$  до 10–40 нм у  $\text{AgI}$ ). Это, возможно, связано с изменениями параметров кристаллической решетки при переходе от серебра к его иодиду и слипанием первичных малых частиц продукта окисления.

Состав продуктов окисления и степень их дисперсности практически не зависят от времени обработки слоев в окисляющем растворе (1–15 мин) и исходной концентрации серебра в слое. Уменьшение концентрации  $\text{KI}$  в составе окисляющего раствора от 100 до 50 г/л также не влияет на эти параметры, при дальнейшем понижении концентрации иодида уже не происходит заметного диспергирования частиц продуктов окисления, они соединены между собой в агрегаты, по форме напоминающие иней или мох. После проведения восстановительной обработки формирующиеся частицы серебра остаются закрепленными на этих структурах.

Восстановление иодида серебра в темноте практически не происходит даже после длительного (в течение нескольких часов) воздействия на него



фотографического проявителя, содержащего органические восстановители (метол, фенидон, гидрохинон), причем независимо от того, подвергались или нет слои облучению видимым светом, в том числе дозами, значительно превышающими обычно используемые в фотографическом эксперименте. Процесс восстановления начинается только при освещении слоя, находящегося в контакте с раствором восстановителя, светом лампы накаливания мощностью примерно 100 Вт. Это свидетельствует о том, что при фотолизе AgI образуются нестойкие кластеры серебра, легко взаимодействующие с фотолитическим иодом, которые, однако, могут интенсифицировать реакцию восстановления при контакте с восстановителем.

Восстановление крупных (75–100 нм) микрокристаллов AgI в модельном слое 1 как химическими проявителями типа УП-2, так и использованными в данной работе специальными составами восстановителей приводит к формированию нитевидных структур, сходных с теми, которые образуются в реальных фотослоях при химическом проявлении. Однако нити в них менее изогнутые, часто встречаются практически прямолинейные участки. Наглядно процесс формирования нитей можно проследить, если восстановление крупных микрокристаллов AgI вести непосредственно на сеточке, подготовленной для просмотра под электронным микроскопом (рис. 1). В этом случае удастся приблизиться к условиям практически монослоя, что представляется перспективным для дальнейшего исследования тонких особенностей процесса. Формирование отдельных частиц, по форме приближающихся к сферическим, для слоев с таким размером микрокристаллов AgI наблюдается только в случае очень сильного понижения концентрации восстанавливающего агента при одновременном значительном повышении концентрации лигандов иона серебра (в данном случае – некоторых аминов) в составе восстанавливающего раствора.

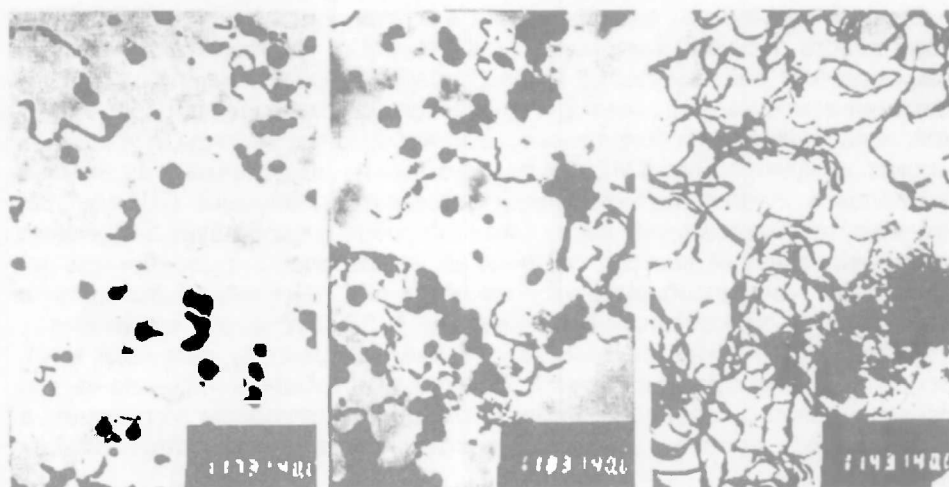


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки серебряных нитей, формирующихся при восстановлении крупных (75–100 нм) микрокристаллов AgI (увеличение 40 000 раз)

При восстановлении более мелких частиц AgI (10–40 нм), образующихся после окисления в модельных слоях 2 и 3, формируются, как правило, сферические частицы серебра, не превышающие по величине частицы иодида, причем их размер весьма мало зависит от природы и концентрации восстанавливающего агента, наличия или отсутствия амина в составе раствора. Эти факторы влияют на степень монодисперсности и форму частиц восстановленного серебра, но не на их размер. Подобные закономерности в сочетании с малой растворимостью иодида серебра позволяют высказать предположение, что в данном случае может реализоваться процесс твердофаз-

ного восстановления иодида серебра до серебра через образование промежуточных структур “ядро AgI – оболочка Ag” аналогично предложенному в [25] для восстановления золь AgI борогидридом. Это косвенно подтверждает и эволюция спектров поглощения слоя по мере увеличения времени восстановления (рис. 2), хотя появление двух пиков и их последующее слияние в наших условиях четко не выражено. Процесс восстановления через раствор, вероятно, если и происходит, то в очень малой степени. Влияние этого процесса возрастает только в случае минимальной освещенности при восстановлении, когда в слое образуется небольшое количество активных центров проявления.

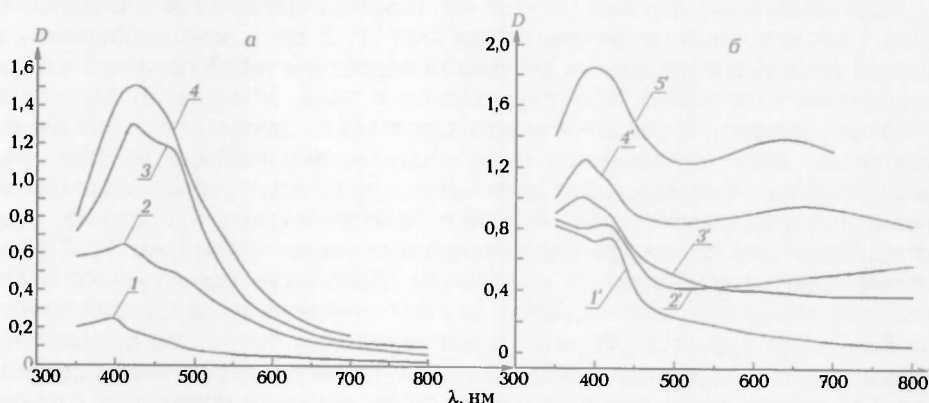


Рис. 2. Эволюция спектров поглощения модельного слоя по мере увеличения времени восстановления AgI в случае формирования сферических (а) и вытянутых (б) частиц серебра. Время восстановления: 1' – 0 мин; 1, 2' – 1; 2, 3' – 2; 3 – 5; 4 – 10; 4 – 4; 5' – 15 мин

Картина радикально меняется, если в состав восстанавливающего раствора ввести 1-фенил-5-меркаптотетразол (ФМТ). По мере роста концентрации данной добавки форма частиц серебра, образующихся при восстановлении в модельных слоях 2 и 3, все больше отклоняется от сферической: появляются эллипсоидальные, палочкообразные частицы, а при очень высоких концентрациях ФМТ (12 % объемных) – и отдельные вытянутые нановолокна. Наблюдаемые явления согласуются с данными [20], где указывается, что нитевидному росту частиц серебра способствует введение в восстанавливающий раствор соединений, реагирующих с серебряной поверхностью или адсорбирующихся на ней с образованием тонкой пленки (тиосульфата, тиомочевины, органических N-S-содержащих соединений), вследствие чего происходит ингибирование поверхности растущей нити, кроме только что сформированной. В результате изменения формы частиц восстановленного серебра происходит расщепление полосы поглощения в спектрах слоев, характер которого качественно согласуется с теоретически ожидаемым (рис. 3).

При восстановлении частиц модельного слоя 3 непосредственно на сеточках, подготовленных для электронной микроскопии, как это описано для слоя 2, наряду с эллипсоидальными и палочкообразными частицами наблюдалось также формирование нитевидного серебра. Этот результат в полной мере неожиданный и, несомненно, интересный с научной точки зрения. Поскольку имеющихся экспериментальных данных недостаточно для выяснения механизма формирования относительно длинных нитей из мелкодисперсных (10–20 нм) микрокристаллов AgI, исследования в этом направлении будут продолжены.

Таким образом, полученные нами с использованием методов оптической спектроскопии, электронной микроскопии и рентгенофазового анализа результаты позволяют выделить следующие основные особенности изучен-



ных окислительно-восстановительных превращении в модельных слоях на основе серебра и его галогенидов.

1. Единственным продуктом окисления серебра в указанных условиях при значениях исходной оптической плотности  $D_{исх.} > 1$  является AgI. Структура серебра, подвергающегося окислению, заметно не влияет на форму и размер частиц AgI в окисленном слое. Состав продуктов окисления и степень их дисперсности практически не зависят от состава окисляющего раствора и времени обработки в нем образца.

2. Структура восстановленного в модельном слое серебра зависит от размера микрокристаллов AgI, подвергающихся восстановлению. В случае крупных (75–100 нм) микрокристаллов при восстановлении наблюдается формирование нитевидных структур.

Если размер микрокристаллов AgI составляет 10–40 нм и в составе восстанавливающего раствора отсутствует ФМТ, то в слое формируются примерно сферические частицы серебра с диаметром, не превышающим размер восстанавливаемых микрокристаллов AgI и не зависящим существенно от концентрации и природы восстанавливающего агента и наличия амина в составе раствора. Такое серебро характеризуется максимумом поглощения в области 410–430 нм, положение и степень асимметрии которого зависят от размера и монодисперсности частиц.

3. При введении ФМТ в состав восстанавливающего раствора полоса поглощения расщепляется на две составляющие, степень расщепления зависит от концентрации ФМТ. Показано, что такой характер изменения спектра поглощения связан с существенным в данных условиях отклонением формы частиц серебра от сферической и появлением эллипсоидальных, палочкообразных и нитевидных частиц (нановолокон).

4. Образование сфероидальных частиц при восстановлении крупных микрокристаллов AgI в модельных слоях возможно только при значительном понижении концентрации восстанавливающего агента и одновременном повышении концентрации амина в составе восстанавливающего раствора. Напротив, формирование длинных нитей из малых микрокристаллов AgI наблюдалось только в единичных случаях.

Работа выполнена при поддержке Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь и Российского фонда фундаментальных исследований.

- Genda H., Sakaguchi T. // J. Soc. Photogr. Japan. 1960. Vol. 23. P. 132.
- Genda H., Sakaguchi T. // Ibid. 1963. Vol. 26. P. 78.
- Berry C.R. // Photogr. Sci. Eng. 1969. Vol. 13. P. 65.
- Skillman D.C. // Ibid. 1975. Vol. 19. P. 28.
- James T.H., Fortmiller C.R. // Ibid. 1961. Vol. 5. P. 297.
- Джеймс Т.Х. Теория фотографического процесса. Л., 1980.
- Свиридов В.В., Браницкий Г.А., Сташенок В.Д. и др. // Журн. науч. и прикл. fotogr. и кинематогр. 1988. Т. 33. № 1. С. 71.
- Sviridov V.V., Branitsky G.A., Sergeeva O.V. et al. // J. Inf. Rec. Mater. 1993. Vol. 20. P. 345.
- Morlock C.R., Sears G.W. // J. Chem. Phys. 1961. Vol. 34. P. 10008.
- Bhide V.G., Nafde W.G. // Current Sci. (Ind.) 1958. Vol. 27. P. 167.
- Courtney W.G. // J. Chem. Phys. 1957. Vol. 27. P. 1349.
- Mahlman H.A., Willmarth T.E. // J. Appl. Phys. 1962. Vol. 23. P. 3388.

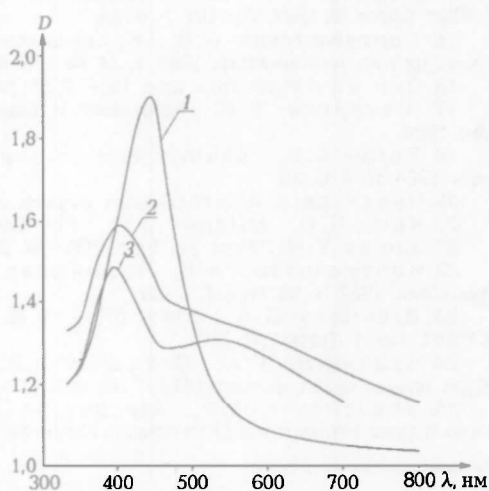


Рис. 3. Расщепление полосы поглощения модельного слоя при восстановлении AgI:  
1 – без ФМТ; 2, 3 – с различной концентрацией ФМТ

13. Картужанский А.Л., Кудряшова Л.К., Резников В.А. // Журн. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1989. Т. 34. № 5. С. 378.
14. Rogach A.L., Shevchenko G.P., Afanasyeva Z.M., Sviridov V.V. // J. Phys. Chem. B. 1997. Vol. 101. P. 8129.
15. Картужанский А.Л., Кудряшова Л.К., Резников В.А. // Журн. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1989. Т. 34. № 1. С. 60.
16. Они же // Журн. техн. физ. 1989. Т. 59. Вып. 10. С. 140.
17. Свиридов В.В. Фотохимия и радиационная химия неорганических веществ. Мн., 1964.
18. Рогач А.Л., Хвалюк В.Н., Свиридов В.В. // Изв. АН Беларуси. Сер. хим. наук. 1994. № 4. С. 25.
19. Черкасов В.А. // Журн. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1997. Т. 42. № 2. С. 16.
20. Keith H.D., Mitchell J.W. // Phil. Mag. 1953. Vol. 44. P. 877.
21. James T.H. // Phot. Sci. Eng. 1959. Vol. 3. № 5. P. 225.
22. Картужанский А.Л., Кудряшова Л.К., Резников В.А. // Оптика и спектроскопия. 1987. Т. 63. № 6. С. 1196.
23. Branltsky G.A., Stashonok V.D., Sviridov V.V., Sergeeva O.V. // ICPS'98. Vol. 1. Track 1. P. 340.
24. Браницкий Г.А., Сташенок В.Д., Сергеева О.В., Свиридов В.В. // Журн. науч. и прикл. фотогр. 1999. Т. 44. № 4. С. 1.
25. Shevchenko G.P., Afanasyeva Z.M. // Physics, Chemistry and Application of Nanoclusters: Reviews and Short notes to Nanomeeting'99. Minsk, 1999. P. 233.

Поступила в редакцию 14.11.2001.

**Сергеева Ольга Валерьевна** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник НИИ ФХП БГУ.

**Сташенок Виталий Дмитриевич** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник НИИ ФХП.

**Рахманов Сергей Кимович** – доктор химических наук, проректор по научной работе, заведующий лабораторией НИИ ФХП.

**Кулакович Ольга Сергеевна** – студентка 5-го курса химического факультета.

**Свиридов Вадим Васильевич** – академик НАН Беларуси, заведующий кафедрой неорганической химии.

УДК 541.49:546.562+547.796.1

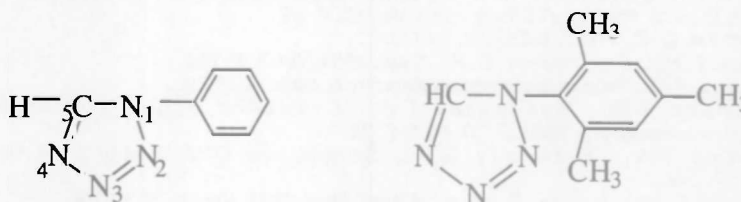
М.М. ДЕГТЯРИК, П.Н. ГАПОНИК, О.А. ИВАШКЕВИЧ, Ю.В. ГРИГОРЬЕВ, А.Н. ВОРОБЬЕВ

### КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1-АРИЛТЕТРАЗОЛОВ С ХЛОРИДОМ И ТЕТРАФТОРБОРАТОМ МЕДИ(II)

The peculiarities of interaction of some aryltetrazoles (1-phenyltetrazole, 1-(2,4,6-trimethylphenyl)tetrazole, 1-(3-chloro-4-fluorophenyl)tetrazole) with copper(II) chloride and tetrafluoroborate have been studied. The dependences of composition of the obtained complexes on the nature of ligand, anion of acceptor and solvent are revealed. A 11 novel complexes were synthesized and characterized for the first time.

Based on IR spectroscopy data localization of coordination bond in complexes is discussed.

В продолжение исследований синтеза, свойств и строения комплексных соединений (КС) солей переходных металлов с N-замещенными тетразолами [1, 2], являющихся перспективными материалами молекулярной электроники [1] и исходными веществами для синтеза ряда лекарственных препаратов [3], в данной работе впервые исследованы особенности взаимодействия некоторых 1-арилтетразолов (1-АгТ) с хлоридом и тетрафторборатом меди(II) с целью разработки оптимальных методик получения комплексов с воспроизводимыми свойствами:



1-фенилтетразол (ФТ) 1-(2,4,6-триметилфенил)тетразол (ТМФТ)