

分类号 064

密级

UDC

编号 B978004420

中国科学院 博士学位研究生学位论文

新型中空卤化银微晶乳剂的设计、
结构和性能关系的研究

黄凯

指导教师 王素娥 研究员

中国科学院感光化学研究所

申请学位级别 博士 学科专业名称 物理化学

论文提交日期 2000 年 6 月 论文答辩日期 2000 年 6 月

学位授予单位 中国科学院感光化学研究所

答辩委员会主席

分类号 064

密级

UDC

编号 B978004420

中国科学院 博士学位研究生学位论文

新型中空卤化银微晶乳剂的设计、
结构和性能关系的研究

黄凯

指导教师 王素娥 研究员

中国科学院感光化学研究所

江苏工业学院图书馆
藏书章

申请学位级别 博士 学科专业名称 物理化学

论文提交日期 2000年6月 论文答辩日期 2000年6月

学位授予单位 中国科学院感光化学研究所

答辩委员会主席

06.04.15

目 录

论文摘要.....	1
ABSTRACT.....	3
前言.....	5

第一章 文献综述

第一节 卤化银微晶乳剂制备的发展和现状.....	8
第二节 卤化银的性质、晶形及其沉淀机理.....	11
一、卤化银微晶的结构和性质.....	11
二、卤化银微晶的形状和习性.....	12
三、卤化银微晶沉淀过程的机理.....	15
第三节 中空卤化银微晶乳剂的制备及特点.....	18
一、中空立方体卤化银微晶乳剂的制备方法.....	19
(1) 利用非水介质制备中空立方体卤化银微晶乳剂.....	19
(2) 利用两种卤化银溶解度不同制备中空立方体卤化银微晶乳剂.....	20
二、中空片状卤化银微晶乳剂的制备方法.....	24
三、中空棍状卤化银微晶乳剂的制备方法.....	27
四、近似于四面体型的中空微晶乳剂的制备方法.....	29
五、近似于八面体型和菱形十二面体型中空微晶乳剂的制备方法.....	32
第四节 课题的提出与设想.....	34

第二章 实验部分

第一节 仪器校正.....	36
一、银/硫电极的标定.....	36
二、蠕动泵的标定.....	36
第二节 乳剂制备.....	37
一、理论基础.....	37
二、中空立方体氯溴化银微晶乳剂的制备.....	37
(1) 立方体氯化银基本乳剂的制备.....	37
(2) 中空立方体氯溴化银微晶乳剂的制备.....	39
(3) 立方体溴化银基本乳剂的制备.....	40
(4) 实心立方体氯溴化银微晶乳剂的制备.....	41
三、中空立方体碘氯溴化银微晶乳剂的制备.....	42
(1) 实心立方体碘氯溴化银微晶乳剂的制备.....	42
(2) 中空立方体碘氯溴化银微晶乳剂的制备.....	44
四、中空片状卤化银微晶乳剂的制备.....	45
(1) 实心片状溴碘化银微晶乳剂的制备.....	45
(2) 中空片状溴碘化银微晶乳剂的制备.....	46
五、中空棍状氯化银微晶乳剂的制备.....	47
第三节 中空卤化银微晶的观察.....	48
一、扫描电镜样品的制备.....	48
二、中空卤化银微晶的观察.....	48
第四节 中空卤化银微晶的元素组成分析.....	51
一、样品制备.....	51
二、X 射线能谱元素组成分析.....	51
第五节 卤化银微晶乳剂的化学和光谱增感及感光性能测试.....	51

一、硫加金增感.....	51
二、光谱染料增感.....	52
三、感光性能测试.....	52
第六节 Dember 效应测定中空卤化银微晶的载流子性质.....	53
第七节 表面显影方法研究潜影在微晶表面的优先生成位置.....	55
一、透射电镜样品的制备.....	55
二、透射电镜观察.....	55

第三章 实验结果与讨论

第一节 中空卤化银微晶的形成及表面显影结果.....	56
一、引言.....	56
二、中空立方体氯溴化银微晶的电镜照片及表面显影结果.....	56
三、中空立方体碘氯溴化银微晶的电镜照片.....	60
四、中空片状卤化银微晶的电镜照片及表面显影结果.....	62
五、中空棍状卤化银微晶的电镜照片.....	64
第二节 中空卤化银微晶元素分析结果.....	64
一、X 射线能谱分析中空立方体氯溴化银微晶组成的结果.....	64
二、X 射线能谱分析中空立方体碘氯溴化银微晶组成的结果.....	66
第三节 中空卤化银微晶乳剂的感光性能研究.....	66
一、中空立方体氯溴化银微晶乳剂感光性能研究.....	66
二、中空立方体碘氯溴化银微晶乳剂感光性能研究.....	68
三、中空片状卤化银微晶乳剂感光性能研究.....	69
第四节 中空片状卤化银微晶乳剂 Dember 光电压测量结果.....	71

结论.....	73
参考文献.....	75
博士论文期间发表的文章目录.....	79
致谢.....	80

论 文 摘 要

本论文采用计算机控制的双注仪制备了几种形态不同的中空卤化银微晶，其中中空立方碘氯溴化银和中空片状溴碘化银微晶乳剂的设计、制备及感光性能研究为国内外首次报道。微晶的形态和分布受到反应温度、加料速度、明胶类型和浓度、溶剂的类型和浓度、调变剂的浓度、搅拌速度以及 pAg 值等的影响。

利用高分辨率扫描电镜，对上述所制备具有光敏作用的中空卤化银微晶进行观察，以确证其具有明显的孔洞结构。

应用表面显影的方法，利用透射电镜对中空卤化银和通常的实心卤化银微晶潜影形成位置进行了对照研究。从而证明潜影以银丝的形式在卤化银微晶的孔洞附近优先伸展，而实心微晶的初始银丝是在其边角形成。

在 X 射线能谱仪上用面扫描的方法对中空卤化银微晶进行元素组成分析实验，得出不同的卤素比，说明随乳化时间的延长，氯化银不断被溴化银所溶解和置换，结合电镜观察，为立方体微晶上孔洞结构的形成和存在提供依据。

为验证卤化银微晶的中空结构对其感光性能的影响，将中空卤化银乳剂进行硫加金增感和光谱增感，并与实心卤化银乳剂进行对比。研究了中空卤化银微晶的结构与光物理性质及感光性能的关系。

通过测量 Dember 信号获得有关卤化银微晶的光生电子和填隙银离子的信

息。由于中空微晶中产生的缺陷、位错较多，产生的填隙银离子的浓度较大、电子陷阱数目也多，结果进入陷阱的电子很快与填隙银离子结合，使光电压减小，从而使其 Dember 信号衰减较快。

实验结果表明：中空卤化银微晶的潜影总是在孔洞处优先形成；中空卤化银微晶由于孔洞处的不规整性，其表面的扭折部分和缺陷可能较多，因而其填隙银离子浓度较大，电子陷阱也较多；故中空卤化银微晶表面反应活性高，感光度 high，光谱增感效果好。

上述结果均可归因于中空卤化银微晶所具有的独特的孔洞结构。

关键词：感光性能 卤化银乳剂 中空微晶 Dember 效应

ABSTRACT

Huang Kai (Physical Chemistry)

Directed by Professor Wang Sue

Several kinds of different shapes of hollow silver halide microcrystals were prepared by use of double-jet precipitation controlled by computer. It was first reported that the design, preparation and photographic property of hollow cubic iodochlorobromide microcrystal emulsions and hollow tabular iodobromide microcrystal emulsions have been studied. The size, shape and distribution of hollow microcrystals are affected by temperature, feeding speed and concentration of gelatin, type and concentration of soluvient, concentration of modifier, stirring speed and pAg value during precipitation and so on.

In order to prove that the microcrystals have the truly obvious hollow structure the holes in the prepared hollow silver halide microcrystals having light sensitive effect were observed by Scanning Electron Microscope. The TEM micrographs of hollow cubic silver halide microcrystals after surface development are also shown that the silver filament appeared at the central hole, it means that due to the unregulation of configuration at sites nearby hole of hollow cubic microcrystals ,more electron traps have been proved, this is

advantageous to form preferentially latent images near holes. However, the solid cubic silver halide microcrystals, the initial silver filaments are formed at the edge active sites of microcrystals. The samples of hollow microcrystals were prepared for analysis of element composition of silver halide by SEM combined with X-ray EDS .The relations between structures and properties of the hollow microcrystal emulsions were studied by means of surface development, Dember effect, chemical sensitization, spectral sensitization and so on

The results showed that:

The latent image is always formed preferentially around the holes of the hollow silver halide microcrystals ; There might be more microcrystal defects and kink sites, more interstitial silver ions and more electron traps in hollow microcrystals than in solid silver halide microcrystals, because their unregural hole structures. Compared with solid silver halide microcrystals emulsions, the hollow microcrystal emulsions have higher surface reaction activity and higher chemical and spectral sensitivity.

All above-mentioned advantages can be ascribed to the unique hole structure of hollow silver halide microcrystals.

Key words: photographic properties hollow microcrystals
 silver halide emulsions Dember effect.

前 言

卤化银照相乳剂的制备技术是制造感光材料的核心技术，也是促进感光材料性能不断提高的基础。近年来，由于对照相过程的物理和化学方面认识加深以及对卤化银晶体形成过程的机理和认识水平的提高，感光科学技术人员在卤化银微晶制备技术方面取得了许多突破性的进展。不仅可控制卤化银微晶的形貌、尺寸及分散度，还可控制其组分及结构，制备出诸如薄片状微晶（T 颗粒）、双层结构、多层结构、缺角立方微晶、内敏微晶、外延微晶……等许多新型卤化银乳剂，与此同时，许多新的现代化测试手段，如原子力显微镜（AEM）、X 射线光电子能谱（XPS）、二次离子质谱（SIMS）、扫描离子微探针（SIM）、电子能量损耗谱（EELS）、X 射线能谱（EDS）、俄歇扫描微探针、介电损耗、微波光导、Demer 效应等，已被用于微晶结构分析及光物理性质的研究。另外，照相有机物（如光谱增感染料，成色剂及其它辅助性的化合物）的发展和应用趋于多样性和功能化，从而使卤化银微晶乳剂在高感微粒方面达到了前所未有的高水平。

然而以卤化银微晶乳剂为主体的感光材料，是一个很复杂的体系，它的理论基础是固体物理和固体化学，并涉及到物理化学、无机化学、有机化学、胶体化学及高分子化学，而从技术上讲它又是一个光物理和光化学的系统工程，仍有许多理论和技术问题有待深入研究。而且由于卤化银微晶本身固有的光敏性，所有的研究工作都必须在暗室进行，在微晶表面上发生的各种反应（如化学增感、光谱增感、潜影形成、影像生成等）看不见、摸不着，更增加了研究工作的艰巨性。

随着电子信息技术迅猛发展，以卤化银微晶作为光敏物质的信息记录材料面临严峻挑战，但由于它们具有高敏度、高信息容量和高品质等特性，在各种信息记录材料中仍占据不可替代的重要地位。而且国内外的感光科学研究工作者仍孜孜不倦地深入研究它们的光物理性质、微晶的纳米结构、结构与性能的关系，采取各种手段增加微晶的光吸收和量子敏度、减小最小潜影中心的大小，及提高潜影形成效率，将卤化银微晶乳剂的感光度，在现在已达超高感的水平，再提高数倍至 10 倍⁽¹⁾。

目前国内、外感光科学家在制备卤化银微晶方面还面临另一个共同的难题：即卤化银的制备需要消耗大量贵重的金属银，并且大量未成影像的卤化银随定影过程而成为废弃物。因此，如何节省贵重的金属银、制备出高感微粒的卤化银微晶乳剂是感光科学家急需解决的问题。

中空卤化银微晶的制备成功是感光化学领域方面的又一突破，它解决了国内外感光科学家的共同难题，同常规卤化银微晶相比，它具有以下优点：

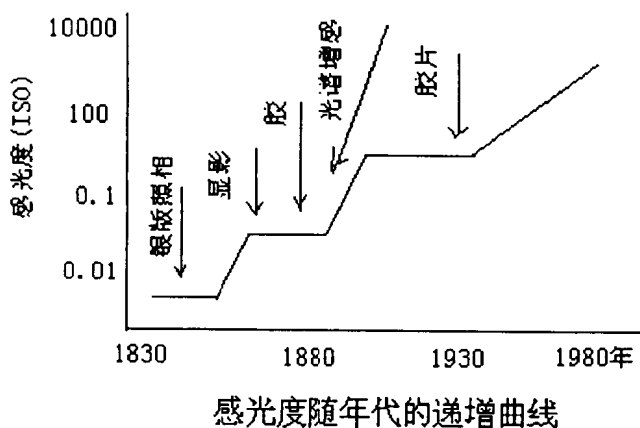
- ① 可以节省贵重金属银的用量(最多可达到节省 30%)，从而达到降低成本的目的。
- ② 光线在微晶孔洞内部进行多次反射和折射，并有可能减少光线的漫反射，有利于光线的有效吸收，从而达到增感目的。
- ③ 在微晶中心嵌入特殊的核，例如氯化银核，可以控制光电子流向微晶中心部位，从而有利于潜影集中，达到增加感光度的目的。
- ④ 由于显影剂容易到达微晶的中心孔洞部位，因此可以控制显影从微晶中心开始，这样就有利于减少显影银丝的扩散，提高遮盖率，达到节银，高反差，高解像力和高清晰度的目的。
- ⑤ 中空卤化银微晶的表面积大，有利于染料吸附，因此对光谱增感有利。

⑥ 减少低溶解度卤化银的相对用量而不损失感光度，可以大大提高显影定影速度。

以上这些特点都可使中空卤化银微晶乳剂在不增大微晶尺寸的前提下，提高其感光性能。因此，中空卤化银微晶的研制成功将对感光材料的制备技术产生重大的影响，并具有重要的理论意义和实用价值。

第一章 文献综述

1839 年, Jacques Daguerre 首次采用 AgI 薄膜作为光敏材料⁽²⁾, 发明了银版照相, 从此开始了卤化银照相的历史。在此之后的一百多年里, 随着各种各样新的乳剂制备方法不断涌现^(1, 3-4), 感光材料取得了极大的发展, 感光度以成百倍的速度递增。下面将对卤化银乳剂的制备发展过程作一详细介绍。



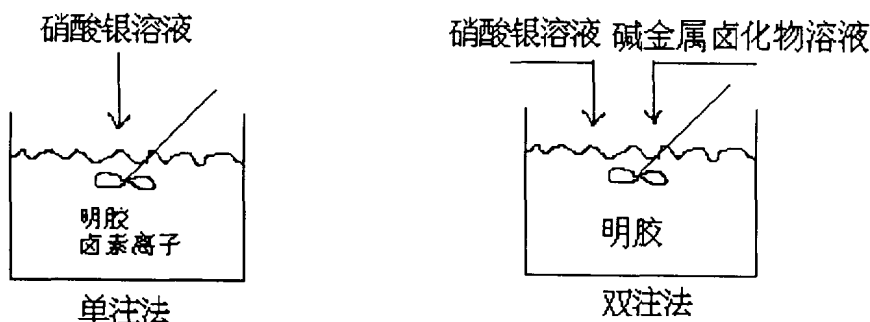
第一节 卤化银微晶乳剂制备的发展和现状

回顾一下卤化银感光乳剂的发展过程, 可分为以下三个阶段。

第一阶段是乳剂最初发展阶段。即单注法制备乳剂阶段。它是在含有卤离子和保护明胶溶液的反应器中逐步加入银离子溶液, 从而制备出分散于保护胶中的卤化银乳剂。由于这种单注的制备方法反应体系中的溴离子浓度不断降低, 不能使反应体系保持一个恒定的 pBr 值, 而体系 pBr 值的大小和稳定对卤化银的晶形、大小以及均一性都产生很大影响⁽⁵⁾。因此, 单注法制备出来的卤化银微晶大小不一, 形状各异。不利于提高乳剂的感光性能。所以它逐渐被双

注法所取代。

第二阶段是双注法制备乳剂阶段。随着自动控制双注乳化仪的出现，使乳剂制备体系中的 pBr 值可以稳定在某一固定值，从而可以得到晶形一致、大小均一的卤化银微晶单分散乳剂⁽⁶⁾，从而使乳剂制备技术产生了一个质的飞跃。但是，对于单纯的立方体、八面体等模型乳剂在感光性能方面不能满足高感的要求，所以，乳剂的制备技术还需进一步发展。



近年来，随着晶体结构的研究和分析及感光理论不断发展，科学家对于卤化银晶体的结构、潜影的形成机理以及显影过程的机理有了较为深入的认识，从而把乳剂的制备技术推入到第三个发展阶段。即根据需要，可按照卤化银微晶的成像规律，并应用已掌握的卤化银微晶的生长习性，设计和制备各种不同结构、不同形貌、不同性能和用途的卤化银微晶乳剂，以改进和提高照相乳剂的品质。

进入八十年代以来，柯达公司率先在 1982 年采用 T 颗粒 (Tabular Shaped Grains) 技术，推出感光度突破 ISO1000/31° 的高速彩色负片 VR1000。其中，T 颗粒显著特点是比表面积大、侧向光散射少、光吸收效率高、显影和定影速度快、可吸附更多的光谱增感染料，从而可大幅度地提高感光度和清晰度⁽⁷⁻⁹⁾。

1984 年富士公司推出 HR 系列彩色负片,其中 HR1600 的感光度高达 ISO1600/33⁰。这是由于采用的是一种板状双结构微晶,这种微晶形状类似 T 颗粒,但比 T 颗粒要厚得多,它内核富碘,有利于光吸收的提高,而外壳贫碘,可避免碘在微晶表面对化学成熟及显影速率产生抑制作用等不良影响。另外,微晶内核的高碘层可以作为光空穴陷阱,降低光电子与光空穴复合几率,从而可提高潜影的形成效率⁽¹⁰⁻¹²⁾。

同年,阿克发公司采用孪晶技术(Twin Crystal Technology)也生产出了 ISO1000/31⁰ 的高速彩色负片。1987 年柯尼卡公司采用了多层结构晶体技术(Multi-Structure Crystal)制造出感光度高达 ISO3200/36⁰ 超高速彩色负片,据称这种多层结构微晶有利于化学成熟和光谱增感,潜影形成效率很高,用它制成的胶片不仅具有很高的感光度,而且也具有优良的影像质量⁽¹³⁻¹⁴⁾。

此外,伊尔福公司也宣布采用“控制晶体生长技术”生产了影像质量明显提高的快速黑白负片 400Delta,它所研制的卤化银晶体结构分为三层,内层控制乳剂感光度;中层决定显影性能以改进微晶度;外层保证较高的显影速度。80 年代末至 90 年代柯达公司的 T 颗粒技术已经在它的各种产品中普遍开花结果,彩色胶片有 Ektar 系列;黑白胶片有 Tmat 系列;医用 X 光胶片有 Tmax 系列。使柯达公司的各类胶片的质量得到很大的提高。这是卤化银微晶制备技术的一次重大突破,为胶片制作技术向微粒、高感和高质量方向发展奠定了重要基础。

感光化学还在不断发展,乳剂的制备技术也在不断地提高,人们期待着性能更好、更新颖卤化银微晶乳剂的出现。

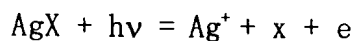
第二节 卤化银的性质、晶形及其沉淀机理

一、卤化银微晶的结构和性质⁽¹⁵⁻¹⁷⁾

由于 AgX 的结构和性质是决定照相乳剂和感光材料感光特性的基础, 因此必须对它们有一个比较深入的了解。

早在 1921 年, Wilsey 就用 X-射线衍射法分析 AgX 晶体的结构, 发现 AgCl、AgBr 的晶体都具有 NaCl 型结构, 属离子型晶体。关于 AgI 的结构, 照相文献中记载不一。主要有六方点阵、 α -AgI、 β -AgI、 γ -AgI 等几种晶体结构。AgX (AgCl、AgBr 和 AgI) 在水中的溶解度都很小, 并可相互形成混合晶体。各种 AgX 在黑暗中都有一定的电导率, 银离子是主要载体, AgX 也显示光电导效应, 此时电子是主要载体。

感光材料受光照射后, 除了部分光线在表面反射和透射外, 其余部分为感光层中的 AgX 和明胶所吸收, 其中被 AgX 吸收的光发生感光作用, 初级光化反应可表示为:



游离在晶体内部失去电子的卤素原子称为正穴, 它可能重新和电子结合。

纯 AgX 的吸收光谱如图 1.1(a) 和 1.1(b) 所示:

