

УДК 544.032.4

## ТЕРМОРЕГУЛИРУЕМАЯ СМАЧИВАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ТОКОПРОВОДЯЩИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКИХ КОНЦЕНТРАТОВ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

© 2025 г. С. И. Бабашова, В. В. Бочаров, В. С. Суляева, Е. А. Максимовский,  
А. Н. Колодин\*, А. И. Булавченко

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр. Ак. Лаврентьева, 3,  
Новосибирск, 630090 Россия*

*\*e-mail: kolodin@niic.nsc.ru*

Поступила в редакцию 10.12.2024 г.

После доработки 27.12.2024 г.

Принята к публикации 27.12.2024 г.

Из концентрированных органоzeлей наночастиц серебра, стабилизированных бис-(2-этилгексил)сульфосукцинатом натрия, методом «Doctor Blade» получены однородные, шероховатые пленки с содержанием драгоценного металла до 73 ат. %. В работе приведена подробная детализация изменений смачиваемости пленок в зависимости от условий их термической обработки в диапазоне от 50 до 500°C. Температурная зависимость углов смачивания не монотонна и предусматривает переход от супергидрофильных к слабо гидрофильным системам вследствие процессов спекания наночастиц и термического разложения стабилизатора. Экспериментально установлено, что переход от непроводящих к токопроводящим покрытиям (от 500 до 105 мОм на квадрат) сопровождается резким ростом угла смачивания (от 25 до 78°).

*Ключевые слова:* смачиваемость, термолиз, токопроводящая пленка, наночастица серебра

**DOI:** 10.31857/S0023291225020014, **EDN:** TPKTВQ

### ВВЕДЕНИЕ

Развитие современных методов 2 и 3D-печати с целью создания токопроводящих покрытий на основе наночастиц требует привлечения все новых высококонцентрированных прекурсоров (органо- и гидрозолей металлов), необходимых для формирования соответствующих систем. В данной области в качестве таких систем наиболее широко зарекомендовали себя стабильные дисперсные системы свободных наночастиц серебра [1–4], поскольку они являются относительно безопасными для экологии и человека [5], а также помимо основных токопроводящих свойств могут придавать конечным покрытиям дополнительные функциональные особенности, такие как сигналы плазмонного поглощения и комбинационного рассеивания [6–9], каталитическую и антибактериальную активности [5, 10, 11].

Благодаря потенциальной мультифункциональности серебряных токопроводящих материалов на основе наночастиц серебра, на данный момент в литературе представлен широкий спектр синтетических подходов для их получения [1, 4, 12–15]. Одним

из наиболее перспективных является метод синтеза наночастиц в обратных эмульсиях, стабилизированных ПАВ [16–18], который позволяет значительно повысить производительность синтеза частиц при сохранении их стабильности, а также нарабатывать большие объемы прекурсоров для 3D-печати.

Тем не менее применение таких высококонцентрированных золей приводит к формированию пленок с малоизученной смачиваемостью, что существенно ограничивает потенциал их возможного применения в высокотехнологичных приложениях микроэлектроники. Вместе с тем решение данной проблемы сильно затруднено сложным описанием смачивания пленок на основе золей наночастиц в силу нескольких причин.

1. На поверхности пленок много молекул стабилизатора [19, 20], дифильная природа которых в зависимости от ориентации относительно межфазной границы может по-разному влиять на смачиваемость материала [21].
2. Полученные пленки, как правило, имеют развитую пористую структуру [16, 22–24], что необходимо учитывать при анализе результатов

эксперимента при использовании уравнений теории смачивания.

3. Смачиваемость органозольных пленок может существенно меняться в зависимости от условий их термической обработки [15, 18, 22].

Цель данной работы заключалась в исследовании смачиваемости новых серебряных пленок, полученных методом «Doctor Blade» с последующим термолизом в широком диапазоне значений. В качестве прекурсора использована эмульсия наночастиц, стабилизированных анионным ПАВ – бис-(2-этилгексил)сульфосукцинатом натрия (АОТ). Ввиду сложности объектов исследования, изучение смачиваемости пленок было проведено совместно с оценкой пористости и химического состава, что позволило оценить влияние молекул ПАВ и пористой структуры на значения краевых углов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Материалы

В работе использованы следующие реактивы и материалы: вода деионизованная (удельное сопротивление  $>18$  мОм/см), *n*-гексан (99%, ООО «Компонент-реактив»), *n*-декан (99%, эталонный, ОАО «Реактив»), нитрат серебра (99%, ОАО «Уральский завод химических реагентов», Россия), гидразин (99%, ЗАО «Вектон»), бис-(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия (АОТ, 97%, «Sigma Aldrich»), стекло предметное (ПАО «Стеклоприбор»).

### Получение органозоля

Методика получения золя подробно описана в нашей предыдущей работе [18]. Водные растворы исходных реагентов – азотнокислого серебра (0.02 М, 4 мл) и гидразина (4 М, 4 мл) – последовательно вводили в обратно-мицеллярный раствор АОТ в *n*-декане (0.25 М, 20 мл) при перемешивании. Далее полученную смесь выдерживали в течение часа при комнатной температуре и интенсивном перемешивании (100 об/мин). По окончании синтеза органическую фазу эмульсии отделяли от водной, подвергали центрифугированию (1500 об/мин, 10 мин) и обезвоживанию перемешиванием в открытом стакане на магнитной мешалке (100 об/мин, 2 ч). Выход металлического серебра в виде стабильных наночастиц в органозоле составил 87.5%.

### Концентрирование наночастиц в органозоле

Методика концентрирования основана на ранее разработанных подходах получения концентратов наночастиц других материалов [25]. Перед проведением электрофореза в обезвоженный органозоль вводили 1 об. % воды и заливали в электрофоретическую

ячейку с горизонтально ориентированными плоскопараллельными медными электродами. Площадь электродов и зазор между ними составили 16 см<sup>2</sup> и 1 см соответственно. Концентрирование проводили в течение двух часов при постоянном напряжении (300–600 В). По окончании электрофореза концентрат отбирался микродозатором порциями по 50 мкл.

### Исследование органозоля

Гидродинамический диаметр наночастиц ( $D_h$ ), а также их электрокинетический потенциал ( $\zeta$ ), определяли на спектрометре NanoOmni (Brookhaven, США) с применением методов фотон-корреляционной спектроскопии (ФКС) и фазового анализа рассеянного света (PALS). Перед измерением пробу очищали от механических примесей 5-кратным фильтрованием через мембранный фильтр (Sartorius, Германия) с диаметром пор 200 нм. Значения  $D_h$  и  $\zeta$  рассчитывали для сферических частиц с использованием уравнений Стокса-Эйнштейна и Хьюккеля-Онзагера соответственно:

$$D_h = \frac{k_B T}{3\pi\eta d}, \quad (1)$$

$$\zeta = \frac{3\eta\mu_e}{2\epsilon\epsilon_0}, \quad (2)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура,  $d$  – коэффициент диффузии,  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость,  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная,  $\eta$  – вязкость растворителя. Средние значения параметров  $D_h$  и  $\zeta$  рассчитывали, как среднее 60 и 30 измерений соответственно.

Диаметр металлического ядра ( $d_{core}$ ) наночастиц оценивали с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2010 (Jeol, Япония). Концентрат наночастиц разбавляли в 500 раз *n*-гексаном, после чего каплю раствора наносили и высушивали при комнатной температуре на углеродной и безуглеродной подложках.

### Получение пленок

Серебряные пленки получали методом «Doctor Blade» на основе электрофоретического концентрата наночастиц. Ширина ракельного ножа составляла 2 см. В качестве подложки использовали гладкое предметное стекло размером 2.5 × 5 см. Объем наносимого концентрата составлял 50 мкл. По окончании процедуры пленки высушивали на открытом воздухе в течение 12 ч и подвергали термолизу в присутствии кислорода в программируемой лабораторной печи L 03/12 (Чехия) при температуре от 50 до 500°C. Прокаленные пленки тщательно промывали в воде и сушили на воздухе в течение суток. Полноту высушивания оценивали гравиметрически на основании выхода массы образца на постоянное значение.

*Характеризация пленок*

Исследование смачиваемости пленок проводили с помощью оптического гониометра OCA 15 PRO (Dataphysics, Германия). Измерения были выполнены на воздухе при 23°C и относительной влажности ~10%. Деионизованная вода выступала в качестве тестовой жидкости. Диаметр иглы подающего шприца и объем формируемой капли составили 0.51 мм и ~2.5 мкл соответственно. Измерения проводили в режиме сидящей капли по методу Юнга-Лапласа. Конечное значение краевого угла ( $\theta$ ) рассчитывали как среднее 3–7 измерений.

Элементный состав пленок исследовали с помощью растрового электронного микроскопа Jeol JSM 6700F (JEOL, Япония), оснащенного приставкой для энергодисперсионной спектроскопии EDS Bruker Quantax 200 с детектором X-Flash 6|60. Энергия электронного пучка достигала 15 кэВ.

Изучение морфологии поверхности пленок проводили с помощью цифрового оптического микроскопа Celestron, оснащенного LCD-экраном II. Съемку образцов выполняли при увеличении 100x в режимах прямого и обратного света.

Измерение шероховатости и исследование пористой структуры поверхности пленок были выполнены на атомно-силовом микроскопе Ntegra Prima II (NT-MDT, Россия). Сканирование проводили в полуконтактном режиме с помощью измерительного зонда NSG 10. Площадь и скорость сканирования составили 100 мкм<sup>2</sup> и 20 мкм/сек соответственно. Расчет параметров шероховатости проводили согласно ГОСТ ASME B46.1. [26]:

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L Z(l) dl, \quad (3)$$

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L Z^2(l) dl}, \quad (4)$$

$$R_{sk} = \frac{1}{R_q^3} \left[ \frac{1}{L} \int_0^L Z^3(l) dl \right], \quad (5)$$

$$R_{ku} = \frac{1}{R_q^4} \left[ \frac{1}{L} \int_0^L Z^4(l) dl \right], \quad (6)$$

где  $R_a$  – среднее арифметическое отклонение профиля,  $R_q$  – среднеквадратичное отклонение профиля,  $R_{sk}$  – асимметрия профиля,  $R_{ku}$  – эксцесс профиля,  $Z(l)$  – отклонение высоты от линии профиля для каждой точки данных. Расчет параметров пористой структуры (глубины ( $h_p$ ) и диаметра входного отверстия пор ( $d_p$ ), а также поверхностной пористости ( $\phi_p$ ) и плотности пленки ( $\rho_p$ )) проводили согласно ранее разработанному подходу с помощью алгоритмов

гранулированного анализа программного обеспечения Nova SPM [18].

Токопроводящие свойства пленок характеризовали двумя независимыми методами.

*Метод 1.* Исследование проводили методом Ван дер Пау с помощью мультиметра Keithley модель 2110 5½. Конечное значение поверхностного сопротивления ( $R$ ) рассчитывали как среднее 3–5 измерений.

*Метод 2.* Качественную оценку наличия токопроводящих участков осуществляли на АСМ микроскопе Ntegra Prima II (NT-MDT, Россия) в режиме токовой спектроскопии. Вольтамперную характеристику строили при напряжении от –10 до 10 В. Измерение проводили с помощью измерительного зонда HA\_NC/Au.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

*Смачиваемость пленок*

С помощью метода «Doctor Blade» на основе электрофоретического концентрата наночастиц получена серебряная пленка. Нанесение электрофоретического концентрата наночастиц серебра на подложку приводит к получению супергидрофильного образца (рис. 1а). Значение  $\theta$  не превышает 5°. Наличие хорошей смачивающей способности не обусловлено влиянием материала подложки. Согласно данным наших предыдущих работ [6, 19], угол смачивания  $\theta$  на гладкой поверхности предметного стекла составляет ~18°. Кроме того, данные оптической микроскопии в режимах прямого и обратного света, показывают, что полученная пленка достаточно однородна и не имеет механических дефектов поверхности (*фоновая система* на рис. 1б, в). Таким образом, капля тестовой жидкости не контактирует с материалом подложки.

Прокаливание пленки также не приводит к появлению механических дефектов на поверхности (рис. 1б, в). Между тем ее смачиваемость меняется не монотонно (рис. 1а). В целом пленка остается гидрофильной, что соответствует природе драгоценного металла (угол смачивания на гладкой серебряной пленке составляет ~70° [27]). Прокаливание при температуре менее 100°C не приводит к изменению смачиваемости пленки. Увеличение температуры до 250°C способствует резкой гидрофобизации поверхности. Значение  $\theta$  увеличивается до 78°. При этом дальнейшее повышение температуры до 500°C – наоборот – приводит к постепенному снижению параметра смачивания до 23°. Изменения смачиваемости связаны с эволюцией в морфологии (пористости и шероховатости), а также удельной свободной поверхностной энергии полученных образцов.

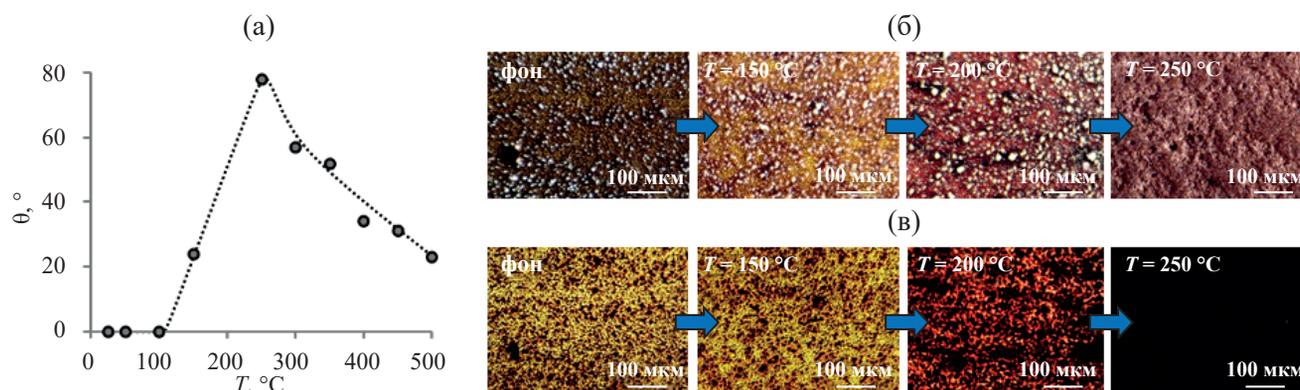


Рис. 1. Зависимость краевого угла воды на серебряных пленках от температуры прокаливания (а), а также снимки оптической микроскопии в режимах прямого (б) и обратного света (в) серебряных пленок без прокаливания (фон-овые системы) и прокаленных при  $T = 150, 200$  и  $250^\circ\text{C}$ .

### Морфология поверхности

В рамках работы проведена комплексная детализация поверхности серебряных пленок, подвергнутых термической обработке. Полученные АСМ сканы (рис. 2а–к) в целом коррелируют с изображениями аналогичных систем, сформированных на основе зольей наночастиц серебра [15, 22] и других материалов [28]. Данные АСМ подтверждают ранее полученные результаты оптической микроскопии (рис. 1б). Пленки однородны и не имеют дефектов, однако поверхностные характеристики покрытий заметно меняются с ростом температуры обработки.

Изначально нанесение на подложку концентрата без термической обработки способствует слабому увеличению шероховатости. Параметры  $R_a$  и  $R_q$  повысились с 0.6 до 2.2 и с 0.9 до 2.7 нм соответственно (рис. 3а, б). Последующая термическая обработка приводит к значительному росту шероховатости. К  $500^\circ\text{C}$  данные параметры увеличились более чем в 30 раз и достигли 75 и 94 нм соответственно. Между тем характер морфологии пленок в целом сохраняется с ростом температуры прокаливания. Об этом свидетельствуют значения параметров  $R_{sk}$  и  $R_{ku}$  (рис. 3в, г). До и после термической обработки выступы преобладают над впадинами (параметр  $R_{sk} > 0$ ), при этом все образцы за исключением системы, полученной при  $450^\circ\text{C}$ , имеют ухабистые поверхности (параметр  $R_{ku} < 3$ ) [29].

Рост шероховатости сопровождается заметными изменениями в пористой структуре полученных пленок (рис. 4а–г). Независимо от режима температурной обработки пленки характеризуются порами сложной формы. Глубина пор превышает диаметр входного отверстия ( $h_p > d_p$ ). При этом данные параметры увеличиваются непропорционально друг другу с ростом температуры. Скорость прироста  $h_p$  практически вдвое превышает скорость прироста  $d_p$ . Вместе с тем значения поверхностной пористости ( $\phi_p$ ) и плотности пленки ( $\rho_p$ ) меняются немонотонно,

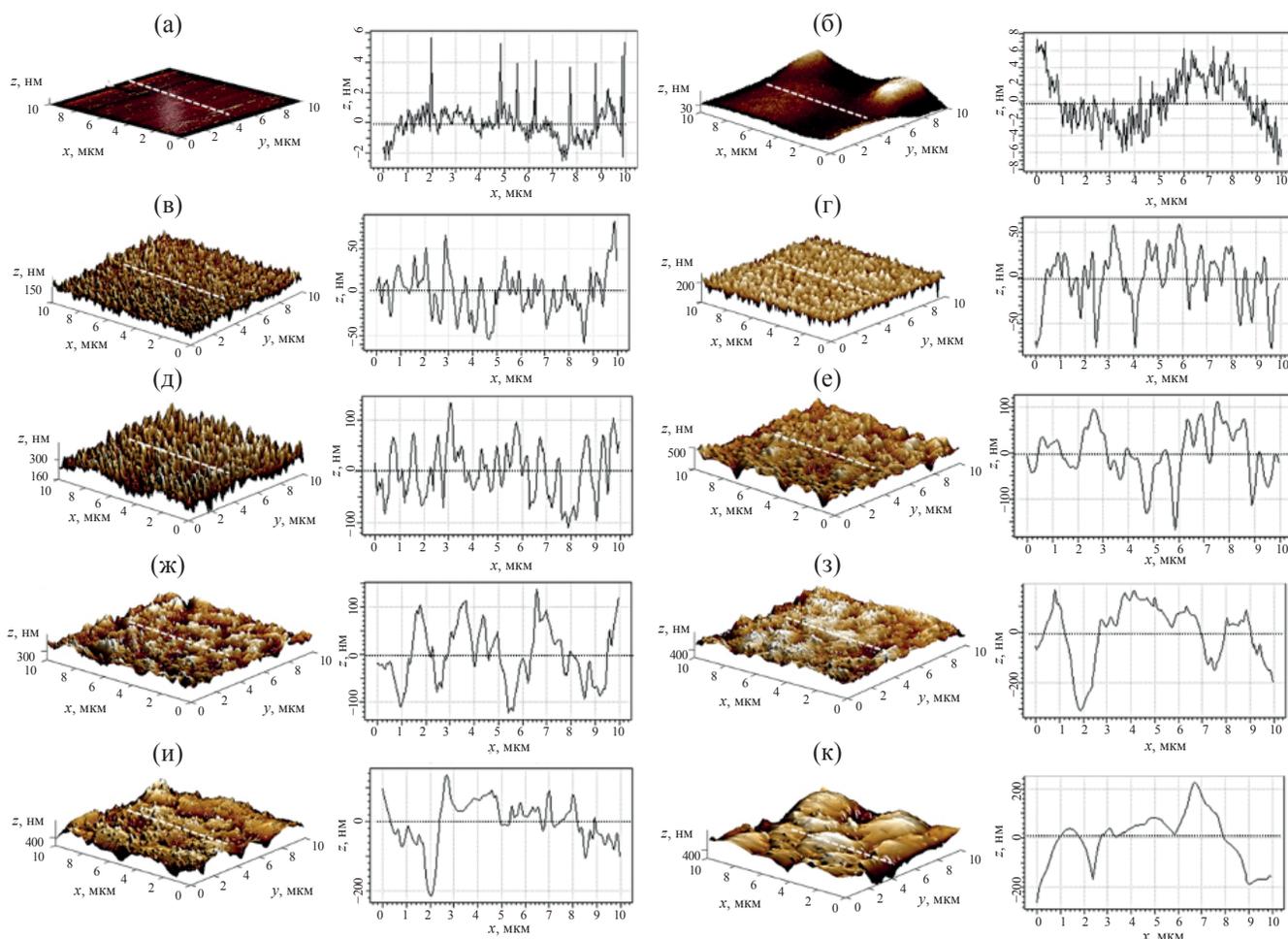
проходят через максимум при  $250^\circ\text{C}$  и далее снижаются к  $500^\circ\text{C}$ .

### Элементный состав

Оценка поверхностной энергии полученных пленок представляет трудно выполнимую задачу, поскольку большинство математических моделей классической теории смачивания [30–35] требуют для расчета значений равновесных краевых углов, соответствующих гладким химически однородным поверхностям прокаленных пленок. Между тем данные АСМ (рис. 2б–к) свидетельствуют о получении шероховатых и пористых образцов, энергетическая оценка которых является не корректной. Хорошей альтернативой мог бы стать метод Вашбурна, основанный на измерении капиллярного радиуса [36]. Тем не менее пробоподготовка этого подхода, предусматривает работу с образцами в виде спрессованных порошков. Между тем деформировать полученные пленки с формированием химически однородной таблетки не представляется возможным, учитывая гетерогенный характер наносимого органозоля. По этой причине в данной работе мы ограничились косвенной оценкой изменений поверхностной энергии на основе анализа данных элементного состава полученных пленок.

Согласно данным энергодисперсионного анализа (табл. 1), на энергетических спектрах подложки и пленок выявлены **C, N, O, Na, Mg, Al, Si, S, Cu, Ag, Cl, K** и **Ca**. Материал подложки слабо влияет на вид энергетических спектров полученных пленок. Содержание **Al, Si** в пленках не превышает 0.56 и 2.50 ат. % соответственно, а остальные элементы подложки – **Mg, Cl, K** и **Ca** на энергетических спектрах не зафиксированы. Данный факт обусловлен большой толщиной пленок на основе концентратов наночастиц [15, 18, 20].

Элементам пленки соответствуют **C, N, O, Na, S, Cu** и **Ag**. Наличие примеси **Cu** связано



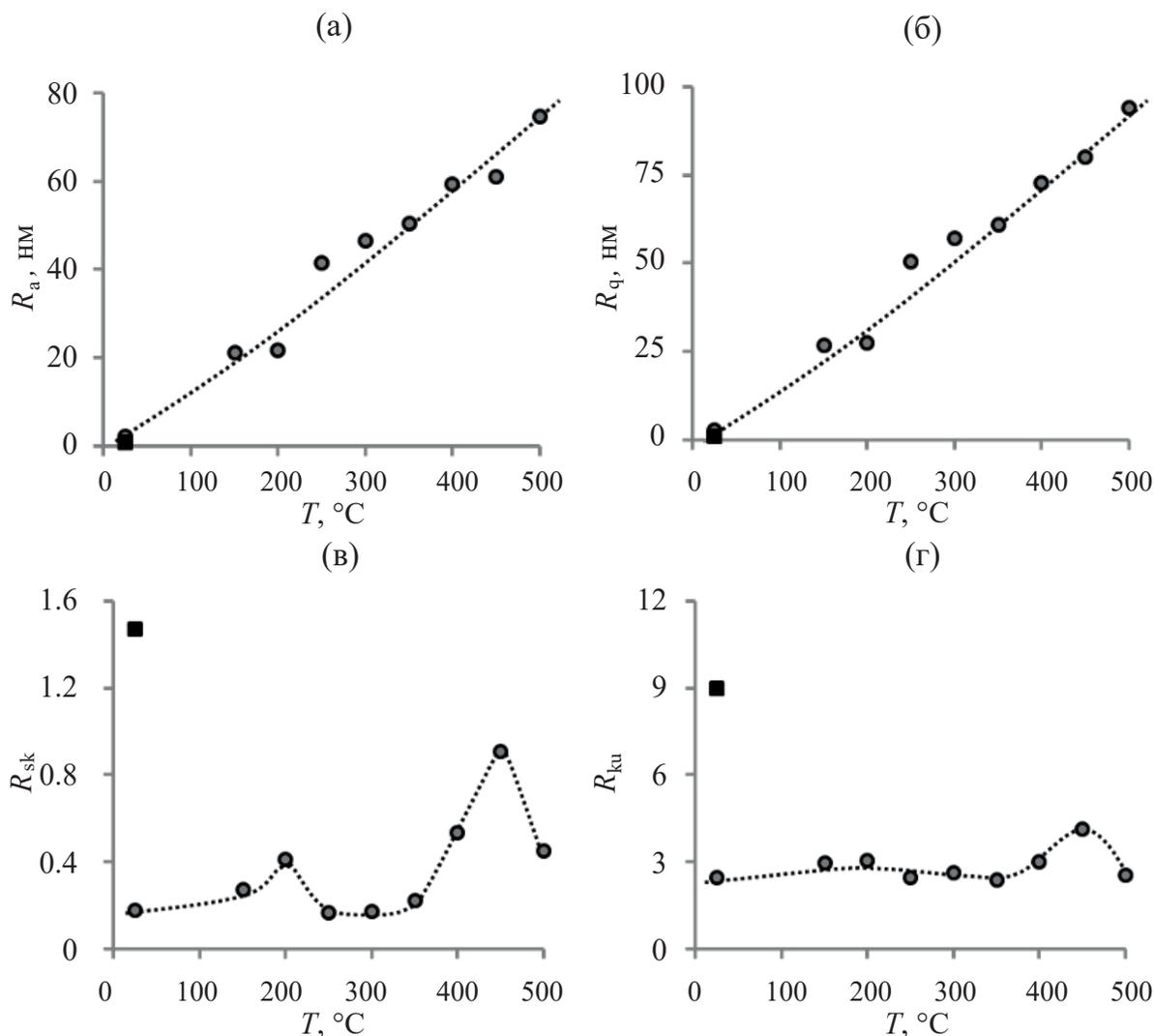
**Рис. 2.** 3D-сканы АСМ, а также профили шероховатости подложки (а) и серебряных пленок (без прокаливания (б) и прокаленных при температуре 150 (в), 200 (г), 250 (д), 300 (е), 350 (ж), 400 (з), 450 (и), 500°С (к)). На сканах пунктирной линией отмечены участки записи профилей.

с использованием медных электродов для получения электрофоретического концентрата наночастиц и ее содержание не превышает 0.96 ат. %. Незначительное содержание N в не прокаленной пленке указывает на присутствие в ней гидразина, а также продуктов его разложения. Наличие C, O, Na и S обусловлено присутствием молекул стабилизатора, покрывающих поверхность наночастиц в органозоле. Данный факт подтвержден характеристикой наносимого концентрата (рис. 5а–в). Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и фотон-корреляционной спектроскопии (ФКС), значения параметров  $D_h$  и  $d_{core}$  составляют  $9.9 \pm 0.9$  и  $7 \pm 3$  нм соответственно. Разница значений свидетельствует о наличии адсорбционного слоя молекул ионного ПАВ (толщиной  $1.6 \pm 0.7$  нм) на поверхности наночастиц. Вместе с тем данные фазового анализа рассеянного света (PALS) показывают, что частицы имеют положительный поверхностный заряд (значение  $\zeta$  достигает  $20 \pm 4$  мВ) вследствие наличия такого слоя стабилизатора.

Важно отметить, что проявление гидрофильных свойств у полученных пленок (рис. 1а) указывает на ориентацию молекул ПАВ полярными группами к межфазной границе воздушная среда/ПАВ. Наличие стабилизатора приводит к снижению поверхностной энергии серебряной пленки. Увеличение температуры с 150 до 500°С способствует постепенному повышению поверхностной энергии вследствие поэтапного разложения стабилизатора и десорбции продуктов его разложения в виде  $CO_2$  и  $SO_2$ . Об этом свидетельствует снижение содержания C и S. Содержание O – наоборот – увеличивается вследствие частичного окисления поверхности пленки. Наличие оксидных форм серебра способствует дополнительному росту поверхностной энергии.

#### *Механизм терморегуляции смачиваемости*

Опираясь на данные смачивающей способности (рис. 1а), шероховатости (рис. 3а, б), пористости (рис. 4а–г), а также элементного состава (табл. 1),



**Рис. 3.** Изменение средней арифметической шероховатости (а), среднеквадратичной шероховатости (б), эксцесса (в) и асимметрии (г) профиля шероховатости серебряных пленок при варьировании температуры прокаливания. Данные подложки отмечены черным маркером.

можно получить дополнительную информацию о механизме терморегуляции смачиваемости поверхности серебряных пленок.

Наличие супергидрофильных свойств у пленок, не подвергнутых термической обработке, а также прогретых при  $T \leq 150$  °C, обусловлено прежде всего высоким содержанием ПАВ на поверхности образцов. Избыток стабилизатора в составе пленки приводит к значительному снижению ее поверхностной энергии и, как следствие, межфазному натяжению на межфазной границе воздушная среда/пленка.

С повышением температуры термообработки выше 150 °C гидрофилизующий эффект молекул стабилизатора снижается вследствие процессов разложения и десорбции продуктов разложения ПАВ. Таким образом, пленки перестают быть супергидрофильными, и параметр  $\theta$  значительно возрастает. При достижении 250 °C рост прекращается, поскольку

процесс разложения стабилизатора количественно проходит до этой температуры. Согласно литературным данным [37], повышение температуры прокаливания чистого АОТ от 25 до 250 °C приводит к разложению стабилизатора до 85 масс. %. Вместе с тем рост краевого угла при умеренном повышении температуры также может быть связан с адсорбцией углеводородных примесей, присутствующих в воздушной среде, на поверхность серебряной пленки [38]. В результате при 250 °C имеют место остаточные следы С (почти 13 ат. %), а величина угла смачивания несколько превышает значение равновесного угла воды на чистой серебряной поверхности [27]. В свою очередь, увеличение температуры от 250 до 300 °C приводит к десорбции углеводородных примесей (концентрация С снижается до 7.3 ат. %), способствующей усилению гидрофильных свойств серебряной пленки.

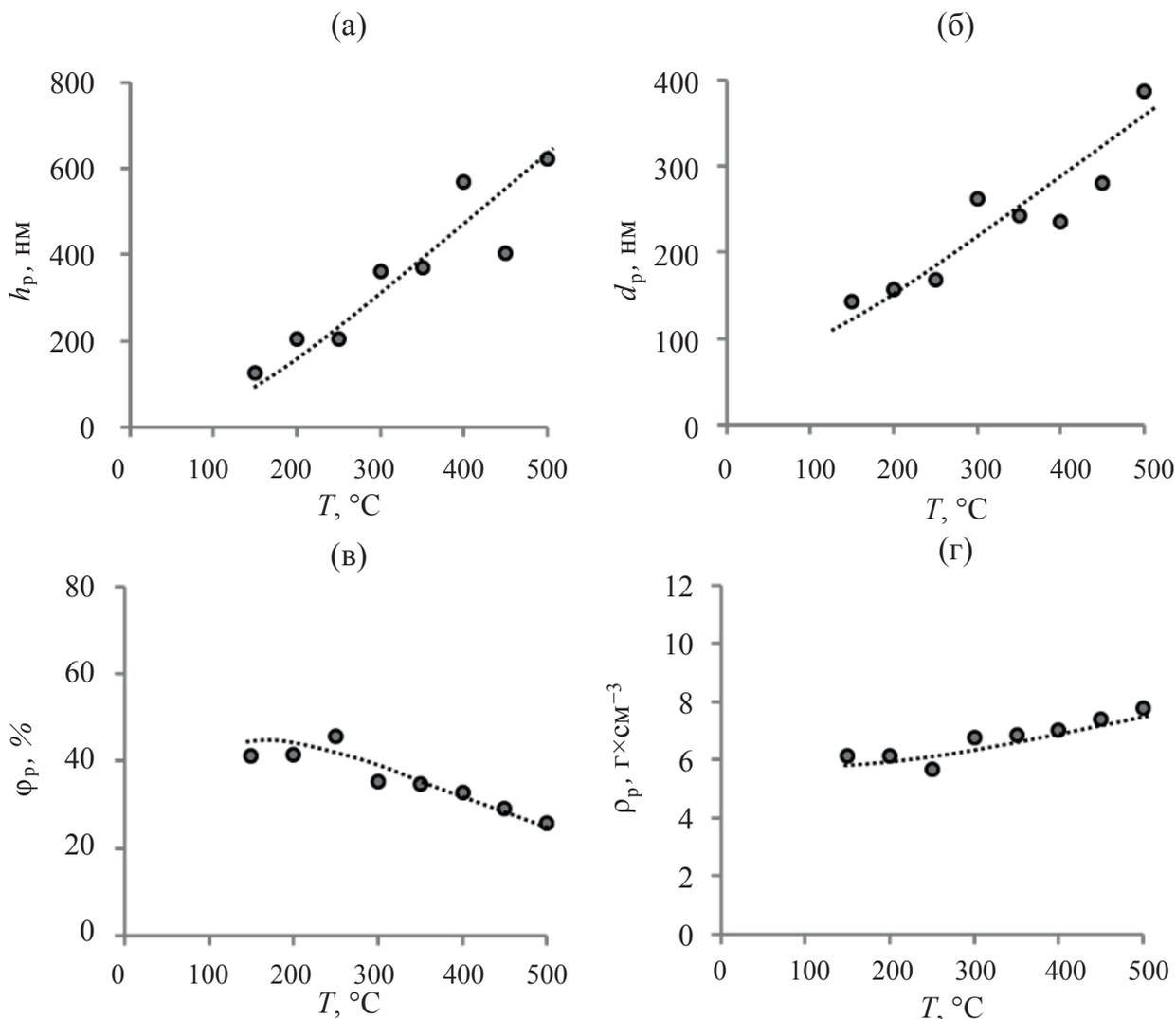


Рис. 4. Изменение значений глубины (а) и диаметра входного отверстия пор (б), а также пористости (в) и плотности (г) серебряных пленок (после прокалывания при температуре 150–500°C).

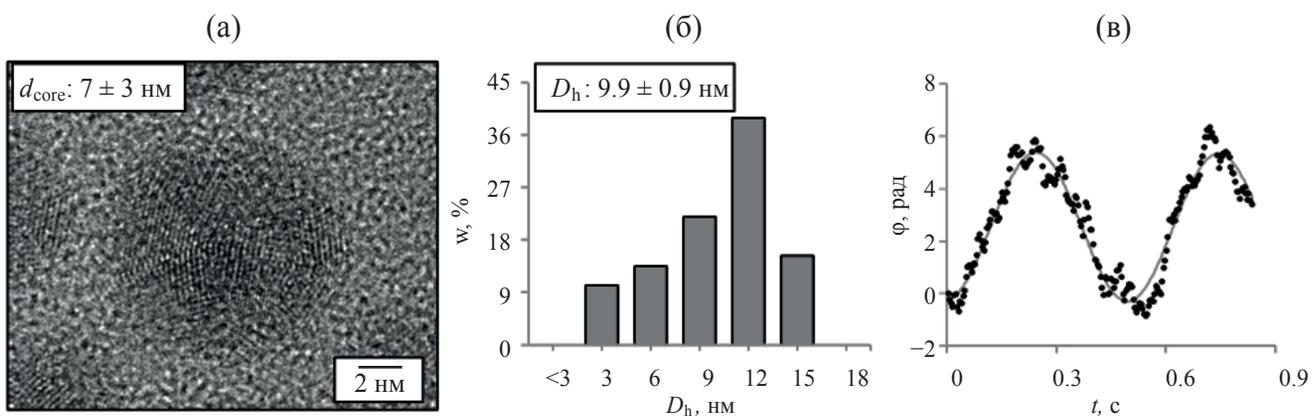


Рис. 5. Характеристики органозоля наночастиц серебра: данные просвечивающей электронной микроскопии (а), фотон-корреляционной спектроскопии (б) и метода фазового анализа рассеянного света (в).

Таблица 1. Элементный состав серебряных пленок. Данные приведены в ат. %

Элемент	Подложка	Прокаленная серебряная пленка						
		фон	250°C	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C
C	4.07	69.03	12.91	7.30	7.47	8.56	8.35	7.68
N	—	2.13	—	—	—	—	—	—
O	58.51	20.16	13.42	14.50	16.27	20.28	20.79	22.63
Na	8.77	2.51	1.64	0.91	1.37	2.07	2.06	1.88
Mg	2.10	—	—	—	—	—	—	—
Al	0.46	—	—	0.56	—	0.22	0.12	0.18
Si	23.46	0.03	0.32	2.50	0.83	1.31	0.87	2.10
S	—	3.36	0.60	0.64	0.26	0.15	0.11	0.06
Cu	—	—	—	—	0.43	0.92	0.96	0.96
Ag	—	2.79	71.10	73.59	73.38	66.48	66.74	64.51
Cl	0.04	—	—	—	—	—	—	—
K	0.15	—	—	—	—	—	—	—
Ca	2.44	—	—	—	—	—	—	—

(а)

(б)

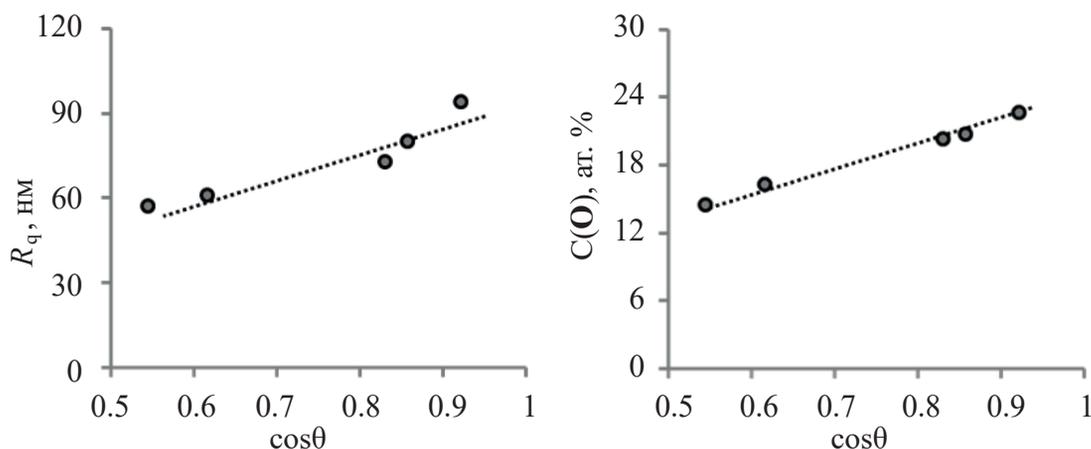
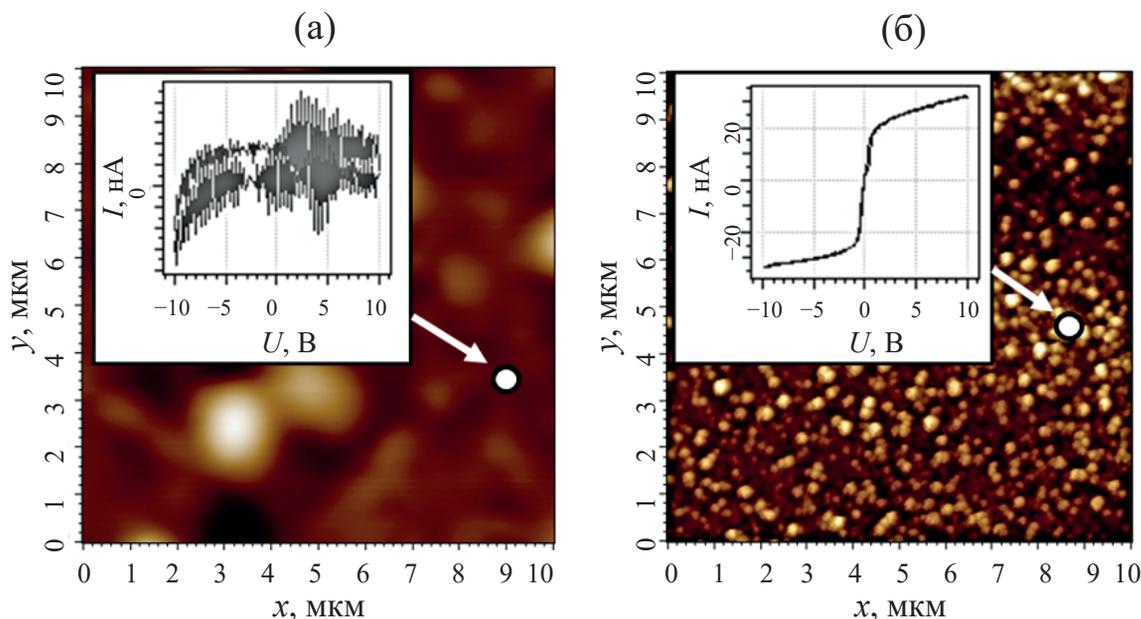


Рис. 6. Сопоставление данных шероховатости и смачиваемости (а), а также элементного состава и смачиваемости (б) серебряных пленок, прокаленных при температуре 300–500°C. Пунктирными линиями отмечены корреляционные зависимости ( $R_q = 0.0303\cos\theta - 0.0134$ ,  $R^2 = 0.8919$  и  $C(O) = 20.61 \cos\theta + 3.3661$ ,  $R^2 = 0.9950$ ).

Дальнейшее повышение температуры от 300 до 500°C не приводит к столь значительному изменению химического состава, а эволюция смачивающей способности в основном связана с изменениями в морфологии поверхности образцов вследствие процесса спекания наночастиц серебра [15, 24]. Пленки, прокаленные в этом температурном диапазоне, имеют поверхность с крупными и широкими порами. В таких условиях жидкость смачивает поверхность в гомогенном режиме (т.е. без образования воздушных карманов) и описывается математической моделью Вентцеля [39], согласно которой интенсификация гидрофильных свойств пленок связана

с ростом шероховатости их поверхностей. Данный факт подтвержден с помощью корреляционного анализа (рис. 6а). Сопоставление данных смачиваемости и шероховатости показывает, что краевой угол и среднеквадратичная шероховатость коррелируют между собой. Коэффициент корреляции ( $R^2$ ) достигает ~0.90. Отклонение коэффициента от 1.00 связано с частичным окислением пленки с ростом температуры прокалывания, способствующим дополнительной гидрофилизации поверхности. Концентрация кислорода  $C(O)$  и краевой угол воды на серебряных пленках также хорошо коррелируют между собой ( $R^2$  составляет ~0.99, рис. 6б).



**Рис. 7.** Результаты токовой спектроскопии (2D-скан АСМ и вольтамперограмма во вставке) поверхности серебряных пленок до (а) и после (б) прокаливания при температуре 250°C. Место записи вольтамперограммы обозначено точкой на скане.

*Токопроводящие свойства*

Процессы разложения стабилизатора, а также спекания наночастиц серебра приводят к возникновению омических контактов между ними. Локальные измерения методом токовой спектроскопии показывают, что термическая обработка исходного концентрата при 250°C позволяет добиться токопроводящих свойств (рис. 7а, б).

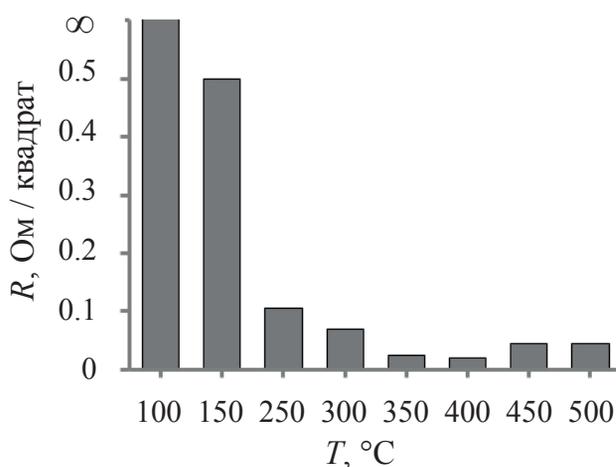
Результаты более подробной детализации, проведенной методом Ван дер Пау (рис. 8), свидетельствуют о том, что дальнейшее повышение температуры приводит к немонотонному изменению параметра *R*. Зависимость проходит через минимальное значение при 400°C (0.021 Ом на квадрат) и далее выходит на плато при 450–500°C (0.044 Ом на квадрат). При этом добиться показателей объемного материала (сопротивление на серебряной пластине составляет ~0.001 Ом на квадрат) не представляется возможным вследствие наличия примесей в виде остатка молекул АОТ, а также продуктов их разложения (табл. 1).

Сопоставление данных токопроводящих свойств (рис. 7 и 8) и смачиваемости (рис. 1а) показывает, что переход от непроводящих к проводящим материалам при 250°C сопровождается резким скачком краевого угла от 25 до 78°. Важно отметить, что достигнутое значение угла  $\theta$  в целом превышает соответствующие показатели других серебряных токопроводящих покрытий на основе органозолей наночастиц [15, 22]. Между тем использование пленок в качестве токопроводящей основы в устройствах с жидкостным контактом – наоборот – требует хорошей

смачиваемости с целью улучшения их рабочих характеристик [40]. Получение более гидрофильного токопроводящего материала для этих целей возможно путем повышения температуры термообработки концентрата до 400–500°C. Угол смачивания снижается до 20–30° при сохранении высокой токопроводящей способности покрытия.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Представленная методика получения позволяет создавать из высококонцентрированного золя



**Рис. 8.** Зависимость поверхностного сопротивления от температуры прокаливания серебряной пленки.

наночастиц серебра токопроводящие покрытия с регулируемой смачивающей способностью. Возможность «тонкой настройки» смачиваемости покрытий путем терморегуляции их морфологии и химического состава существенно расширяет потенциал практического применения соответствующих систем от защитных покрытий (в случае слабых гидрофильных свойств) до электропроводящей основы жидкостных ячеек и сенсоров (в случае высокой гидрофильности). Поскольку разложение стабилизатора наночастиц и возникновение фазовых контактов между ними сопровождается резким ухудшением смачиваемости исследуемых пленок, значения краевых углов тестовой жидкости могут выступать в качестве индикатора проводимости соответствующих покрытий. Разработанный подход характеристики пленок может быть существенно расширен для интерпретации смачивающей способности покрытий на основе органоzeлей других материалов (например, золота, диоксида кремния и т.д.).

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-73-00200.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Министерству науки и высшего образования Российской Федерации за проведение СЭМ-ЭДС исследований в ЦКП ИНХ СО РАН.

#### СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fernandes I.J., Aroche A.F., Schuck A., et al.* Silver nanoparticle conductive inks: synthesis, characterization, and fabrication of inkjet-printed flexible electrodes // *Scientific Reports*. 2020. V. 10. № 1. P. 8878. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-65698-3>
2. *Sreenilayam S.P., McCarthy É., McKeon L., et al.* Additive-free silver nanoparticle ink development using flow-based laser ablation synthesis in solution and aerosol jet printing // *Chemical Engineering Journal*. 2022. V. 449. P. 137817. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137817>
3. *Mo L., Guo Z., Yang L., et al.* Silver nanoparticles based ink with moderate sintering in flexible and printed electronics // *International Journal of Molecular Sciences*. 2019. V. 20. № 9. P. 2124. <https://doi.org/10.3390/ijms20092124>
4. *Iram N., Khan S.N., Ahmed M., et al.* Synthesis and characterizations of silver nanoparticles-based conductive ink for high-frequency electronics // *Physica Scripta*. 2024. V. 99. № 8. P. 0859a8. <https://doi.org/10.1088/1402-4896/ad664f>
5. *Xu L., Wang Y.Y., Huang J., et al.* Silver nanoparticles: Synthesis, medical applications and biosafety // *Theranostics*. 2020. V. 10. № 20. P. 8996–9031. <https://doi.org/10.7150/thno.45413>
6. *Демидова М.Г., Колодин А.Н., Максимовский Е.А., Булавченко А.И.* Получение, оптические свойства и смачиваемость двусторонних пленок на основе нанокompозита серебро–сорбитан моноолеат // *Журнал Физической Химии*. 2020. Т. 94. № 8. С. 1256–1262. <https://doi.org/10.31857/s0044453720080063>
7. *Kitenge D., Joshi R.K., Hirai M., et al.* Nanostructured Silver Films for Surface Plasmon Resonance-Based Gas Sensors // *IEEE Sensors Journal*. 2009. V. 9. № 12. P. 1797–1801. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2009.2031168>
8. *Ciesielski A., Skowronski L., Trzcinski M., et al.* Controlling the optical parameters of self-assembled silver films with wetting layers and annealing // *Applied Surface Science*. 2017. V. 421. P. 349–356. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.039>
9. *Abu Bakar N., Shapter J.G.* Silver nanostar films for surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) of the pesticide imidacloprid // *Heliyon*. 2023. V. 9. № 3. P. e14686. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e14686>
10. *Khandelwal S., Devi N.R., Pappu S.* Eco-friendly strategy for producing bio-based silver nanoparticles (AgNPs) employing sepioteuthis lessoniana ink, in addition to biological and degradation of dye applications // *Appl Biochem Biotechnol*. 2024. P. 1–23. <https://doi.org/10.1007/s12010-024-05001-6>
11. *Manikandan N.A., McCann R., Kakavas D., et al.* Production of silver nano-inks and surface coatings for anti-microbial food packaging and its ecological impact // *International Journal of Molecular Sciences*. 2023. V. 24. № 6. P. 5341. <https://doi.org/10.3390/ijms24065341>
12. *Kirscht T., Jiang L., Liu F., et al.* Silver nano-inks synthesized with biobased polymers for high-resolution electrohydrodynamic printing toward in-space manufacturing // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2024. V. 16. № 33. P. 44225–44235. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c07592>
13. *Zhang J., Ahmadi M., Fargas G., et al.* Silver nanoparticles for conductive inks: from synthesis and ink formulation to their use in printing technologies // *Metals*. 2022. V. 12. № 2. P. 234. <https://doi.org/10.3390/met12020234>
14. *Tai Y.L., Wang Y.X., Yang Z.G., et al.* Green approach to prepare silver nanoink with potentially high

- conductivity for printed electronics // *Surface and Interface Analysis*. 2011. V. 43. № 12. P. 1480–1485. <https://doi.org/10.1002/sia.3737>
15. *Popovetskiy P.S., Kolodin A.N., Maximovskiy E.A., et al.* Electrophoretic concentration and production of conductive coatings from silver nanoparticles stabilized with non-ionic surfactant Span 80 // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2021. V 625. P. 126961. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126961>
  16. *Шапаренко Н.О., Арымбаева А.Т., Демидова М.Г., Плюснин П.Е., Колодин А.Н., Максимовский Е.А., Корольков И.В., Булавченко А.И.* Эмульсионный синтез и электрофоретическое концентрирование наночастиц золота в растворе бис(2-этилгексил)сульфосукцината натрия в *n*-декане // *Коллоидный Журнал*. 2019. Т. 81. № 4. С. 532–540. <https://doi.org/10.1134/s0023291219040153>
  17. *Поповецкий П.С., Булавченко А.И., Арымбаева А.Т., Булавченко О.А., Петрова Н.И.* Синтез и электрофоретическое концентрирование Ag–Cu наночастиц типа ядро–оболочка в микроэмульсии АОТ в *n*-декане // *Журнал Физической Химии*. 2019. Т. 93. № 8. С. 1237–1242. <https://doi.org/10.1134/s0044453719080235>
  18. *Kolodin A.N., Bulavchenko O.A., Syrokvashin M.M., et al.* Conductive silver films with tunable surface properties: thickness, roughness and porosity // *Applied Surface Science*. 2023. V. 629. № 4. P. 157392. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.157392>
  19. *Kolodin A.N.* Hydrophilization and plasmonization of polystyrene substrate with Au nanoparticle organosol // *Surfaces and Interfaces*. 2022. V. 34. P. 102327. <https://doi.org/10.1016/j.surf.2022.102327>
  20. *Kolodin A.N., Syrokvashin M.M., Korotaev E.V.* Gold nanoparticle microemulsion films with tunable surface plasmon resonance signal // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2024. V. 701. P. 134904. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.134904>
  21. *Богданова Ю.Г., Должикова В.Д.* Метод смачивания в физико-химических исследованиях поверхностных свойств твердых тел // *Структура и динамика молекулярных систем*. 2008. Т. 2. № 4–А. С. 124–133.
  22. *Колодин А.Н., Суляева В.С., Поповецкий П.С.* Исследование шероховатости пленок на основе органонолей наночастиц серебра методом определения краевых углов смачивания // *Физико-химия Поверхности и Защита Материалов*. 2020. Т. 56. № 6. С. 616–624. <https://doi.org/10.31857/s0044185620060157>
  23. *Воробьев С.А., Флерко М.Ю., Новикова С.А., Мазурова Е.В., Томашевич Е.В., Лихацкий М.Н., Сайкова С.В., Самойло А.С., Золотовский Н.А., Волочаев М.Н.* Синтез и исследование сверхконцентрированных органонолей наночастиц серебра // *Коллоидный журнал*. 2024. Т. 86. № 2. С. 193–203. <https://doi.org/10.31857/S0023291224020047>
  24. *Булавченко А.И., Поповецкий П.С., Максимовский Е.А.* Свойства проводящих пленок из электрофоретического концентрата наночастиц серебра и золота в АОТ // *Журнал Физической Химии*. 2013. Т. 87. № 10. С. 1779. <https://doi.org/10.7868/s0044453713100063>
  25. *Kolodin A.N., Tatarchuk V.V., Bulavchenko A.I., et al.* Synthesis and electrophoretic concentration of cadmium sulfide nanoparticles in reverse microemulsions of Tergitol NP-4 in *n*-Decane // *Langmuir*. 2017. V. 33. № 33. P. 8147–8156. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b00690>
  26. *Surface Texture (Surface Roughness, Waviness, and Lay)*, New York: The American Society of Mechanical Engineers, 2003.
  27. *Gu C.D., Xu X.J., Tu J.P.* Fabrication and wettability of nanoporous silver film on copper from choline chloride-based deep eutectic solvents // *Journal of Physical Chemistry C*. 2010. V. 114. № 32. P. 13614–13619. <https://doi.org/10.1021/jp105182y>
  28. *Подлинская Т.Ю., Шапаренко Н.О., Булавченко А.И.* Формирование покрытий SiO<sub>2</sub>@NPs (NPs = Ag, Au, CdS) из декановых органонолей на предметных стеклах в присутствии АОТ // *Физико-химия поверхности и защита материалов*. 2024. Т. 60. № 1. С. 47–56. <https://doi.org/10.31857/S0044185624010051>
  29. *Rajesh Kumar B., Subba Rao T.* AFM studies on surface morphology, topography and texture of nanostructured zinc aluminum oxide thin films // *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*. 2012. V. 7. № 4. P. 1881–1889.
  30. *Fowkes F.M., Mostafa M.A.* Acid-base interactions in polymer adsorption // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1978. V. 17. № 1. P. 3–7. <https://doi.org/10.1021/i360065a002>
  31. *Owens D.K., Wendt R.C.* Estimation of the surface free energy of polymers // *J. Appl. Polym. Sci.* 1969. V. 13. № 8. P. 1741–1747. <https://doi.org/10.1002/app.1969.070130815>
  32. *Wu S.* *Polymer Interface and Adhesion* // New York: Marcel Dekker. 1982. P. 169–214.
  33. *Van Oss C.J., Chaudhury M.K., Good R.J.* Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems // *Chem. Rev.* 1988. V. 88. № 6. P. 927–941. <https://doi.org/10.1021/CR00088A006>
  34. *Schultz J., Tsutsumi K., Donnet J.-B.* Surface properties of high-energy solids. I. Determination of the dispersive component of the surface free energy of mica and its energy of adhesion to water and *n*-alkanes // *J. Colloid. Interface Sci.* 1977. V. 59. № 2. P. 272–276. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(77\)90008-X](https://doi.org/10.1016/0021-9797(77)90008-X)
  35. *Schultz J., Tsutsumi K., Donnet J.-B.* Surface properties of high-energy solids. II. Determination of the nondispersive component of the surface free energy of mica and its energy of adhesion to polar liquids // *J. Colloid. Interface Sci.* 1977. V. 59. № 2. P. 277–282. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(77\)90009-1](https://doi.org/10.1016/0021-9797(77)90009-1)

36. Washburn E.W. The dynamics of capillary flow // *Phys. Rev.* 1921. V. 17. P. 273–283. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.17.273>
37. Булавченко А.И., Демидова М.Г., Поповецкий П.С., Подлипская Т.Ю., Плюснин П.Е. Отделение избытка ПАВ от наночастиц серебра и золота в мицеллярных концентратах методом неводного электрофореза // *Журнал Физической Химии*. 2017. Т. 91. № 8. С. 1344–1352. <https://doi.org/10.7868/s0044453717080088>
38. Voinovich L.B., Emelyanenko A.M., Emelyanenko K.A., Domantovsky A.G., Shiryaev A.A. Comment on “Nanosecond laser textured superhydrophobic metallic surfaces and their chemical sensing applications” by Duong V. Ta, Andrew Dunn, Thomas J. Wasley, Robert W. Kay, Jonathan Stringer, Patrick J. Smith, Colm Connaughton, Jonathan D. Shephard (*Appl. Surf. Sci.* 357 (2015) 248–254) // *Applied Surface Science*. 2016. V. 379. P. 111–113. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.056>
39. Wenzel R.N. Resistance of solid surfaces to wetting by water // *Ind. Eng. Chem.* 1936. V. 28. № 8. P. 988–994. <https://doi.org/10.1021/ie50320a024>
40. Angelo M.S., McCandless B.E., Birkmire R.W., et al. (2007). Contact wetting angle as a characterization technique for processing CdTe/CdS solar cells // *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. 2007. V. 15. № 2. P. 93–111. <https://doi.org/10.1002/pip.708>

## TEMPERATURE-DEPENDENT WETTABILITY OF CONDUCTIVE FILMS BASED ON ELECTROPHORETIC SILVER NANOPARTICLE CONCENTRATES

S. I. Babashova, V. V. Bocharov, V. S. Sulyaeva, E. A. Maksimovskiy, A. N. Kolodin,  
A. I. Bulavchenko

The Doctor Blade method was employed to obtain homogeneous, rough films comprising concentrated organosols of silver nanoparticles stabilised with bis-(2-ethylhexyl)sodium sulphosuccinate. The films exhibited a precious metal content of up to 73 at. %. The study provides a comprehensive account of the alterations in the film wetting capacity in response to the thermal treatment conditions, spanning a range of temperatures from 50 to 500°C. The evolution of the film wettability is not a linear process due to the nanoparticle sintering and thermal decomposition of stabiliser molecules. Experimental evidence indicated that the transition from non-conductive to conductive coatings (from 500 to 105 mOhm/□) was accompanied by a notable increase in the contact angle (from 25 to 78°).

*Keywords:* wettability, thermolysis, conductive film, silver nanoparticle