

Otrzymywanie ultra drobnokrystalicznych zawiesin bromku srebra

Agnieszka DYONIZY, Piotr NOWAK, Agnieszka KRÓL-GRACZ, Ewa MICHALAK – Instytut Chemii Fizycznej i Teoretycznej, Politechnika Wrocławska, Wrocław

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2010, 64, 1, 33-44

Wstęp

Od wielu lat prowadzone są badania nad otrzymywaniem i właściwościami fizykochemicznymi kryształów halogenków srebra. W tradycyjnych materiałach światłoczułych kryształy te pełnią rolę wysokoefektywnych sensorów światła i pomimo intensywnie rozwijającej się technologii cyfrowego zapisu obrazów, w niektórych dziedzinach nadal są niezastąpionym nośnikiem informacji, np. w autoradiografii, defektoskopii przemysłowej czy diagnostyce medycznej (np. [1÷3]). Konwencjonalne materiały światłoczułe zawierają kryształy halogenków srebra o średniej wielkości od 0,1 do 10 μm , natomiast kryształy o wielkości od ok. 10 do 100 nm stosowane są wyłącznie w materiałach specjalnego przeznaczenia, np. w holografii, mikroelektronice czy fotografii technicznej. Fotograficzne materiały światłoczułe zawierające kryształy halogenków srebra o rozmiarach nanometrowych znane są w literaturze i technice jako tzw. emulsje Lippmanna. Charakteryzują się one wysokim kontrastem, wysoką rozdzielczością i ostrością obrazu przy równoczesnej niskiej światłoczułości ogólnej i co za tym idzie, niskiej ziarnistości optycznej.

Obserwowany obecnie ponowny wzrost zainteresowania tego typu kryształami wynika z unikatowych właściwości optycznych, elektrycznych, mechanicznych oraz innych, jakie wykazują halogenki srebra w formie krystalicznych nanocząstek (np. [4÷8]). Ponadto, nanokryształy halogenków srebra są również dobrym substratem do wytwarzania nanostrukturalnego srebra, np. przez łagodną redukcję lub sensybilizowaną spektralnie fotolizę kryształów do metalicznego srebra o koloidalnej lub nanokoloidalnej dyspersji. Z tego punktu widzenia, granulometryczne właściwości ultra drobnokrystalicznych zawiesin bromku srebra odgrywają zasadniczą rolę w ich przydatności do otrzymywania nanostrukturalnego srebra, zwłaszcza uzyskiwanych w formie stężonych, możliwie monodispersyjnych zoli, o bezpiecznej dla organizmów żywych fazie ciągłej. Szerokie omówienie metod syntezy nanostrukturalnego srebra, jego właściwości oraz praktyczne zastosowania, znaleźć można w obszernej literaturze naukowej i technicznej (np. [9÷11]).

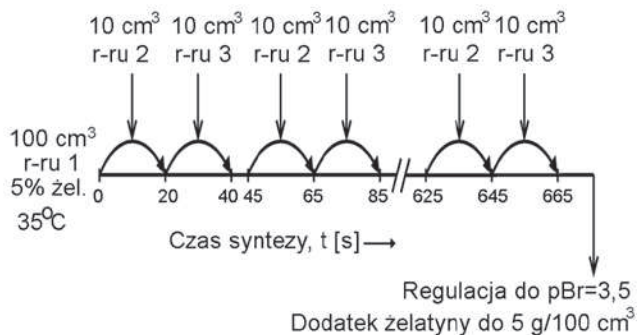
Głównym celem zaplanowanych prac eksperymentalnych było zbadanie warunków sporządzania stężonych suspensji kryształów bromku srebra, otrzymywanych w postaci ultra drobnokrystalicznych zawiesin, charakteryzujących się zawartością kryształów o wielkości nie przekraczającej 100 nm. W badaniach wykorzystano znaną z literatury metodę syntezy ultra drobnokrystalicznych zawiesin halogenków srebra (np. [12÷15]), którą na potrzeby przeprowadzonych badań zmodyfikowano i zoptymalizowano pod względem uzyskiwania możliwie najmniejszych kryształów bromku srebra [16].

Część eksperymentalna

Zawiesiny kryształów bromku srebra sporządzano w wodnym roztworze żelatyny fotograficznej – naturalnego koloidu ochronnego, o właściwościach silnie hamujących wzrost kryształów halogenków srebra. Stopień hamowania wzrostu kryształów, oznaczany wielkością PR (ang. *Physical Retardance*), określany jest wg standardu **PAGI METHOD** [17] i w zastosowaniach do syntezy zawiesin typu Lippmanna wskaźnik ten nie powinien być niższy niż 60. Dla uzyskania możliwie najmniejszych, termodynamicznie trwałych zarodków kryształów, syntezę prowadzono w optymalnie najniższej temperaturze

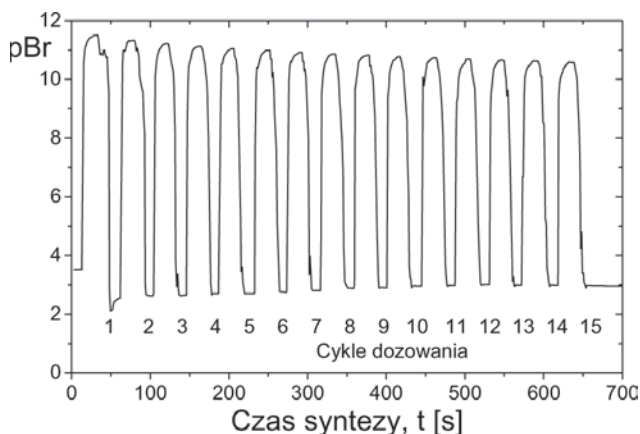
[18], ustalonej na 35°C. Reaktor wyposażono w potencjometryczny układ pomiarowy, pozwalający na kontrolę i zapis bieżących zmian aktywności jonów bromkowych w czasie syntezy. Obok elektrod potencjometrycznych w reaktorze umieszczono spektrofotometryczną sondę zanurzeniową o długości drogi optycznej 2 mm, która pozwalała na bezpośrednią rejestrację spektralnych zależności zmętnienia ośrodka krystalizacyjnego, podczas całego procesu syntezy. Pomiaru te pozwalają na analizę zjawisk zachodzących podczas syntezy, tj. zarodkowanie, rekryształizacja ostwaldowska i wzrost kryształów bromku srebra. Badania zależności wielkości kryształów bromku srebra od szybkości dozowania reagentów do roztworu dyspersyjnego przeprowadzono w tych samych warunkach eksperymentalnych. Szybkość dozowania regulowano zmieniając stężenia molowe azotanu srebra (AgNO_3) i bromku potasu (KBr) w roztworach. Stężenie reagentów zmieniano w zakresie od 0,4 do 3,5 mol/dm³.

Wytrącanie zawiesin prowadzono według schematu zilustrowanego na rysunku 1, gdzie w umowny sposób, pokazano system naprzemiennego dozowania roztworów reagentów do roztworu dyspersyjnego. Do 100 cm³ silnie mieszanego 5% (wag.) wodnego roztworu żelatyny (roztwór 1, rysunku 1), znajdującego się w naczyniu reakcyjnym, naprzemiennie, w odstępach ok. 20 sekund, w kolejnych cyklach wprowadzano po 10 cm³ roztworu azotanu srebra (roztwór 2, rys. 1) i roztworu bromku potasu (roztwór 3, rys. 1). Proces strącania prowadzono w piętnastu jednakowych cyklach dozowania; pojedynczy cykl należy rozumieć jako wprowadzenie jednej dozy roztworu azotanu srebra i jednej dozy roztworu bromku potasu. Po zakończeniu pełnego cyklu dozowania, a przed rozpoczęciem kolejnego, pozostawiano układ krystalizacyjny na okres ok. 5 s w celu homogenizacji i stabilizacji warunków fizykochemicznych w całej objętości wsadu reakcyjnego. Całkowity czas poprawnie przeprowadzonego strącania nie przekraczał na ogół 11,25 min. Na zakończenie procesu strącania przeprowadzano regulację stężenia nadmiarowych jonów bromkowych, ustalając ich aktywność do wartości $\text{pBr}=3,5$ oraz zawiesinę stabilizowano dodatkiem żelatyny, w ilości zapewniającej jej końcowe stężenie na poziomie 5 g na 100 cm³ suspensji. Następnie zawiesinę dzielono na dwie równe części i schładzano w celu uzyskania trwałego żelu. Jedną z części przechowywano w obniżonej do 2°C temperaturze, a drugą rozdrabniano mechanicznie i poddawano płukaniu w zimnej, czystej wodzie w celu usunięcia zbędnych soli zawartych w żelu. Stopień oczyszczenia żelu kontrolowano miernikiem zasolenia i przerywano płukanie po uzyskaniu zasolenia mniejszego od 20 ppm. Następnie żel płukano kilkakrotnie w wodzie destylowanej zawierającej bromek potasu o stężeniu $3,16 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ ($\text{pBr}=3,5$). Po ustabilizowaniu się zasolenia żelu jonami bromkowymi, odciedzano nadmiar wody, następnie żel topiono i homogenizowano w temp. 50°C, a po schłodzeniu przechowywano w tych samych warunkach obniżonej temperatury, w których przechowywano żel niepłukany. Po upływie kolejnych dni przechowywania oba żele poddawano badaniom turbidymetrycznym, w celu określenia zmian wielkości kryształów bromku srebra, spowodowanych rekryształizacją ostwaldowską, w warunkach wysokiego, poreakcyjnego zasolenia żelu (część niepłukana) i w warunkach optymalnie najniższej rozpuszczalności bromku srebra w wodzie (część płukana).



Rys. 1. Schemat wytrącania ultra drobnokrystalicznej zawiesiny bromku srebra, tzw. emulsji Lippmanna

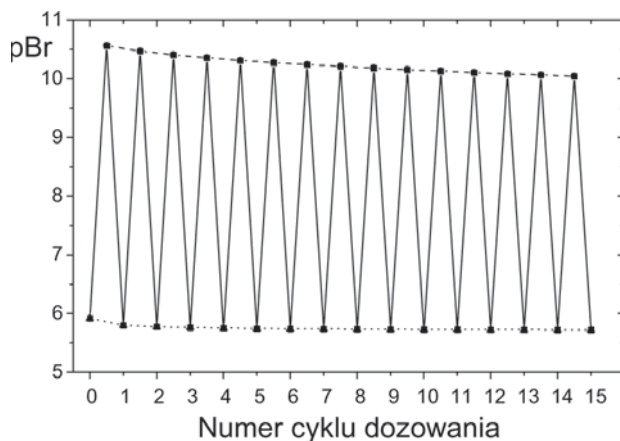
Na rysunku 2 zilustrowano przykład zmiany aktywności jonów bromkowych, zarejestrowany w trakcie wytrącania zawiesiny kryształów bromku srebra, z roztworów reagentów o stężeniu $1,0 \text{ mol/dm}^3$. Niemal równomierne fluktuacje ekstremalnych wartości aktywności, czyli zmian stężenia nadmiarowych jonów bromkowych, pozwalają wnioskować, że w każdym kolejnym cyklu dozowania reagentów następowało zarodkowanie nowej fazy krystalicznej, w bardzo zbliżonych warunkach przesylenia i stężenia nadmiarowych jonów bromkowych. Dobrze widoczny spadek wartości maksymalnej aktywności jonów bromkowych oraz niewielki, ale zauważalny wzrost aktywności w minimum fluktuacji wynika z systematycznego wzrostu siły jonowej mieszaniny krystalizacyjnej, wraz z postępem krystalizacji.



Rys. 2. Zmiany aktywności jonów bromkowych podczas wytrącania ultra drobnokrystalicznej zawiesiny bromku srebra, sporządzonej w 15 cyklach dozowania roztworów reagentów o stężeniu $1,0 \text{ mol/dm}^3$

Wzrost siły jonowej powoduje spadek wartości współczynników aktywności jonów obecnych w mieszaninie, co – przy zachowaniu stałości termodynamicznego iloczynu rozpuszczalności – powoduje wzrost rozpuszczalności bromku srebra w roztworze dyspersyjnym (efekt solny). Zjawiska te wpływają na zarodkowanie i rekrytalizację nowej fazy powstającej w następujących po sobie cyklach dozowania, czego wyrazem jest np. niewielki, ale systematyczny wzrost wielkości kryształów. Na rysunku 3 przedstawiono teoretycznie obliczone fluktuacje aktywności jonów bromkowych podczas syntezy zawiesiny kryształów bromku srebra, w teoretycznych warunkach odpowiadających warunkom syntezy zawiesiny, dla której zarejestrowano rzeczywiste zmiany aktywności (rys. 2).

Zapewnienie bardzo zbliżonych warunków zarodkowania i rekrytalizacji nowej fazy w następujących po sobie cyklach dozowania reagentów, jest fundamentalne w technologii wytwarzania wysoce jednorodnych, zwłaszcza drobnociągnistych zawiesin kryształów halogenków srebra. Z badań zmian aktywności jonów bromkowych, w kilkunastu przeprowadzonych eksperymentach syntezy zawiesin z użyciem roztworów reagentów o różnym stężeniu i porównaniu uzyskanych wyników eksperymentalnych z wynikami obliczeń teoretycznych, wynika poprawność przyjętych założeń schematu syntezy



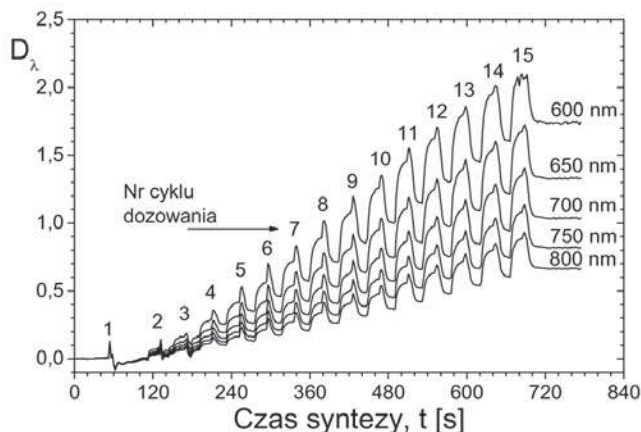
Rys. 3. Teoretycznie obliczone zmiany aktywności jonów bromkowych w funkcji czasu syntezy ultra drobnokrystalicznej zawiesiny bromku srebra, sporządzonej w 15 cyklach dozowania roztworów reagentów o stężeniu $1,0 \text{ mol/dm}^3$

i sposobu jej przeprowadzenia. Można więc uznać, że zastosowana w tej pracy metodyka syntezy ultra drobnokrystalicznych zawiesin bromku srebra, polegająca na cyklicznym i precyzyjnym dozowaniu roztworów reagentów do roztworu dyspersyjnego o określonej objętości i stężeniu żelatyny, spełnia wymagane kryteria i może być wykorzystana do przeprowadzenia zaplanowanych badań.

Eksperymenty laboratoryjne polegały na sporządzeniu zestawu ośmiu zawiesin Lippmanna, i określeniu wpływu szybkości dozowania masy krystalizacyjnej do mieszaniny reakcyjnej na średnią wielkość kryształów bromku srebra powstających w końcowej fazie syntezy zawiesiny (po 15 cyklu). Do syntezy zawiesin wykorzystano wodne roztwory azotanu srebra (AgNO_3) i bromku potasu (KBr) w stężeniu odpowiednio: 0,4; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 i $3,5 \text{ mol/dm}^3$. Ponadto, w każdym eksperymencie badano zmiany bieżącej wielkości kryształów bromku srebra, w kolejnych cyklach dozowania, wykorzystując pomiary zmętnienia mieszaniny krystalizacyjnej rejestrowane w procesie syntezy. W dalszej części pracy przedstawiono wyniki badań dla zawiesiny sporządzonej przy użyciu roztworów reagentów o stężeniu $1,0 \text{ mol/dm}^3$.

Wielkość kryształów bromku srebra określano metodą turbidymetryczną dwoma sposobami. W pierwszym wykorzystywano rejestrowane w czasie rzeczywistym spektralne zmiany zmętnienia ośrodka krystalizacyjnego, wyznaczone dla długości fali światła: 500, 600, 700 i 800 nm i oszacowano wartości zmętnienia właściwego po każdym cyklu dozowania; następnie z zależności Rayleigha wyznaczano średnicę cząstek koloidalnych. W drugim wykorzystywano metodę stężeniową, korzystając z próbek zawiesin pobieranych po 5, 10 i 15 cyklu dozowania reagentów. W celu oznaczenia wielkości kryształów bromku srebra, sporządzano dla każdej próbki stężeniowe zależności spektralnego zmętnienia, a na podstawie uzyskanych wyników wyznaczano zmętnienie właściwe i potem obliczano średnicę kryształów bromku srebra. Tak wyznaczoną średnicę cząstek sferycznych, przeliczano na długość krawędzi sześciangu (d_2) (w warunkach syntezy zawiesin Lippmanna, powstają sześciennie kryształy bromku srebra). W celu wykluczenia wpływu absorpcji własnej bromku srebra na oznaczenie wielkości kryształów metodą turbidymetryczną, docelowe obliczenia wykonywano dla długości fali światła 600 nm, a więc poza długofalową granicą absorpcji bromku srebra, przypadającą na 490 nm.

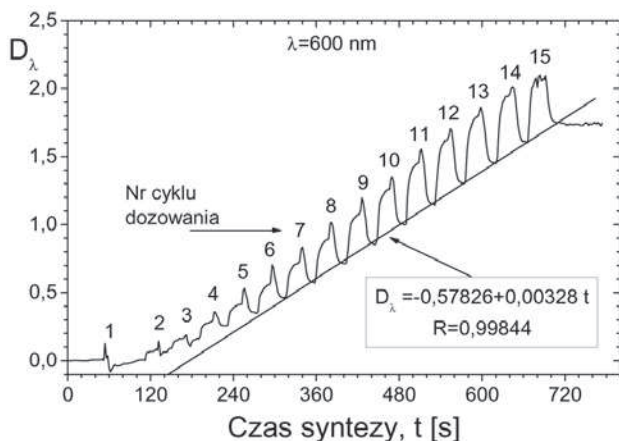
Postępując wg sposobu pierwszego, sporządzano krzywe zmian zmętnienia mieszaniny krystalizacyjnej, zarejestrowane podczas otrzymywania zawiesin, w zakresie długości fali od 500 do 800 nm. Przykład takiej zależności, wyznaczonej dla przypadku syntezy z użyciem roztworów reagentów o stężeniu $1,0 \text{ mol/dm}^3$, pokazano na rysunku 4. Jak już wcześniej wspomniano, pojedynczy cykl dozowania odpowiada wprowadzeniu porcji 10 cm^3 roztworu azotanu srebra (AgNO_3) i porcji 10 cm^3 roztworu bromku potasu (KBr). W początkowym okresie



Rys. 4. Bieżące zmiany zmętnienia, wyrażonego jako gęstość optyczna mieszaniny reakcyjnej, zarejestrowane w czasie rzeczywistym syntezy drobnoziarnistej zawiesiny kryształów AgBr, sporządzonej z wykorzystaniem roztworów reagentów, o stężeniu 1,0 mol/dm³. Relację wyznaczono dla długości fali światła: 600, 650, 700, 750 i 800 nm

syntezy powstają termodynamicznie niestabilne zarodki kryształów, które pod wpływem silnych, naprzemiennych zmian stężenia reagentów ulegają, również naprzemiennie rozpuszczaniu i ponownemu zarodkowaniu. W kolejnych cyklach dozowania przesylenie roztworu osiąga korzystną wartość, co sprzyja formowaniu się trwałych zarodków, które od tego momentu wzrastają do wielkości określonej bieżącą wartością przesylenia i stężenia nadmiarowych jonów bromkowych. W przykładzie (rys. 4), stabilizacja zjawiska zarodkowania nowej fazy i rekrytalizacji ostwaldowskiej następuje po 3 cyklu dozowania reagentów.

Potwierdzeniem tej tezy jest równomierny wzrost wartości zmętnienia mieszaniny krystalizacyjnej, systematycznie w każdym cyklu dozowania, poczynając od 4 cyklu do końca syntezy w 15 cyklu dozowania. Na rysunku 5, przedstawiono fluktuacje zmętnienia mieszaniny krystalizacyjnej w czasie syntezy, wyznaczone dla długości fali światła równej 600 nm.



Rys. 5. Bieżące zmiany zmętnienia mieszaniny reakcyjnej, wyznaczone dla długości fali światła 600 nm podczas syntezy zawiesiny kryształów bromku srebra, z wykorzystaniem roztworów reagentów o stężeniu 1,0 mol/dm³. Linia prostą wyznaczono zmiany gęstości optycznej odpowiadające okresowi pięciosekundowej stabilizacji warunków krystalizacji, po zakończeniu kolejnych cykli dozowania, w których ustala się liczba i wielkość kryształów bromku srebra

Maksima fluktuacji zmętnienia odpowiadają momentowi zadozowania porcji roztworu azotanu srebra (AgNO₃), a minima odpowiadają zadozowaniu porcji roztworu bromku potasu (KBr). W wyniku dodania do mieszaniny krystalizacyjnej porcji roztworu bromku potasu (KBr), wzrasta stężenie wolnych jonów bromkowych, w obecności których wzrasta rozpuszczalność bromku srebra (AgBr) i kryształy mniejsze rozpuszczają się. W wyniku tych procesów zmniejsza się ogólna liczba kryształów, co skutkuje spadkiem wartości zmętnienia, dobrze widocznym w obrazie zmian zmętnienia (rys. 4 i 5).

Ponowne wprowadzenie do mieszaniny krystalizacyjnej porcji roztworu azotanu srebra (AgNO₃), powoduje zarodkowanie nowej, termodynamicznie nietrwałej fazy, zdolnej do rekrytalizacji i odkładania się masy bromku srebra na kryształach większych, termodynamicznie trwałych. Zwiększa się wówczas chwilowo ogólna liczba kryształów, co pociąga za sobą wzrost wartości zmętnienia. W wyniku korzystnych dla rekrytalizacji ostwaldowskiej, naprzemiennie zmiennych warunków panujących w mieszaninie dyspersyjnej (rys. 2), po każdym cyklu dozowania następuje stabilizacja wielkości i liczby kryształów. Zarówno wielkość kryształów, jak i ich liczba, wzrasta proporcjonalnie do czasu syntezy, wyrażonego przez realizację kolejnych cykli dozowania reagentów. Wniosek ten potwierdza wyznaczona z dobrą korelacją liniową, zależność zmętnienia mieszaniny krystalizacyjnej od czasu syntezy, którą wyznaczono dla λ=600 nm i zilustrowano wspólnie z fluktuacją zmętnienia na rys. 5. Relację tę wyznaczono w minimum fluktuacji zmętnienia, po zakończeniu każdego, pełnego cyklu dozowania. Miejsca te odpowiadają bieżącym i przez pewien okres niezmiennym warunkom fizykochemicznym rekrytalizacji ostwaldowskiej, w których wielkość i liczba kryształów w mieszaninie dyspersyjnej zmienia się. W przeprowadzonych eksperymentach, celowo zastosowano 5-sekundowe interwały pomiędzy kolejnymi cyklami dozowania, aby wyraźnie i dokładnie udokumentować następujące po sobie, kolejne etapy stabilizacji wielkości i liczby kryształów, zachodzące po zakończeniu każdego cyklu dozowania reagentów.

Z założenia, teoria rozpraszania światła Rayleigha (np. [19-21]) dotyczy układów koloidalnych zawierających sferyczne, nieabsorbujące cząstki, których wielkość jest co najmniej 10-krotnie mniejsza od długości fali rozpraszającego się światła. Według tej teorii, zmętnienie właściwe τ/c heterogenicznego układu dyspersyjnego, zawierającego cząstkę o średnicy *d*, jest proporcjonalne do odwrotności czwartej potęgi długości fali rozpraszającego się światła λ, wg równania (1):

$$\frac{\tau}{c} = \frac{4}{\rho d} \left(\frac{\pi d \mu_0}{\lambda} \right)^4 \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \quad (1)$$

gdzie:

- c** – stężenie cząstek, [g/cm³],
- λ** – długość fali światła, [cm],
- d** – średnica cząstek, [cm],
- m** – względny współczynnik załamania światła, wyrażający stosunek współczynnika załamania światła fazy rozproszonej do współczynnika załamania fazy ciągłej,
- μ₀** – współczynnik załamania światła ośrodka ciągłego,
- ρ** – gęstość fazy rozproszonej, [g/cm³].

Korzystając z relacji pomiędzy bieżącym zmętnieniem mieszaniny krystalizacyjnej (rys. 5) a czasem syntezy zawiesiny, wyznaczono wartości zmętnienia właściwego po zakończeniu każdego cyklu dozowania reagentów. Na podstawie tych danych oraz wykorzystując przekształcone równanie Rayleigha (1), w którym zastosowano wartości stałe wyznaczone w temperaturze 20°C i dla długości fali światła λ=600 nm, obliczono średnicę cząstek sferycznych, powstających w kolejnych cyklach syntezy (wg równania 2):

$$d = \sqrt[3]{\frac{\tau}{c} \cdot \frac{\rho \cdot 2,303}{4 \cdot 10^4 \cdot 187,770} \cdot \left(\frac{\lambda}{\mu_0 \pi} \right)^4 \cdot \left(\frac{m^2 + 2}{m^2 - 1} \right)^2} = 17,9 \cdot \sqrt[3]{\frac{D_{600}}{C}} = 17,9 \cdot \sqrt[3]{T} \quad (2)$$

gdzie:

- d** – średnica cząstki, [nm],
- τ/c** = 1000 · 2,303 · D_λ / l · M_{AgBr}
- l** – grubość warstwy rozpraszającej światło, [cm],
- M_{AgBr}** – masa molowa bromku srebra, 187,770 [g],

$T = D_{600}/C$ – gradient krzywej stężeniowej wyznaczony dla $\lambda = 600$ nm, wyznaczony w układzie współrzędnych zależności gęstości optycznej D_{600} od stężenia molowego C , [dm^3/mol],

C – stężenie molowe bromku srebra, [mol/dm^3],

D_{600} – gęstość optyczna wyznaczona dla $\lambda = 600$ nm.

Wyznaczone wartości średnicy cząstek sferycznych d przeliczono na krawędź sześciangu d_6 , o tej samej objętości co cząstki sferyczne, według równania [20] (3):

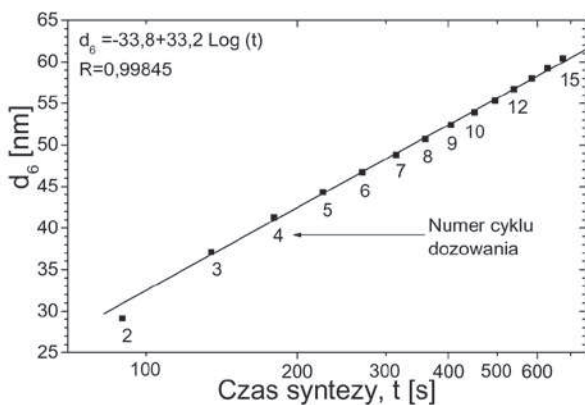
$$d_6 = \left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3} d \quad (3)$$

W wyniku przeprowadzonych obliczeń wyznaczono zmiany wielkości kryształów (krawędzi sześciangów, d_6) w funkcji czasu syntezy (liniowy wykres w układzie półlogarytmicznym na rysunku 6). Wyznaczona zależność wykazuje dobrą korelację liniową w przedziale od 4 do 15 cyklu dozowania ($R=0,99714$) i dana jest równaniem liniowym

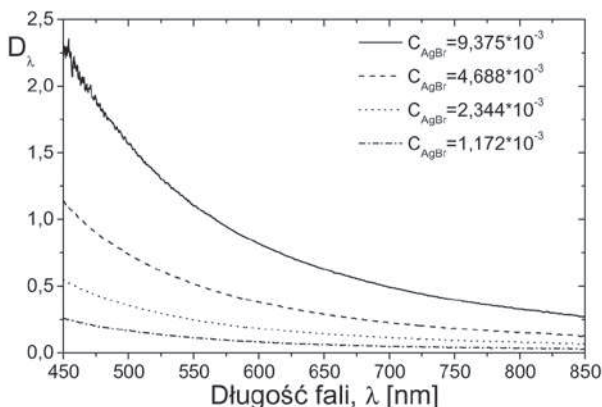
$$d_6 = -33,8 + 33,2 \cdot \text{Log}(t), \pm 4 \text{ nm} \quad (4)$$

W celu sprawdzenia poprawności obliczeń wielkości uzyskiwanych kryształów, wykonano serię badań wg drugiego schematu postępowania, wykorzystując metodę stężeniową. Próbki zawiesin w 5, 10 i 15 cyklu dozowania rozcieńczano wodą destylowaną i rejestrowano spektralne zależności zmętnienia. Przykład uzyskiwanych krzywych zmętnienia w funkcji długości fali przedstawiono na rysunku 7, dla 15 ostatniego cyklu dozowania zawiesiny, w której końcowe stężenie bromku srebra (AgBr) wynosiło $0,375 \text{ mol}/\text{dm}^3$.

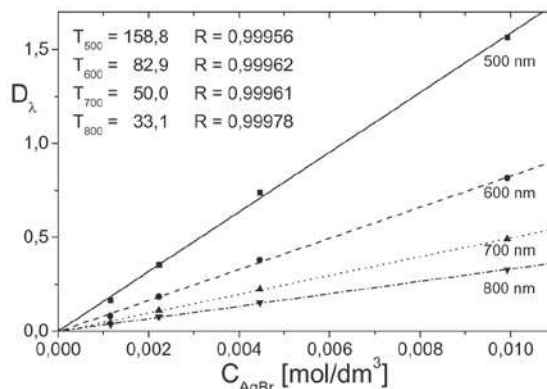
Na podstawie uzyskanych relacji spektralnych sporządzano krzywe stężeniowe, dla wybranych długości fali, z zakresu od 500 do 800 nm (rys. 8), a następnie obliczano wartości tangensów kąta nachylenia. Wyznaczone wartości, zgodnie z teorią Rayleigha, są proporcjonalne do zmętnienia właściwego τ/c , a więc powinny spełniać równanie (1),



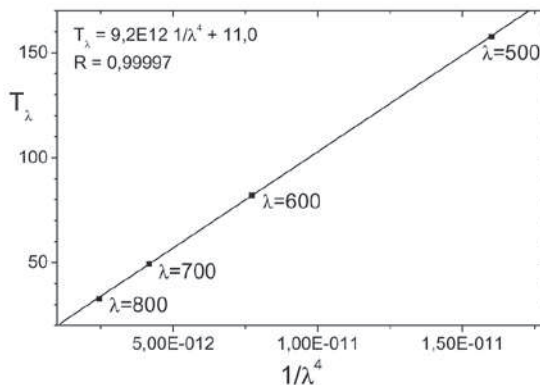
Rys. 6. Zmiana wielkości sześciennych kryształów bromku srebra w czasie syntezy zawiesiny, przy użyciu roztworów reagentów o stężeniu $1,0 \text{ mol}/\text{dm}^3$



Rys. 7. Spektralne zależności gęstości optycznej zawiesin bromku srebra, wyznaczone dla kolejnych stężeń zawiesiny uzyskanej po 15 cyklu dozowania roztworów reagentów o stężeniu $1,0 \text{ mol}/\text{dm}^3$



Rys. 8. Krzywe stężeniowe zawiesiny bromku srebra, wyznaczone dla długości fali światła 500, 600, 700 i 800 nm



Rys. 9. Relacja Rayleigha pomiędzy zmętnieniem właściwym a odwrotnością czwartej potęgi długości fali rozpraszającego światła

względem odwrotności czwartej potęgi długości fali światła. Na rysunku 9 zilustrowano obliczoną dla omawianego przykładu relację Rayleigha, która w zakresie długości fali od 500 do 800 nm, uzyskuje wysoki współczynnik dopasowania. Można więc uznać, że badane układy heterogeniczne spełniają założenia teorii rozpraszania światła w ujęciu Rayleigha i uzyskane tą metodą wyniki oznaczeń wielkości są dostatecznie dokładne.

W wyniku przeprowadzonych oznaczeń wielkości kryształów bromku srebra (AgBr) formujących się po 5, 10 i 15 cyklu dozowania, uzyskano relację liniową (równanie 5), o wysokim współczynniku dopasowania ($R=0,99919$) (rys. 10).

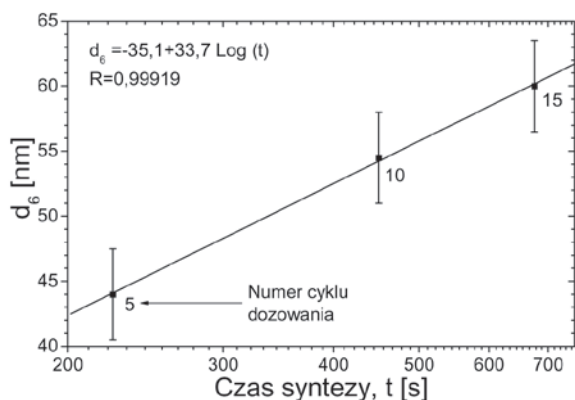
$$d_6 = -35,1 + 33,7 \cdot \text{Log}(t), \pm 3,5 \text{ nm} \quad (5)$$

Dostateczna zbieżność współczynników liniowych równań (4) i (5), uzyskanych dla przypadku syntezy zawiesiny przy użyciu roztworów reagentów o stężeniu $1,0 \text{ mol}/\text{dm}^3$, jak również zbieżność współczynników podobnych równań wyznaczonych dla pozostałych 7 eksperymentów, wskazuje na wysoce stabilny i względnie powtarzalny charakter badanych procesów krystalizacji. Uwzględniając powyższe wnioski oraz postępując według opisanego schematu, wyznaczono relację pomiędzy wielkością kryształów bromku srebra (AgBr) w końcowym etapie syntezy, w funkcji szybkości dozowania reagentów, która przy ustalonym sposobie dozowania jest proporcjonalna do stężenia reagentów. Omawianą zależność sporządzono na podstawie uśrednionych danych z kilku eksperymentów (od 3 do 5), przeprowadzonych dla określonego stężenia roztworów reagentów, w przedziale od $0,4$ do $3,5 \text{ mol}/\text{dm}^3$. Uzyskaną relację zilustrowano na rysunku 11, a punktami zaznaczono wielkości średnie, na podstawie których, z regresji liniowej wyznaczono z zadowalającą korelacją ($R=0,95563$) równanie (6):

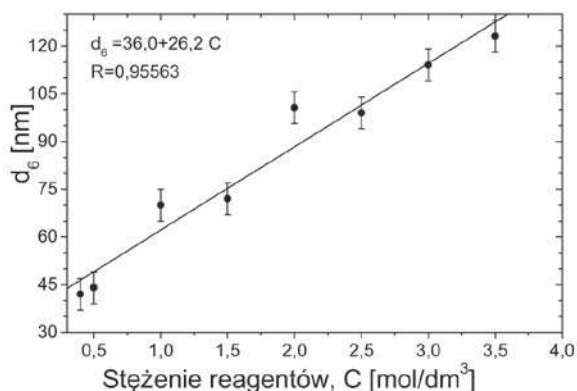
$$d_6 = 36,0 + 26,2 \cdot C, \pm 5 \text{ nm} \quad (6)$$

Omówienie wyników

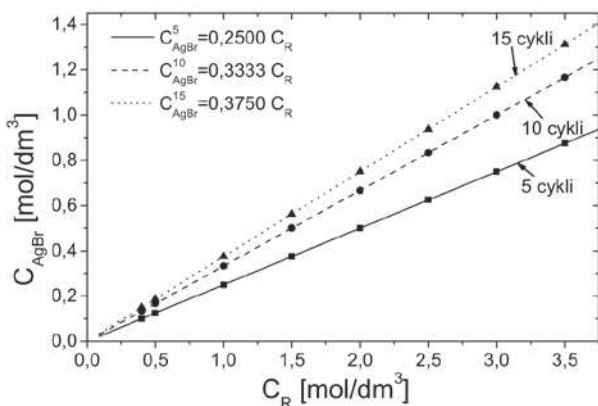
W pracy zbadano wpływ szybkości dozowania reagentów do roztworu dyspersyjnego na wielkość uzyskiwanych kryształów bromku



Rys. 10. Zależność wielkości sześciennych kryształów bromku srebra formujących się w 5, 10 i 15 cyklu dozowania reagentów, podczas syntezy zawiesiny z użyciem roztworów reagentów o stężeniu 1,0 mol/dm³



Rys. 11. Zależność średniej wielkości sześciennych kryształów bromku srebra, uzyskanych w końcowym etapie syntezy, w funkcji szybkości dozowania, wyrażonej stężeniem molowym reagentów



Rys. 12. Zależności stężenia bromku srebra w mieszaninie krystalizacyjnej od stężenia reagentów użytych w syntezie, po zakończeniu 5, 10 i 15 cyklu dozowania

srebra (AgBr). Badania wykonano przy ustalonym schemacie postępowania podczas syntezy, zmieniając tylko stężenie roztworów reagentów. Po przeprowadzeniu 8 głównych eksperymentów dla arbitralnie wybranych wartości stężenia reagentów, wyznaczono uśrednioną z kilku badań zależność wielkości kryształów bromku srebra (AgBr) (uzyskiwanych w końcowym etapie syntezy) od stężenia molowego reagentów. Relację tę zilustrowano na rysunku 11 i zapisano równaniem (6), które wykazuje dobrą korelację liniową w zbadanym zakresie stężenia i może być podstawą do projektowania badań poza wskazanym zakresem stężenia. Wykorzystując opisane techniki badania bieżącej wielkości kryształów podczas syntezy zawiesiny, możliwe było określenie wielkości kryształów niemal w dowolnym jej momencie, z wyłączeniem początkowego, niestabilnego termodynamicznie okresu, przypadającego na ogół w pierwszych trzech cyklach dozowania reagentów.

Z przedstawionej relacji wynika, że zastosowanie roztworów reagentów o stężeniu wyższym niż 2,5 mol/dm³ skutkuje na tyle szybkim

wzrostem kryształów bromku srebra, że po zakończeniu 15 cyklu dozowania kryształy osiągają wielkość ponad 100 nm. Z punktu widzenia zastosowania zawiesin bromku srebra, jako substratu do syntezy zoli nanostrukturalnego srebra korzystne jest ich wytwarzanie przy zastosowaniu roztworów reagentów, o stężeniu mniejszym od 2,5 mol/dm³. Uzyskiwanie bardziej subtelnych zawiesin kryształów bromku srebra, o znacznie mniejszej końcowej wielkości, np. mniejszych od 50 nm, wymaga zastosowania roztworów reagentów, o stężeniu nie większym niż 0,5 mol/dm³. Istotną wadą rozwiązania polegającego na stosowaniu rozcieńczonych roztworów reagentów, jest uzyskiwanie niskiego, końcowego stężenia bromku srebra w suspensji. To z kolei utrudnia otrzymywanie stężonych zoli srebra, cieszących się większym zainteresowaniem technicznym.

Końcowe stężenie bromku srebra w zawiesinach sporządzanych według przyjętego schematu postępowania, obliczyć można z przybliżonego równania (7), które jest funkcją dwóch parametrów technologicznych procesu syntezy: stężenia molowego reagentów, C_R oraz numeru zakończonego cyklu dozowania, N , większego od jedności:

$$C_{AgBr} = (0,0615 + 0,2700 \cdot \text{Log}(N)) \cdot C_R \quad (7)$$

Na rysunku 12 przedstawiono przykład zmian stężenia bromku srebra w zawiesinach po zakończeniu 5, 10 i 15 cyklu dozowania, wyznaczone w funkcji stężenia reagentów zastosowanych do syntezy. Proste obliczenia z wykorzystaniem równania (7) prowadzą do wniosku, że takie same stężenie końcowe bromku srebra w zawiesinie można uzyskać przy zastosowaniu reagentów, o różnym stężeniu, zatrzymując syntezę zawiesiny w określonym cyklu dozowania. Pamiętać jednak należy, że w obu przypadkach mamy do czynienia z krystalizacją w różnych warunkach fizykochemicznych, czego skutkiem są odmienne właściwości granulometryczne uzyskiwanych zawiesin.

Rozpatrując proces strącania trudno rozpuszczalnego bromku srebra z roztworów rozpuszczalnych soli, do głosu dochodzą jeszcze inne ważne, nieuwzględnione w powyższych rozważaniach czynniki kształtujące granulometryczne właściwości powstających kryształów. Do najważniejszych należą: szybkość wymiany masy w objętości mieszaniny reakcyjnej, obecność czynników zwiększających rozpuszczalność bromku srebra, siłę jonową mieszaniny reakcyjnej, lepkość roztworów, napięcie powierzchniowe, obecność koloidów ochronnych, itp. Jednak głównym czynnikiem decydującym o szybkości wydzielania się fazy stałej, jest rozpuszczalność krystalizującej trudno rozpuszczalnej soli oraz jej przesylenie w mieszaninie reakcyjnej. Wiadomo, że szybkość powstawania zarodków jest funkcją energii związanej z powstaniem nowej powierzchni oraz jest szczególnie stroną funkcją przesylenia roztworu. Można więc uznać, że szybkość powstawania zarodków jest duża w warunkach wysokiego przesylenia, po czym szybko zmniejsza się, wraz z malejącym przesyleniem w wyniku wytrącania się fazy stałej [22].

W warunkach wytwarzania ultra drobnokryształicznych zawiesin sytuację komplikuje fakt, że bromek srebra powstaje w reakcji podwójnej wymiany pomiędzy bromkiem potasu (KBr) i azotanem srebra (AgNO₃). Podczas mieszania ze sobą stężonych roztworów reagentów występują duże różnice stężeń substratów, wpływające na wysokie zróżnicowanie wartości przesylenia w obrębie środowiska reakcyjnego. Mechanizm tworzenia się termodynamicznie trwałych zarodków jest ponadto bardziej skomplikowany, ponieważ odkładanie się masy na już istniejących zarodkach nie jest zjawiskiem izotropowym.

W momencie osiągnięcia umownego stanu równowagi, w którym wielkość zarodków jest równa lub większa od wielkości krytycznej, ustala się pewna liczba termodynamicznie trwałych zarodków, wzrastających później jako kryształy. Znormalizowaną względem objętości liczbę trwałych zarodków Z wyraża równanie Wagnera [22 ÷ 24]:

$$Z = K \frac{SRT}{\sigma DV_m C_\infty} \quad (8)$$

gdzie:

K – stała przyjmująca różne wartości w zależności od zastosowanego modelu zarodkowania: $K=1,0/8\pi$ dla modelu opisanego przez Kleina i Moisarą [25], $K=3,0/8\pi$ dla modelu przedstawionego przez Kharitanovą i innych [26] oraz $K=1,0/5,9\pi$ dla modelu zaproponowanego przez Sugimoto [27],

S – szybkość wprowadzania reagentów, $[\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}]$,

R – stała gazowa, $[\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}]$,

T – temperatura bezwzględna, $[\text{K}]$,

σ – napięcie powierzchniowe na granicy faz, $[\text{J}\cdot\text{m}^{-2}]$,

D – współczynnik dyfuzji, $[\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}]$,

V_m – objętość molowa, $[\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}]$,

C_{∞} – rozpuszczalność bromku srebra, $[\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}]$.

Z analizy tego równania wynika, że liczba termodynamicznie trwałych zarodków jest wprost proporcjonalna do szybkości wprowadzania reagentów (stężenia roztworów substratów) i odwrotnie proporcjonalna do międzyfazowego napięcia powierzchniowego, współczynnika dyfuzji substratów oraz rozpuszczalności fazy stałej i objętości molowej. Wydawać by się mogło, że z powodu występowania temperatury w liczniku równania Wagnera, jej wzrost sprzyjać będzie wzrostowi liczby trwałych zarodków. W praktyce obserwuje się zależność odwrotną, co spowodowane jest istotną zmianą wartości parametrów występujących w mianowniku tego równania, głównie współczynnika dyfuzji, międzyfazowego napięcia powierzchniowego i rozpuszczalności fazy stałej. W konsekwencji tych zmian, obniżenie temperatury procesu zarodkowania sprzyja wzrostowi liczby trwałych zarodków, z równoczesnym zmniejszeniem ich wielkości. To spostrzeżenie wykorzystano w praktyce wykonanych eksperymentów, prowadząc badania krystalizacji w temperaturze 35°C.

Wnioski

Analiza wniosków płynących z równania Wagnera oraz uwzględnienie w dalszych rozważaniach relacji zilustrowanych na rysunkach 11 i 12, pozwala sformułować wnioski, z których wynika, że uzyskiwanie ultra drobnokrystalicznych zawiesin bromku srebra, o możliwie najmniejszym rozmiarze kryształów wymaga użycia dostatecznie rozcieńczonych roztworów reagentów. W takich warunkach rozpuszczalność bromku srebra w ośrodku krystalizacyjnym jest odpowiednio mała, co sprzyja formowaniu się stosunkowo małych trwałych zarodków kryształów, które w dalszych etapach syntezy wzrastają do wielkości zadanej liczbą cykli dozowania. Natomiast zastosowanie stężonych roztworów reagentów, już w pierwszych kilku cyklach dozowania, powoduje na tyle istotny wzrost rozpuszczalności bromku srebra w ośrodku krystalizacyjnym, że zgodnie z równaniem Wagnera, zmniejsza się liczba trwałych zarodków, co w konsekwencji prowadzi do istotnego wzrostu ich wielkości. W dalszych etapach syntezy następuje ich wzrost do wielkości zadanej liczbą cykli dozowania, przy czym szybkość wzrostu zarodków większych jest wolniejsza niż zarodków mniejszych.

W badaniach trwałości zawiesin bromku srebra przechowywanych w formie żelu w obniżonej do 2°C temperaturze uzyskano ważne wnioski, których zastosowanie w praktyce pozwala na bezpieczne przechowywanie uzyskanych zawiesin w formie żeli żelatynowych, bez istotnego wzrostu wielkości kryształów bromku srebra. Przechowywanie żeli zasolonych pozostałym po syntezie azotanem potasu, którego stężenie molowe jest takie same jak stężenie bromku srebra, sprzyja rekrystalizacji ostwaldowskiej tym bardziej, im większe jest jego stężenie. Bezpośrednią przyczyną zachodzącej rekrystalizacji w przechowywaniu żelu jest tzw. efekt solny, w którym wzrost rozpuszczalności bromku srebra spowodowany jest obecnością azotanu potasu. W tym przypadku przyrost wielkości kryształów bromku srebra jest na tyle szybki, nawet w obniżonej temperaturze, że nie zaleca się tego sposobu przechowywania, ze wskazaniem na konieczność możliwie szybkiego, a więc tuż po zakończeniu syntezy, usuwania z zawiesiny zbędnych soli. W przypadku żeli płukanych i stabilizowanych jonami bromkowymi do minimum rozpuszczalności bromku srebra, niezależ-

nie od jego stężenia, po 7, 14 i 21 dniach przechowania nie stwierdzono większego przyrostu wielkości kryształów bromku srebra niż kilka procent. W celu uchronienia się przed szkodliwym działaniem bakterii na żelatynę, podczas przechowywania żeli w chłodziarkach, zabezpieczano je przez dodatek fenolu w ilości 0,01 g na 1 dm³ zawiesiny.

Wykorzystanie ultra drobnokrystalicznych zawiesin bromku srebra jako substratu do otrzymywania zoli lub nanozoli srebra może znaleźć uzasadnienie tylko w zakresie wielkości kryształów AgBr do 100 nm, a więc dla stężenia reagentów mniejszym od 2,5 mol/dm³. Uzyskiwanie bardziej subtelnych zawiesin kryształów bromku srebra, o znacznie mniejszej końcowej wielkości, np. mniejszych od 50 nm, wymaga zastosowania roztworów reagentów, o stężeniu nie większym niż 0,5 mol/dm³. Jednak wadą takiego rozwiązania, jest uzyskiwanie niskiego, końcowego stężenia bromku srebra w suspensji, co z kolei utrudnia otrzymywanie stężonych zoli srebra, cieszących się większym zainteresowaniem technicznym.

Literatura

1. Tani T., J. Imag. Sci. Technol., 2007, **2**, 110.
2. Tani T., J. Imag. Sci. Technol., 1998, **42**, 1.
3. Shapiro B.I., Sci. Appl. Photo., 1998, **40**, 351.
4. Freedhoff M.I., Marchetti A.P., McLendon G.L.: J. Lumin., 1996, **70**, 400.
5. Olesshko V.P., Van Daele A., Gijbels R.H., Jacob W.A.: NanoStructured Materials, 1998, **10**, 1225.
6. Olesshko V.P., NanoStructured Materials, 1999, **11**, 687.
7. Tani T., Mifune H., Yamashita S., Aiba S., Ohzeki T., Yamane K., J. Imag. Sci. Technol., 2007, **51**, 202.
8. Tani T., J. Imag. Sci. Technol., 2007, **51**, 197.
9. Banach M., Kowalski Z., Wzorek Z., Chemik, 2007, **9**, 435.
10. Krutyakov Y.A., Kudrinskiy A.A., Olenin A.Y., Lisichkin G.V., Russ. Chem. Rev., 2008, **77**, 233.
11. Capek I., Advances in Colloid and Interface Science, 2004, **100**, 49.
12. Thiry H., J. Photogr. Sci.; 1987, **35**, 150.
13. Crawford B.H., J. Sci. Instruments: 1954, **31**, 333.
14. Zaleski A., Nowak P., Węglińska-Flis J., Politechnika Wrocławska, PL192773, 15.12.2000 r.
15. Duffin G.F., Photographic emulsion chemistry, rozdział 4 – Emulsion preparation, The Focal Press, London and New York, 1966, 57-82.
16. Dyonizy A., Zastosowanie polarnych aprotonowych rozpuszczalników organicznych w syntezie emulsji światłoczułych zawierających płaskie kryształy halogenków srebra, rozdział 7, Tinta Wrocław, 2005, 95-102.
17. IAG, *International Working Group for Photographic Gelatin*, PAGING METHOD is the name of methods for testing photographic gelatin adopted by the Commission on Methods for Testing Photographic Gelatin, Photographic and Gelatin Industries of Japan, fourth edition 1987.
18. Zaleski A., J. Photogr. Sci., 1979, **27**, 43.
19. Mehan E.J., Beattie W.H., J. Phys. Chem., 1960, **64**, 1006.
20. Berry C.R., J. Optical Soc. Amer., 1962, **8**, 888.
21. Tabor B.E., Nellig D.R., Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere, 1967, **224**, 134.
22. Frieser H., Haase G., Klein E., Die Grundlagen der photographischen Prozesse mit Silberhalogeniden, rozdział 3 – Die photographische Emulsion, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt, 1968, 609-750.
23. Wagner C., Z. Elektrochem., 1961, **65**, 581.
24. Leubner I.H., Jagannathan J.S., Photogr., Sci. Eng., 1980, **24**, 268.
25. Klein E., Moisar E., Bericht. Der. Bunsenges., 1963, **67**, 349.
26. Харитонов А. И., Шапиро Б. И., Богомолов К. С., Журнал Научной и Прикладной Фотографии и Кинематографии, 1979, **24**, 34.
27. Sugimoto T., Proceedings of the 11th Symposium on Industrial Crystallization, Garmisch-Partenkirchen, Germany 1990 r.

Dr inż. Agnieszka DYONIZY ukończyła w 2001 r. Wydział Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej, obecnie pracuje w Instytucie Chemii Fizycznej i Teoretycznej tej uczelni. Specjalność: Inżyniera materiałowa.

Dr hab. inż. Piotr NOWAK ukończył w 1981 r. Wydział Chemiczny Politechniki Wrocławskiej. Stopień doktora habilitowanego uzyskał w 2004 r. Jest kierownikiem Zakładu Fototechniki w Instytucie Chemii Fizycznej i Teoretycznej tej uczelni. Specjalność: Inżyniera materiałowa.

Mgr inż. Agnieszka KRÓL-GRACZ ukończyła w 2007 r. Wydział Chemiczny Politechniki Wrocławskiej, jest słuchaczem Studiów Doktoranckich Wydziału Chemicznego w Instytucie Chemii Fizycznej i Teoretycznej tej uczelni. Specjalność: Inżyniera materiałowa.

Mgr inż. Ewa MICHALAK ukończyła w 2008 r. Wydział Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej, jest słuchaczem Studiów Doktoranckich Wydziału Chemicznego w Instytucie Chemii Fizycznej i Teoretycznej tej uczelni. Specjalność: Inżyniera materiałowa.