

УДК 544.032.4

**ТЕРМОРЕГУЛИРУЕМЫЕ ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА
МЕМБРАН НА ОСНОВЕ КОНЦЕНТРИРОВАННОГО ЗОЛЯ СЕРЕБРА,
СТАБИЛИЗИРОВАННОГО АОТ В Н-ДЕКАНЕ**

© 2025 г. А. Н. Колодин¹, *

¹ 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 15.07.2025 г.

После доработки 17.09.2025 г.

Принята к публикации 19.09.2025 г.

Проведена комплексная детализация поверхностных свойств серебряных мембран (содержание металла до 97 масс. %), полученных по принципу самосборки из электрофоретического концентрата наночастиц (~1.7 М), прокаленного при температуре от 250 до 500°C. Повышение температуры термолиза частиц позволяет влиять на характеристики конечной мембранны. Установлено, что среднеквадратичная шероховатость поверхности лицевой и обратной сторон увеличивается (с 47 до 104 нм и с 119 до 152 нм, соответственно), а пористость снижается (с 52.7 до 28.4% и с 46.1 до 19.9%, соответственно). Благодаря серебряной основе и развитой пористой структуре образцы характеризуются низкой механической жесткостью (~481 кПа) и могут быть использованы для последующей модификации с помощью силовой литографии. Независимо от температуры прокаливания, мембранны демонстрируют наличие асимметрии смачивания. Разница значений углов смачивания воды на лицевой и обратной сторонах мембранны достигает 52°.

Ключевые слова: мембрана, органозоль, наночастица серебра, пористость, смачиваемость

**THERMO-REGULATED SURFACE PROPERTIES OF MEMBRANES
BASED ON CONCENTRATED SILVER SOL
STABILISED BY AOT IN n-DECANE**

© 2025 г. А. Н. Колодин

A comprehensive analysis of the surface properties of silver membranes (metal content up to 97 wt %) was performed. The membranes were obtained via self-assembly from an electrophoretic nanoparticle concentrate (~1.7 M), followed by sintering at 250–500°C. Increasing the sintering temperature modifies the surface properties of the membrane's front and back sides. The root-mean-square (RMS) roughness increases (from 47 to 104 nm and from 119 to 152 nm, respectively). Porosity decreases (from 52.7 to 28.4% and from 46.1 to 19.9%, respectively). Due to low mechanical stiffness (~481 kPa), the obtained membranes are suitable for further modification via force lithography. Regardless of sintering temperature, the membranes exhibit wetting asymmetry. The water contact angle difference between the two sides reaches 52°.

Keywords: membrane, organosol, silver nanoparticle, porosity, wettability

ВВЕДЕНИЕ

Серебряные мембранны, полученные спеканием наночастиц, являются перспективным материалом для развития наукоемких направлений микроэлектроники [1, 2], а также высокотехнологичных подходов водоподготовки [3–5]. Такие мембранны находят свое применение в производстве элементов «умной одежды» [6–8] и гибких портативных устройств (сенсоров, планшетов и т.п.) [2, 9]. Активно продвигается идея внедрения данного материала в установки по опреснению и очистке воды от механических и органических загрязнений [10]. При этом серебряная основа может придавать мембранам дополнительные каталитические и бактерицидные свойства [11–15].

Концепция формирования мембран из отдельных наночастиц по принципу самосборки (маршрут: «снизу-вверх» [16]) является наиболее привлекательной, поскольку дает ряд преимуществ. Для получения мембран требуется меньшее количество серебра, поскольку их пористая структура изначально не формируется из объемного материала путем отжига или химического травления, а «собирается» из отдельных наночастиц. Процесс самосборки можно контролировать (с помощью температуры, химических добавок и т.д.), и создавать материал с определенными функциональными свойствами: шероховатостью, пористостью, смачиваемостью и т.д. [17]. При этом обеспечивается изотропия соответствующих свойств благодаря монодисперсному характеру применяемых наночастиц.

Высокая привлекательность выше представленного подхода предопределила бурное развитие синтетических методов получения наночастиц в виде органо- и гидрозолей, а также органогелей [18–28]. Исследователи активно рассматривают такие концентрированные дисперсные системы в качестве «наночернил» для 2 и 3D печати пористых пленок из наночастиц серебра и других материалов [29–35]. Тем не менее,

применение концентрированных золей для получения мембран в литературе представлено слабо [36, 37]. Отсутствие подробной информации, главным образом, обусловлено сложностями в описании и прогнозировании свойств поверхностей полученных образцов, поскольку селективность процесса самосборки зависит от множества факторов: дисперсного состава исходного золя, внешних условий среды, химической природы и концентрации стабилизатора [25, 38]. Между тем, данные о поверхностных свойствах конечных систем (например, гидрофильности, олеофобности и размере пор) являются критически важными для оценки перспектив их практического применения в качестве фильтрующего материала, а также гибкой токопроводящей основы.

В данной работе будет проведено всестороннее исследование свойств поверхности серебряных мембран (элементного состава, смачиваемости, морфологии, шероховатости и пористости), полученных на основе концентрированного органозоля, стабилизированного ионным ПАВ (бис-(2-этилгексил)сульфосукцинатом натрия, АОТ). Формирование мембран будет проходить путем терморегулируемой самосборки наночастиц на твердой подложке по ранее разработанной методике [39], дополненной заключительной стадией отделения конечных систем с помощью расклинивающей жидкости. Поскольку процесс самосборки наночастиц под действием термолиза предполагает протекание нескольких параллельных процессов (а именно, деструкции стабилизатора и десорбции газообразных продуктов его разложения) [27], исследование физико-химических свойств будет выполнено на образцах, полученных в широком диапазоне температур. Полученный массив данных позволит выявить закономерности изменения параметров поверхности и прогнозировать ее свойства с целью создания материалов с заданными функциональными особенностями.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и материалы

Для работы были использованы следующие материалы и реактивы: предметное стекло (ПАО Стеклоприбор), *n*-декан (99 %, ОАО Реактив), дистиллированная вода, гидразин моногидрат (99 %, ЗАО Вектон), нитрат серебра (99.9 %, ОАО Уральский завод химических реактивов), краситель «Метиленовый синий» (98.7%, АО ЛенРеактив), а также ионный ПАВ для стабилизации наночастиц (АОТ, 97%, «Sigma Aldrich»).

Синтез и концентрирование наночастиц

Наночастицы серебра были получены в обратно-эмulsionной системе согласно ранее описанному подходу [39]. Аликвоты свежеприготовленных водных растворов соли серебра (2 мл, 0.3 М) и гидразина (2 мл, 10 М) по каплям добавляли в обратно-мицеллярный раствор АОТ в *n*-декане (10 мл, 0.25 М) при перемешивании (100 мин⁻¹). Исходные реагенты вводили в следующем порядке: нитрат серебра, гидразин. Восстановление серебра проводили в течение часа при комнатной температуре и перемешивании (100 мин⁻¹). По окончании синтеза реакционную смесь очищали от водной фазы и грубодисперсного осадка серебра с помощью центрифugирования (1500 мин⁻¹, 10 мин) и последующего обезвоживания в открытом стакане на магнитной мешалке (100 мин⁻¹, 2 ч). Выход синтеза был установлен спектрофотометрически и составил ~41% (коэффициент экстинкции на длине волны 405 нм и длина оптического пути были равны $1.1 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и 1 см, соответственно [24]).

Далее органозоль подвергали концентрированию методом неводного электрофореза. Процедуру проводили в ячейке конденсаторного типа с горизонтально ориентированными медными электродами при постоянном напряжении (~300 В) в течение 3 ч. Межэлектродный зазор и площадь каждого электрода составили 1 см и 16

см², соответственно. Значения степени извлечения и коэффициента концентрирования достигали 97% и 96, соответственно. Конечная концентрация частиц в органозоле составила 1.7 М. Частицам соответствует мономодальное распределение по гидродинамическому диаметру (D_h). Значение параметра было установлено с помощью фотон-корреляционного спектрометра NanoOmni (Brookhaven) по ранее описанной методике [39]. Длина волны и мощность лазера были равны 640 нм и 35 мВт, соответственно. Разброс и среднее значение функции распределения параметра D_h составили 1.7 и 10.6 нм, соответственно (Рис. 1).

Рис. 1. Функция распределения наночастиц серебра по гидродинамическому диаметру в электрофоретическом концентрате.

Получение серебряных мембран

Мембранные были получены в несколько стадий. На 1-ой стадии на основе концентрированного золя была сформирована серебряная пленка [39]. Аликвоту концентраты наночастиц (50 мкл) равномерно наносили на стеклянную подложку методом «Doctor Blade» и высушивали в течение суток при комнатной температуре. Затем, на 2-ой стадии, высушеннную пленку подвергали термолизу в присутствии кислорода при 250–500°C в течение 2 ч (лаб. печь L 03/12, Чехия) для контролируемого спекания наночастиц. На 3-ей, заключительной стадии прокаленную пленку отделяли от стеклянной подложки путем погружения на 3–6 ч в дистиллят (комнатной температуры), выступающего в качестве расклинивающей жидкости. Полученную таким образом мембрану высушивали в течение суток при комнатной температуре.

Методы характеристизации пленок и мембран

Комплексное исследование морфологии, шероховатости, пористости и механических свойств проводили с помощью сканирующей зондовой лаборатории Ntegra Prima II (NT-MDT, Россия). Измерения методом атомно-силовой микроскопии (ACM) выполнялись при относительной влажности 11.8% и температуре 25.8°C. Параметры измерительных зондов (l_{pr} – длина балки, w_{pr} – ширина балки, z_{pr} – толщина балки, ν_{pr} – резонансная частота, k_{pr} – силовая константа, r_{pr} и Φ_{pr} – радиус закругления и угол раствора конуса иглы, соответственно) представлены в Таблице 1. Обработка результатов выполнялась с помощью программного обеспечения Nova SPM.

Таблица 1. Параметры измерительных зондов для микроскопических исследований

Зонд	l_{pr} , мкм	w_{pr} , мкм	z_{pr} , мкм	ν_{pr} , кГц	k_{pr} , Н·м ⁻¹	r_{pr} , нм	Φ_{pr} , °
NSG10	125	27	2.75	240	11.8	10	10
FMG01	225	28	3	60	3	6	10

Съемку топологии поверхности проводили в полуконтактном режиме с помощью зонда NSG 10. Скорость и площадь сканирования составили 20 мкм·с⁻¹ и 10x10 мкм², соответственно. Расчет параметров морфологии (R_{sk} – асимметрии профиля, R_{ku} – эксцесса профиля) и шероховатости (R_a – среднего арифметического отклонения профиля, R_q – среднеквадратичного отклонения профиля, R_z – средней максимальной высоты профиля по 10 точкам) были выполнены в соответствии с международным стандартом ASME B46 [40] согласно следующим формулам:

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

$$R_{\text{ku}} = \frac{1}{R_q^4} \left[\frac{1}{L} \int_0^L Z^4(l) dl \right], \quad (2)$$

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

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

$$R_z = \left(\sum_{i=1}^5 |H_{i \max}| + \sum_{i=1}^5 |H_{i \min}| \right) / 5, \quad (5)$$

где $Z(l)$ – отклонение высоты от линии профиля для каждой точки данных, $H_{i \max}$ и $H_{i \min}$ – значения высоты пяти наиболее высоких пиков и глубины пяти наиболее глубоких впадин профиля, соответственно.

Оценку механических характеристик проводили с помощью ACM зонда FMG01 в режиме силовой спектроскопии. Значения работы адгезии (W_a) и модуля Юнга (E) были рассчитаны с помощью уравнений Дерягина-Мюллера-Топорова и Герца соответственно [41, 42]:

$$W_a = \frac{F_a}{2\pi r_{pr}}, \quad (6)$$

$$P = \frac{4}{3} \cdot \frac{E}{(1 - \nu^2)} \sqrt{r_{pr}} \cdot h_{pr}^{3/2}, \quad (7)$$

где F_a – сила адгезии, P – значение приложенной нагрузки, ν – коэффициент Пуассона, h_{pr} – глубина продавливания поверхности образца с помощью ACM зонда.

Расчет параметров пористой структуры (N_p , d_p , h_p , V_p , и Φ_p – численной концентрации, диаметра, глубины и объема пор, а также пористости, соответственно) на поверхности мембран и плотности соответствующего материала (ρ) проводили путем обработки сканов ACM в режиме гранулированного анализа с регистрацией локальных минимумов. Для оценки аналогичных параметров на глубине материала поверхность образца предварительно модифицировали путем среза верхних слоев методом силовой литографии. Обработку поверхности проводили с помощью ACM зонда FMG01.

Квадратную текстуру размером 40x40 мкм² и глубиной ~250 нм наносили со скоростью 20 мкм·с⁻¹. Расчет параметров проводили в центральной области обработанного участка площадью 10x10 мкм².

Оценку толщины мембран (h_z), а также исследование их элементного состава проводили на растровом электронном микроскопе Jeol JSM 6700F (JEOL, Япония), оснащенном приставкой для энергодисперсионной спектроскопии EDS Bruker Quantax 200 с детектором X-Flash 6|60. Значение h_z определяли по результатам анализа области среза. Образец сканировали под углом 70° к поверхности при увеличении 10000x. Спектры энергодисперсионного анализа записывали при энергии электронного пучка ~15 кэВ.

Исследование смачиваемости, а также оценку проницаемости мембран проводили с помощью метода определения углов смачивания на оптической системе OCA 15 PRO (DataPhysics Instruments, Германия). Измерение угла смачивания (θ_w) было выполнено в режиме сидячей капли на открытом воздухе. Комнатная температура и относительная влажность составляли 25°C и 10%, соответственно. Диаметр иглы подающего шприца, а также объем формируемой капли были равны 0.51 мм и ~1 мкл, соответственно. Обработку изображений капель тестовой жидкости проводили с помощью программного обеспечения SCA 20 по алгоритму Лапласа. Значение θ_w было определено как среднее 3 измерений. Оценку проницаемости мембран проводили путем пропускания капли (~1.1 мкл) водного раствора красителя «Метиленовый синий» (10 мг/л, pH ≈ 7). Процесс впитывания красителя отслеживали в режиме сидячей капли с функцией динамического слежения (6 изм./мин). Запись начинали сразу после высаживания капли на поверхность образца и продолжали до полного впитывания. Непосредственно перед съемкой мембрану размещали на фильтровальной бумаге, выступающей в качестве «маркера»,

свидетельствующего о сквозном прохождении капли красителя через исследуемый образец.

Наличие крупных дефектов на поверхности мембран фиксировали с помощью цифрового оптического микроскопа Celestron, оснащенного LCD-экраном II. Съемку выполняли при увеличениях 4x и 10x в режиме обратного света.

Наличие электропроводящих свойств у мембран устанавливали с помощью метода Ван дер Пау. Измерения были выполнены с применением мультиметра Keithley модель 2110 5^{1/2}. Значение поверхностного сопротивления мембран (R_s) рассчитывали как среднее 5 измерений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология мембран

Контролируемый термолиз наночастиц серебра позволяет формировать на их основе мембранны с развитым рельефом поверхности (3D сканы, Рис. 2, 3). При этом синтетическая методика способствует получению однородных образцов. Данный факт обусловлен количественным спеканием наночастиц металла друг с другом в процессе термолиза в выбранном диапазоне температур ($\geq 250^{\circ}\text{C}$) [39]. В результате, отделение конечных мембран от исходной подложки путем их погружения в расклинивающую жидкость не приводит к частичному разрушению образца в силу процессов редиспергирования частиц серебра.

Рис. 2. Данные АСМ: 3D скан (пунктиром отмечен участок записи профиля), профиль и функция распределения по высоте для лицевых сторон серебряных мембран, полученных при 250 (а), 300 (б), 350 (в), 400 (г), 450 (д) и 500 $^{\circ}\text{C}$ (е).

Рис. 3. Данные ACM: 3D скан (пунктиром отмечен участок записи профиля), профиль и функция распределения по высоте для обратных сторон серебряных мембран, полученных при 250 (а), 300 (б), 350 (в), 400 (г), 450 (д) и 500°C (е).

Характер морфологии мембран меняется в зависимости от условий получения. Размер зерен повышается с ростом температуры вследствие интенсификации процессов разложения стабилизатора, а также спекания частиц в процессе термической обработки [27]. При этом обратная сторона характеризуется более резкой динамикой изменения морфологии рельефа. Об этом свидетельствует вид соответствующих профилей (Рис. 2, 3). Полученный результат, вероятно, обусловлен тем, что на стадии термолиза будущая мембрана препятствует десорбции газообразных продуктов разложения АОТ в виде молекул CO_2 и SO_2 с обратной стороны. Таким образом, в нижней части мембраны (между образцом и подложкой) образуется область повышенного давления, способствующая укрупнению зерен и их локализации широкими впадинами.

Для более подробной детализации изменений была проведена оценка соответствующих характеристических параметров профилей (Таблица 2). Изначально, при 250°C, лицевая и обратная стороны характеризуются сопоставимыми значениями эксцесса (R_{ku}) и асимметрии (R_{sk}) профиля (2.8 ± 0.5 и 2.6 ± 0.3 , а также 0.5 ± 0.3 и 0.4 ± 0.3 , соответственно). Повышение температуры отжига приводит к росту асимметрии сторон: параметры R_{ku} и R_{sk} монотонно увеличиваются для лицевой стороны, тогда как для обратной – меняются в пределах погрешности и составляют ~ 2.6 и 0.4 , соответственно.

Таблица 2. Параметры морфологии и шероховатости серебряных мембран

Сторона	$T, ^\circ\text{C}$	R_{qu}	R_{sk}	$R_a, \text{ нм}$	$R_q, \text{ нм}$	$R_z, \text{ нм}$	R_q/R_a
---------	---------------------	-----------------	-----------------	-------------------	-------------------	-------------------	-----------

лицевая	250	2.8 ± 0.5	0.5 ± 0.3	38 ± 7	47 ± 8	167 ± 24	1.23
	300	3 ± 1	0.3 ± 0.4	45 ± 15	55 ± 16	176 ± 32	1.26
	350	2.7 ± 0.5	0.4 ± 0.2	52 ± 8	65 ± 10	211 ± 29	1.25
	400	2.8 ± 0.6	0.4 ± 0.3	63 ± 12	77 ± 14	218 ± 28	1.24
	450	3 ± 1	0.6 ± 0.6	68 ± 13	86 ± 15	224 ± 60	1.28
	500	3.5 ± 0.9	0.6 ± 0.3	79 ± 12	104 ± 15	274 ± 55	1.32
оборотная	250	2.6 ± 0.3	0.4 ± 0.3	99 ± 12	119 ± 13	370 ± 35	1.21
	300	2.6 ± 0.6	0.4 ± 0.3	177 ± 74	213 ± 88	514 ± 216	1.20
	350	2.8 ± 0.5	0.6 ± 0.3	187 ± 87	230 ± 98	484 ± 164	1.24
	400	2.3 ± 0.5	0.3 ± 0.4	160 ± 57	191 ± 58	387 ± 128	1.21
	450	3 ± 2	0.5 ± 0.6	158 ± 43	198 ± 49	424 ± 127	1.26
	500	2.6 ± 0.7	0.3 ± 0.1	123 ± 67	152 ± 85	371 ± 199	1.24

Вместе с тем независимо от условий получения выступы поверхности мембран доминируют над впадинами ($R_{sk} > 0$ [43]), что в целом является характерным для пленок и покрытий, полученных по принципу самосборки из электрофоретических концентратов наночастиц серебра и других материалов [28, 39]. При этом в результате спекания частиц происходит «сглаживание» зерен, вследствие чего, у образцов преобладают округлые профили поверхности ($R_{ku} < 3$ [43]).

Шероховатость мембран

Класс шероховатости поверхности мембран зависит от условий термообработки исходного электрофоретического концентрата. Среднее арифметическое отклонение профиля (R_a) варьируется в широком диапазоне значений от 38 ± 7 до 187 ± 87 нм (Таблица 2). Таким образом, представленный синтетический подход позволяет получать

образцы с 9–12 классом шероховатости (ГОСТ 2789-73 [44]). Представленные результаты превышают литературные данные для аналогичных систем [45].

Оборотная сторона мембран является более шероховатой. Параметры шероховатости (среднее арифметическое отклонение профиля (R_a), среднеквадратичное отклонение профиля (R_q) и средняя максимальная высота профиля по 10 точкам (R_z)) в целом превосходят показатели лицевой стороны в 1.5–3 раза. При этом изменение температуры термолиза от 250 до 500°C по-разному влияет на шероховатость сторон. Для лицевой стороны имеет место тенденция роста параметров R_a , R_q , и R_z , тогда как для оборотной стороны они проходят через максимальные значения при 300-350°C и далее постепенно снижаются.

Следует отметить, что изменение соответствующих параметров происходит не пропорционально друг другу. Соотношение параметров R_a/R_q варьируется от 1.20 до 1.32. Для оборотной стороны отклонение экспериментальных значений от постоянной Уорда ($R_a/R_q = 1.25$ [46]) в целом выше, чем для лицевой. Данный факт указывает на значительные отличия характеров функций распределения по высоте z для соответствующих сторон (Рис. 2, 3). Функции распределения для лицевой стороны близки к распределению Гаусса. При этом среднее квадратичное отклонение (z_q) и размах (z_t) выборки не превышают ~100 и 800 нм, соответственно (Таблица 3). Переход от лицевой к оборотной стороне сопровождается резким ростом полидисперсности функции. Значения z_q и z_t возрастают до ~275 и 2300 нм, соответственно. Вместе с тем, функции всех образцов асимметричны. Преобладают отрицательные значения коэффициента асимметрии (z_{sk}), что свидетельствует о наличии развитой пористой структуры.

Таблица 3. Характеристические параметры функций распределения по высоте z для поверхностей серебряных мембран

Сторона	$T, ^\circ\text{C}$	z_{sk}	$z_t, \text{ нм}$	$z_q, \text{ нм}$
---------	---------------------	----------	-------------------	-------------------

лицевая	250	0.5	354	51
	300	-0.3	595	63
	350	-0.3	599	73
	400	-0,2	593	72
	450	-0,5	727	92
	500	-0,3	769	95
оборотная	250	-0,5	811	119
	300	-0,2	2311	234
	350	-0,9	1630	275
	400	0,1	1486	220
	450	-0,6	1638	215
	500	-0,1	2263	237

Пористая структура мембран

Согласно литературным данным [26, 47, 48], контролируемое спекание наночастиц при умеренных температурах (200-500°C) на поверхности подложки неизбежно приводит к формированию систем со сложной пористой структурой (Рис. 4).

Рис. 4. Карта распределения пор на поверхности серебряных мембран для лицевых сторон (при 250 (а), 300 (б), 350 (в), 400 (г), 450 (д) и 500°C (е)) и обратных сторон (при 250 (ж), 300 (з), 350 (и), 400 (к), 450 (л) и 500°C (м)).

Характер пористой структуры зависит от выбора стороны образца (Таблица 4).

Лицевая сторона является более пористой. Высокое значение пористости, главным

образом, обусловлено наличием частых и мелких пор. В свою очередь, оборотная сторона является менее пористой. Ей соответствуют более крупные и редкие поры. Значения объема, диаметра и глубины пор (V_p , d_p и h_p , соответственно) в несколько раз превышают аналогичные параметры лицевой стороны, а численная концентрация пор (N_p) составляет не более $0.7 \pm 0.3 \text{ мкм}^{-2}$. Обнаруженные различия коррелируют с данными морфологии (Таблица 2) и являются следствием стерических затруднений десорбции газообразных продуктов разложения ПАВ с оборотной стороны в процессе получения мембран.

Таблица 4. Параметры пористости серебряных мембран

Сторона	$T, ^\circ\text{C}$	$\Phi_p, \%$	$N_p, \text{мкм}^{-2}$	$V_p, 10^{-3} \text{ мкм}^3$	$d_p, \text{нм}$	$h_p, \text{нм}$	d_p/h_p
лицевая	250	52.7	2.6 ± 1.2	12 ± 5	188 ± 23	166 ± 31	1.1 ± 0.3
	250*	48.7	0.5 ± 0.4	150 ± 125	768 ± 279	164 ± 64	4.7 ± 2.5
	300	38.5	1.9 ± 0.7	47 ± 20	290 ± 52	253 ± 47	1.1 ± 0.3
	350	35.8	1.6 ± 0.7	41 ± 15	281 ± 54	272 ± 43	1.0 ± 0.3
	400	34.5	1.0 ± 0.9	49 ± 19	273 ± 54	252 ± 34	1.1 ± 0.3
	450	31.3	0.5 ± 0.4	70 ± 35	293 ± 72	330 ± 61	0.9 ± 0.3
	500	28.4	0.7 ± 0.5	75 ± 31	392 ± 92	329 ± 75	1.2 ± 0.4
оборотная	250	46.1	0.7 ± 0.3	109 ± 49	376 ± 89	380 ± 52	1.0 ± 0.3
	300	28.4	0.6 ± 0.3	260 ± 146	488 ± 120	710 ± 158	0.7 ± 0.2
	350	21.1	0.6 ± 0.3	178 ± 109	445 ± 142	790 ± 210	0.6 ± 0.2
	400	24.0	0.5 ± 0.3	110 ± 61	300 ± 113	803 ± 106	0.4 ± 0.2
	450	25.1	0.5 ± 0.4	180 ± 111	350 ± 109	888 ± 184	0.4 ± 0.1
	500	19.9	0.4 ± 0.3	169 ± 115	315 ± 92	976 ± 211	0.3 ± 0.1

* Параметры пористой структуры мембраны на глубине 250 нм. Данные с участка поверхности, обработанного зондом FMG01 в режиме силовой литографии.

Повышение температуры термолиза позволяет варьировать параметры пористой структуры мембран (Таблица 4). Независимо от ориентации образца значения пористости и концентрации пор (ϕ_p и N_p , соответственно) снижаются вследствие повышения интенсивности спекания наночастиц [49]. С другой стороны, параметр h_p повышается, что, вероятно, является результатом параллельных процессов разложения стабилизатора наночастиц и десорбции продуктов его разложения с поверхности мембран [27]. Температурные зависимости V_p и d_p для лицевой и оборотной сторон отличаются. В первом случае наблюдается постепенный рост соответствующих параметров с увеличением температуры. Во втором случае зависимости проходят через максимум при 300°C и далее демонстрируют тенденцию к снижению.

Поскольку эволюции параметров d_p и h_p с ростом температуры значительно отличаются для лицевой и оборотной сторон, форма пор меняется по-разному в зависимости от ориентации образца. Соотношение этих характеристик (d_p/h_p) остается практически постоянным на лицевой стороне, что свидетельствует о пропорциональном росте пор. Для оборотной стороны d_p/h_p постепенно снижается, что указывает на непропорциональный рост соответствующих объектов. Форма пор становится более вытянутой вдоль оси Z . Следует также отметить, что применение более высокотемпературного режима для самосборки наночастиц приводит к росту полидисперсности объектов пористой структуры. Увеличение погрешности характеристических параметров (d_p , h_p и V_p) свидетельствует об этом.

Между тем, форма пор может меняться на глубине материала. Для проверки этой гипотезы были проведены дополнительные исследования пористой структуры для одной из полученных мембран (лицевая сторона, 250°C) на глубине ~250 нм с помощью силовой литографии (Рис. 5а). Результаты расчетов приведены в Таблице 4. Важно отметить, что предварительная модификация поверхности с помощью этого подхода является

корректной. Применение концентрированного золя серебра для получения мембран приводит к формированию мягких образцов с сильными адгезионными свойствами. Согласно данным силовой спектроскопии (Рис. 5б), мембранам соответствуют низкое значение модуля упругости ($E \sim 481$ кПа), а также высокое значение работы адгезии к кончику измерительного АСМ зонда ($W_a \sim 109$ Дж/м²). Наличие прочного контакта с зондом, а также низкая механическая жесткость мембран обеспечивает равномерный и качественный «срез» верхних слоев образца (Рис. 5а). Вместе с тем, во избежание краевых эффектов нанесения текстуры (а именно, дефектов поверхности, а также фрагментов «срезанных» слоев) исследуемая область была выбрана в центре модифицированного участка, а глубина среза (~ 250 нм) была много меньше половины толщины исследуемой мембраны. Значение толщины мембраны (h_z) составляло 3 мкм (Рис. 6).

Рис. 5. Исследование пористой структуры мембраны (лицевая сторона, 250°C) на глубине 250 нм: 2D скан обработанного участка, профиль его глубины, а также карта распределения пор на поверхности (а). Силовые кривые подвода (1) и отвода (2) измерительного АСМ зонда к поверхности лицевой стороны мембраны, полученной при 250°C. Во вставках приведены значения модуля Юнга и работы адгезии образца (W_a и E , соответственно).

Рис. 6. Измерение толщины (h_z) мембраны, полученной при 250°C.

На глубине 250 нм значение пористости практически соответствует аналогичному параметру на поверхности (Таблица 4). Между тем, форма пор значительно отличается. Происходит резкое уширение пор при сохранении их средней глубины. В результате, объем пор (V_p) увеличивается более чем в 10 раз. При этом на глубине материала поры

сообщаются между собой (Рис. 5а и 6), образуя сложную пористую структуру. Наличие пор на поверхности лицевой и оборотной сторон (Рис. 4а, ж) позволяет предположить, что данная структура имеет выход на границы межфазных контактов. В этом случае поры будут иметь сложную «бутылочную» форму (Таблица 4), поскольку диаметр их входного отверстия (188 ± 23 и 376 ± 89 нм на лицевой и оборотной сторонах, соответственно) будет значительно уступать диаметру на глубине материала (768 ± 279 нм).

Усреднение данных пористости лицевой и оборотной сторон позволяет оценить значение плотности (ρ) для каждого образца (Рис. 7). Для всех полученных мембран рассчитанный параметр значительно уступал значению объемного материала (10.49 г/см³). Плотность мембран варьировалась от 5.36 до 8.03 г/см³ и увеличивалась с ростом температуры прокаливания.

Рис. 7. Значение пористости мембран в зависимости от температуры получения.

Элементный состав мембран

Выбор концентрированного органозоля серебра в качестве основы будущих мембран позволяет получать образцы с высоким содержанием металла. Согласно результатам энергодисперсионного анализа (Таблица 5), концентрация серебра в образцах составляет не менее 84 масс. %. Вместе с тем, в составе полученных мембран выявлены элементы, соответствующие стабилизатору наночастиц (C, O, Na и S). Согласно литературным данным [27], в рабочем диапазоне температур практически достигается полное разложение молекул стабилизатора. Таким образом, присутствие примесей обусловлено наличием остатков продуктов разложения соответствующих молекул на поверхности мембран.

Таблица 5. Элементный состав серебряных мембран. Данные приведены в масс. %.

Сторона	$T, ^\circ\text{C}$	C	O	Na	S	Ag
лицевая	250	1.91	2.65	0.47	0.24	94.72
	250**	0.93	1.69	—	0.29	97.09
	500	1.22	5.35	0.82	0.04	92.57
оборотная	250	3.81	2.45	—	0.03	93.72
	250**	0.94	1.63	—	0.19	97.24
	500	8.16	6.87	—	0.02	84.95

** Данные приведены для поверхности мембраны, дополнительно прокаленной при 250°C в течение 2 ч.

Оборотная сторона сильнее подвержена загрязнению в силу пространственных ограничений, которая создаёт мембрана при ее термической обработке. Суммарное содержание примесей превышает аналогичный показатель лицевой стороны на 1–8 масс. %. Дополнительный отжиг мембран (при 250°C в течение 2 ч.) позволяет снизить разницу значений до ~0.15 масс. %. При этом содержание серебра повышается до ~97 масс. %.

Следует отметить повышение концентрации O и C с ростом температуры термолиза. Увеличение O связано с тем, что термолиз частиц проводили в присутствии кислорода, вследствие чего, могло происходить дополнительное окисление поверхности мембраны [39, 50]. В свою очередь, рост C может быть обусловлен параллельным процессом сорбции алкильных фрагментов стабилизатора на поверхность серебряного материала [51]. Между тем, рост концентрации соответствующих элементов наблюдается не только на лицевой, но и на обратной стороне мембран. Данный факт свидетельствует о возможности доступа молекул кислорода, а также алкильных фрагментов к нижним

слоям образца через развитую пористую структуру и, таким образом, косвенно указывает о наличии сквозных пор.

Смачиваемость мембран

Наличие существенных отличий в морфологии (Таблица 2), характере пористой структуры (Таблица 4), а также элементном составе (Таблица 5) лицевой и обратной сторон отразилось на их гидрофильных/гидрофобных свойствах. Согласно экспериментальным данным (Рис. 8), полученные мембранны обладают асимметрией смачивания. Разница значений углов смачивания на лицевой и обратной сторонах увеличивается с ростом температуры. Для образцов, прокаленных при 250 и 500°C, обратная сторона характеризуется более гидрофобными свойствами (угол смачивания (θ_w) равен 137 и 104°, соответственно), чем лицевая сторона (параметр θ_w равен 102 и 52°, соответственно).

Рис. 8. Смачиваемость лицевой и обратной сторон серебряных мембран (белые и серые столбцы, соответственно), полученных при 250 и 500°C.

Учитывая гидрофильную природу серебряного материала [52], возможность создания на его основе образца (> 84 масс. %, Таблица 5) с выраженным гидрофобными свойствами является маловероятной без применения соответствующих специализированных добавок. Синтетические подходы, как правило, приводят к формированию гидрофильных систем [39, 52–54]. Тем не менее, в работе A. Marmur [55] термодинамически обоснована возможность получения таких материалов с учетом наличия в них пор неправильной «бутылочной» формы. В этом случае при смачивании образца тестовой жидкостью сложная геометрия полостей будет препятствовать выходу

воздуха. В результате, смачивание поверхности будет проходить в гетерогенном режиме, а пузырьки воздуха – выступать в качестве гидрофобизующего агента. Таким образом, результаты смачиваемости косвенно подтверждают вывод о характере пористой структуры мембран, сделанный ранее на основе данных ACM (Рис. 4, 5а, Таблица 4). Следует также отметить, что дополнительный гидрофобизующий эффект поверхности мембран может быть обусловлен наличием продуктов разложения АОТ в виде углеводородных примесей [51]. При этом эффект на обратной стороне должен быть выражен сильнее в силу более высокого содержания С (Таблица 5). Между тем гидрофобность мембран уменьшается с ростом температуры термолиза (Рис. 8). Даный факт обусловлен снижением численной концентрации пор на поверхности лицевой и обратной сторон исследуемых образцов (Таблица 4).

Следует также отметить, что ранее выдвинутая гипотеза о наличии сквозных пор у мембран, сделанная на основе данных ACM (Рис. 4, 5а) и энергодисперсионного анализа (Таблица 4), подтверждена экспериментально. Установлено, что исследуемые образцы могут пропускать жидкости. В рамках работы были проведены демонстрационные эксперименты по пропусканию водного раствора красителя «Метиленовый синий» через одну из мембран, полученной при 250°С. При высаживании капли происходит ее постепенное впитывание. За 5 мин параметр θ_w снижается с 100° до 0° (Рис. 9). Осмотр поверхности фильтровальной бумаги, подложенной под мембрану, показал наличие окрашенной области после полного впитывания капли. Таким образом, исследуемый образец пропускает через себя раствор красителя. При этом согласно данным оптической микроскопии (Рис. 10), данная мембрана не имеет крупных дефектов, способствующих дополнительному переносу раствора красителя. Таким образом, переход капли раствора осуществляется исключительно через пористую структуру, обладающей сквозными

порами. Полученные результаты коррелируют с литературными данными аналогичных мембран с частицами серебра и других материалов [3, 14, 36, 45, 52].

Рис. 9. Исследование процесса впитывания капли водного раствора красителя «Метиленовый синий» (1.1 мкл, pH = 7) на серебряной мембране (250°C, ориентирована лицевой стороной вверх): схема эксперимента (а), микрофотографии поверхности образца до и после впитывания капли (б). Во вставках приведены снимки фильтровальной бумаги, подложенной под мембрану до и после эксперимента.

Рис. 10. Данные оптической микроскопии: снимки поверхности лицевой стороны мембраны, полученной при 250°C. Снимки сделаны при увеличении 4x и 10x.

Проявление гидрофобных свойств у органозольных серебряных покрытий, полученных путем спекания наночастиц, может служить своеобразным «маркером», свидетельствующим о наличии дополнительных функциональных особенностей. В нашей предыдущей работе [39] на примере пленок Ag-AOT было показано, что значение $\theta_w \geq 78^\circ$ свидетельствует о переходе от непроводящих к токопроводящим системам. У исследуемых мембран хотя бы одной стороне соответствует параметр θ_w , превышающий пороговое значение, что указывает на получение токопроводящих образцов. Сделанный вывод подтвержден экспериментально методом Ван дер Пау. Среднее значение поверхностного сопротивления (R_s) слабо меняется в зависимости от температуры термолиза и составляет ~ 0.011 Ом на квадрат поверхности, что в целом соответствует поверхностному сопротивлению аналогичных систем на основе наночастиц серебра и других металлов [17, 22, 26, 47, 56, 57].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Возможность терморегуляции процесса самосборки наночастиц позволяет формировать на их основе пористый материал с заданными поверхностными свойствами. Низкотемпературный режим прокаливания электрофоретического концентрата наночастиц серебра приводит к получению мембран с низкой шероховатостью и высокой пористостью, а также ярко выраженными гидрофобными свойствами. В свою очередь, увеличение температуры обработки способствует формированию более гидрофильных систем с меньшей пористостью и повышенной шероховатостью.

Наличие пространственных ограничений в виде поверхности подложки делает процесс спекания наночастиц неэквивалентным в верхних и нижних слоях формируемых мембран, тем самым наделяя конечные системы асимметрией поверхностных свойств (морфологии, шероховатости, элементного состава и смачиваемости). При этом применение более высокотемпературного режима термолиза позволяет усилить эффект асимметрии и в перспективе использовать процесс терморегулируемой самосборки для получения серебряных Янус мембран.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность Министерству науки и высшего образования Российской Федерации.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор данной работы заявляет, что у него нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shen Z., Feng J.* Highly thermally conductive composite films based on nanofibrillated cellulose *in situ* coated with a small amount of silver nanoparticles // ACS Applied Materials and Interfaces. 2018. V. 10. № 28. P. 24193–24200.
<https://doi.org/10.1021/acsami.8b07249>
2. *Polavarapu L., Manga K.K., Cao H.D., Loh K.P., Xu Q.H.* Preparation of conductive silver films at mild temperatures for printable organic electronics // Chemistry of Materials. 2011. V. 23. № 14. P. 3273–3276.
<https://doi.org/10.1021/cm200471s>
3. *Mecha A.C., Chollom M.N., Babatunde B.F., Tetteh E.K., Rathilal S.* Versatile silver-nanoparticle-impregnated membranes for water treatment: A review // Membranes. 2023. V. 13. № 4. P. 432.
<https://doi.org/10.3390/membranes13040432>
4. *Yu Y., Zhou Z., Huang G., et al.* Purifying water with silver nanoparticles (AgNPs)-incorporated membranes: Recent advancements and critical challenges // Water Research. 2022. V. 222. P. 118901.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118901>
5. *Algarni Z., Mansoor A.S., Radi U.K. et al.* Enhanced oily wastewater treatment: silver nanoparticles-coated graphene oxide/MXene nanocomposite membranes // Applied Water Science. 2025. V. 15. № 122.
<https://doi.org/10.1007/s13201-025-02459-5>
6. *Zhang Y., Zhou J., Deng H., et al.* Silk fibroin fibers-based shape memory membrane with Janus wettability for multilayered wearable protection // Journal of Materials Research. 2023. V. 38. № 3. P. 633–643.
<https://doi.org/10.1557/s43578-022-00805-w>

7. *Park S., Kim H., Lee S.* Changes in characteristics of silver conductive fabrics owing to perspiration and washing // RSC Advances. 2023. V. 13. № 41. P. 28444–28461.
<https://doi.org/10.1039/d3ra04276f>
8. *Shah M.A., Pirzada B.M., Price G., Shibiru A.L., Qurashi A.* Applications of nanotechnology in smart textile industry: A critical review // Journal of Advanced Research. 2022. V. 38. P. 55–75.
<https://doi.org/10.1016/j.jare.2022.01.008>
9. *Ibrahim N., Akindoyo J.O., Mariatti M.* Recent development in silver-based ink for flexible electronics // Journal of Science: Advanced Materials and Devices. 2022. V. 7. № 1. P. 100395.
<https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2021.09.002>
10. *Chew N.G.P., Zhang Y., Goh K., Ho J.S., Xu R., Wang R.* Hierarchically Structured Janus Membrane Surfaces for Enhanced Membrane Distillation Performance // ACS Applied Materials and Interfaces. 2019. V. 11. № 28. P. 25524–25534.
<https://doi.org/10.1021/acsami.9b05967>
11. *Ahmad J., Wen X., Li F., Wang B.* Novel triangular silver nanoparticle modified membranes for enhanced antifouling performance // RSC Advances. 2019. V. 9. № 12. P. 6733–6744.
<https://doi.org/10.1039/c8ra10540e>
12. *Babu P.J., Tirkey A., Paul A.A., Kristollari K., Barman J., Panda K., Sinha N., Babu B.R., Marks R.S.* Advances in nano silver-based biomaterials and their biomedical applications // Engineered Regeneration. 2024. V. 5. № 3. P. 326–341.
<https://doi.org/10.1016/j.engreg.2024.07.001>

13. Wu X., Fang F., Zhang B., Wu J., Zhang K. Biogenic silver nanoparticles-modified forward osmosis membranes with mitigated internal concentration polarization and enhanced antibacterial properties // *npj Clean Water*. 2022. V. 5. № 1. P. 41.
<https://doi.org/10.1038/s41545-022-00190-1>
14. Ji X., Li R., Liu G., et al. Phase separation-based electrospun Janus nanofibers loaded with *Rana chensinensis* skin peptides/silver nanoparticles for wound healing // *Materials and Design*. 2021. V. 207. P. 109864.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109864>
15. Heravi M.E.M. Effects of Hydrodynamic Diameter of Nanoparticles on Antibacterial Activity and Durability of Ag-treated Cotton Fabrics // *Fibers and Polymers*. 2020. V. 21. № 6. P. 1173–1179.
<https://doi.org/10.1007/s12221-020-9748-4>
16. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 6. С. 539–574. <https://doi.org/10.1070/RC2005v074n06ABEH000897> [Koksharov Yu.A., Khomutov G.B., Yurkov G.Yu., Gubin S.P. Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties // Russ. Chem. Rev. 2025. V. 74. № 6. P. 489–520.
<https://doi.org/10.1070/RC2005v074n06ABEH000897>]
17. 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> Bulavchenko A.I., Popovetskiy P.S., Maksimovskiy E.A. Properties of conducting films of electrophoretic concentrates of silver and gold nanoparticles in AOT surfactant // Russ. J. Phys. Chem. A. 2013. V. 87. № 10. P. 1756–1761.

[https://doi.org/10.1134/S0036024413100063\]](https://doi.org/10.1134/S0036024413100063)

18. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы // Успехи химии. 2008. Т.77. № 3. С. 242–269. <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n03ABEH003751> [Krutyakov Yu.A., Kudrinskiy A.A., Olenin A.Yu., Lisichkin G.V. Synthesis and properties of silver nanoparticles: advances and prospects // Russ. Chem. Rev. 2008. V. 77. № 3. P. 233–257.

[https://doi.org/10.1070/RC2008v077n03ABEH003751\]](https://doi.org/10.1070/RC2008v077n03ABEH003751)

19. Товстун С.А., Разумов В.Ф. Получение наночастиц в обратных микроэмulsionях // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 10. С. 996–1012. <https://doi.org/10.1070/RC2011v080n10ABEH004154> [Tovstun S.A., Razumov V.F., Preparation of nanoparticles in reverse microemulsions // Russ. Chem. Rev. 2011. V. 80. № 10. P. 953–969.

[https://doi.org/10.1070/RC2011v080n10ABEH004154\]](https://doi.org/10.1070/RC2011v080n10ABEH004154)

20. Коновалова Е.П., Рябкина Л.В., Денисова О.Н., Трушкова Е.Н. Свойства золей серебра в органических растворителях // Вестник Дагестанского государственного университета. (Серия 1. Естественные науки). 2024. Т. 39. № 1. С. 60–71.

<https://doi.org/10.21779/2542-0321-2024-39-1-60-71>

21. Poornima S., Valivittan K. Degradation of malachite green (dye) by using photo-catalytic biogenic silver nanoparticles synthesized using red algae (*Gracilaria corticata*) aqueous extract // International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences. 2017. V. 6. № 1. P. 62–70.

<https://doi.org/10.20546/ijcmas.2017.601.008>

22. Полеева Е.В., Арымбаева А.Т., Булавченко О.А., Плюснин П.Е., Демидова М.Г., Булавченко А.И. Получение серебряных электропроводящих пленок из

электрофоретических концентратов, стабилизированных сорбитана моноолеатом и бис(2-этилгексил)сульфосукцинатом натрия в н-декане // Коллоидный журнал. 2020. Т. 82. № 3. С. 346–353. <https://doi.org/10.31857/s0023291220030076> [Poleeva,

E.V., Arymbaeva, A.T., Bulavchenko, O.A. et al. Preparation of conductive silver films from electrophoretic concentrates stabilized with sorbitan monooleate and sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate in n-decane // Colloid J. 2020. V. 82. № 3. P. 295–302.

[https://doi.org/10.1134/S1061933X20030072\]](https://doi.org/10.1134/S1061933X20030072)

23. Bulavchenko A.I., Arymbaeva A.T., Demidova M.G., et al. Synthesis and Concentration of Organosols of Silver Nanoparticles Stabilized by AOT: Emulsion Versus Microemulsion // Langmuir. 2018. V. 34. № 8. P. 2815–2822.

<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b04071>

24. 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 микроэмulsionи АОТ в н-декане // Журнал Физической Химии. 2019. Т. 93. № 8. С. 1237–1242. <https://doi.org/10.1134/s0044453719080235> [Popovetskiy, P.S., Bulavchenko, A.I., Arymbaeva, A.T. et al. Synthesis and electrophoretic concentration of Ag–Cu nanoparticles of the core–shell type in an AOT microemulsion in n-decane // Russ. J. Phys. Chem. 2019. V. 93. № 8. P. 1572–1576.

[https://doi.org/10.1134/S0036024419080235\]](https://doi.org/10.1134/S0036024419080235)

25. Поповецкий П.С., Арымбаева А.Т., Бордзиловский Д.С., Майоров А.П., Максимовский Е.А., Булавченко А.И. Синтез и электрофоретическое концентрирование наночастиц серебра в обратных эмульсиях бис(2-этилгексил)сульфосукцината натрия и получение на их основе проводящих покрытий методом селективного лазерного спекания // Коллоидный журнал. 2019. Т. 81. № 4. С. 501–507. <https://doi.org/10.1134/s0023291219040116> [Popovetskiy, P.S.,

Arymbaeva, A.T., Bordzilovskiy, D.S. et al. Synthesis and electrophoretic concentration of silver nanoparticles in water-in-oil emulsions of sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate and preparation of conductive from them coatings by selective laser sintering // Colloid J. 2019. V. 81. № 4. P. 439–445.

[https://doi.org/10.1134/S1061933X19040112\]](https://doi.org/10.1134/S1061933X19040112)

26. 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 органозолей наночастиц серебра // Коллоидный журнал. 2024. Т. 86. № 2. С. 193–203.

<https://doi.org/10.31857/S0023291224020047> [Vorobyev, S.A., Flerko, M.Y., Novikova, S.A. et al. Synthesis and study of superhigh-concentrated organosols of silver nanoparticles // Colloid J. 2024. V. 86. № 2. P. 208–217.

[https://doi.org/10.1134/S1061933X23601294\]](https://doi.org/10.1134/S1061933X23601294)

27. 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>

[Bulavchenko, A.I., Demidova, M.G., Popovetskiy, P.S. et al. Separating excess surfactant from silver and gold nanoparticles in micellar concentrates by means of nonaqueous electrophoresis // Russ. J. Phys. Chem. 2017. V. 91. № 8. P. 1493–1501.

[https://doi.org/10.1134/S0036024417080076\]](https://doi.org/10.1134/S0036024417080076)

28. Подлипская Т.Ю., Шапаренко Н.О., Булавченко А.И. Формирование покрытий $\text{SiO}_2@\text{NPs}$ ($\text{NPs} = \text{Ag, Au, CdS}$) из декановых органогелей на предметных стеклах в присутствии АОТ // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2024. Т. 60. № 1. С. 47–56.

<https://doi.org/10.31857/S0044185624010051>

29. Russo A., Ahn B.Y., Adams J.J., Duoss E.B., Bernhard J.T., Lewis J.A. Pen-on-paper flexible electronics // Advanced Materials. 2011. V. 23. № 30. P. 3426–3430.

<https://doi.org/10.1002/adma.201101328>

30. 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>

31. 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>

32. 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>

33. 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>

34. 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>

35. *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>
36. *Wang Y., Huang J., Zhang Y., Zhang S., Li L., Pang X.* The Design of PAN-based janus membrane with adjustable asymmetric wettability in wastewater purification // Materials. 2024. V.17. № 2. P. 417.
<https://doi.org/10.3390/ma17020417>
37. *Huang Y.X., Wang Z., Jin J., Lin. S.* Novel janus membrane for membrane distillation with simultaneous fouling and wetting resistance // Environmental Science and Technology. 2017. V. 51. № 22. P. 13304–13310.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02848>
38. *Ghosh S.K., Böker A.* Self-assembly of nanoparticles in 2D and 3D: Recent advances and future trends // Macromolecular Chemistry and Physics. 2019. V. 220. № 17. P. 1900196.
<https://doi.org/10.1002/macp.201900196>
39. *Бабашова С.И., Бочаров В.В., Суляева В.С., Максимовский Е.А., Колодин А.Н., Булавченко А.И.* Терморегулируемая смачивающая способность токопроводящих пленок на основе электрофоретических концентратов наночастиц серебра // Коллоидный журнал. 2025. Т. 87. № 2. С. 89–100.
<https://doi.org/10.31857/S0023291225020014> [Babashova, S.I., Bocharov, V.V., Sulyaeva, V.S. et al. Temperature-regulated wettability of conductive films based on electrophoretic silver nanoparticle concentrates // Colloid J. 2025. V. 87. № 2. P. 173–183.
[https://doi.org/10.1134/S1061933X24601409\]](https://doi.org/10.1134/S1061933X24601409)

40. Surface Texture (Surface Roughness, Waviness, and Lay), New York: The American Society of Mechanical Engineers, 2003.
41. *Derjaguin B.V., Müller V.M., Toporov Y.P.* Effect of contact deformations on the adhesion of particles // *J. Colloid Interface Sci.* 1975. V. 53. № 2. P. 314–326.
[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(75\)90018-1](https://doi.org/10.1016/0021-9797(75)90018-1)
42. *Hertz H.* On the contact of elastic solids // *J. Reine Angew Math.* 1881. V. 92. P. 156–171.
43. *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.
44. ГОСТ 2789-73. Межгосударственный стандарт «Шероховатость поверхности». Параметры и характеристики. М.: ИУС 7-80, 1990.
45. *Mollahosseini A., Rahimpour A., Jahamshahi M., Peyravi M., Khavarpour M.* The effect of silver nanoparticle size on performance and antibacteriality of polysulfone ultrafiltration membrane // *Desalination.* 2012. V. 306. P. 41–50.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.08.035>
46. Ward H.C. *Rough Surfaces* (Thomas T.R. Ed.). London: Longman. 1982.
47. *Mustafa F., Razwan M., Shabbir S.* Microstructure and resistivity analysis of silver nanoparticle-based crystalline conductive films synthesized using PEG surfactant // *Processes.* 2019. V. 7. № 5. P. 245.
<https://doi.org/10.3390/pr7050245>
48. *Panneerselvam A., Malik M.A., O'Brien P., Raftery J.* The CVD of silver sulfide and silver thin films from a homoleptic crystalline single-source precursor // *Journal of Materials Chemistry.* 2008. V. 18. № 27. P. 3264–3269.
<https://doi.org/10.1039/b802616e>

49. Babalola B.J., Ayodele O.O., Olubambi P.A. Sintering of nanocrystalline materials: Sintering parameters // *Heliyon*. 2023. V. 9. № 3. P. e14070.
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e14070>
50. Wang J.H., Dai W.L., Deng J.F., Wei X.M., Cao Y.M., Zhai R.S. Interaction of oxygen with silver surface at high temperature // *Applied Surface Science*. 1998. V. 126. № 1–2. P. 148–152.
[https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(97\)00595-3](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(97)00595-3)
51. Boinovich 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>
52. 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>
53. Chen S.W., Bai C.Y., Jain C.C., Zhan C.J., Koo C.H. Durability of indium tin oxide-silver-indium tin oxide films against moisture investigated through the wettability of the top oxide layer // *Materials Transactions*. 2007. V. 48. № 8. P. 2230–2234.
<https://doi.org/10.2320/matertrans.MER2007038>
54. Xiao N., Zhang G. Study on hydrophilic properties of transparent conductive nano silver films in ionic liquids // *International Journal of Microstructure and Materials Properties*. 2021. V. 15. № 5–6. P. 383–394.

<https://doi.org/10.1504/ijmmp.2021.121639>

55. *Marmur A.* From Hygrophilic to Superhydrophobic: Theoretical Conditions for Making High-Contact-Angle Surfaces from Low-Contact-Angle Materials // *Langmuir*. 2008. V. 24. № 14. P. 7573–7579.

<https://doi.org/10.1021/la800304r>

56. *Haviar S., Prifling B., Kozák T., Shaji K., Košutová T., Kos Š., Schmidt V., Čapek J.* Analysis and 3D modelling of percolated conductive networks in nanoparticle-based thin films // *Applied Surface Science Advances*. 2025. V. 25. P. 100689.

<https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2024.100689>

57. *Fu Q., Li W., Kruis F.E.* Highly conductive copper films prepared by multilayer sintering of nanoparticles synthesized via arc discharge // *Nanotechnology*. 2023. V. 34. № 22. P. 225601.

<https://doi.org/10.1088/1361-6528/acbd1f>

ПОДПИСИ К РИСУНКАМ

Рис. 1. Функция распределения наночастиц серебра по гидродинамическому диаметру в электрофоретическом концентрате.

Рис. 2. Данные ACM: 3D скан (пунктиром отмечен участок записи профиля), профиль и функция распределения по высоте для лицевых сторон серебряных мембран, полученных при 250 (а), 300 (б), 350 (в), 400 (г), 450 (д) и 500°C (е).

Рис. 3. Данные ACM: 3D скан (пунктиром отмечен участок записи профиля), профиль и функция распределения по высоте для обратных сторон серебряных мембран, полученных при 250 (а), 300 (б), 350 (в), 400 (г), 450 (д) и 500°C (е).

Рис. 4. Карта распределения пор на поверхности серебряных мембран для лицевых сторон (при 250 (а), 300 (б), 350 (в), 400 (г), 450 (д) и 500°C (е)) и обратных сторон (при 250 (ж), 300 (з), 350 (и), 400 (к), 450 (л) и 500°C (м)).

Рис. 5. Исследование пористой структуры мембраны (лицевая сторона, 250°C) на глубине 250 нм: 2D скан обработанного участка, профиль его глубины, а также карта распределения пор на поверхности (а). Силовые кривые подвода (1) и отвода (2) измерительного ACM зонда к поверхности лицевой стороны мембраны, полученной при 250°C. Во вставках приведены значения модуля Юнга и работы адгезии образца (W_a и E , соответственно) (б).

Рис. 6. Измерение толщины (h_z) мембраны, полученной при 250°C.

Рис. 7. Значение пористости мембран в зависимости от температуры получения.

Рис. 8. Смачиваемость лицевой и обратной сторон серебряных мембран (белые и серые столбцы, соответственно), полученных при 250 и 500°C.

Рис. 9. Исследование процесса впитывания капли водного раствора красителя «Метиленовый синий» (1.1 мкл, pH = 7) на серебряной мемbrane (250°C, ориентирована лицевой стороной вверх): схема эксперимента (а), микрофотографии поверхности образца

до и после впитывания капли (б). Во вставках приведены снимки фильтровальной бумаги, подложенной под мембрану до и после эксперимента.

Рис. 10. Данные оптической микроскопии: снимки поверхности лицевой стороны мембранны, полученной при 250°C. Снимки сделаны при увеличении 4x и 10x.

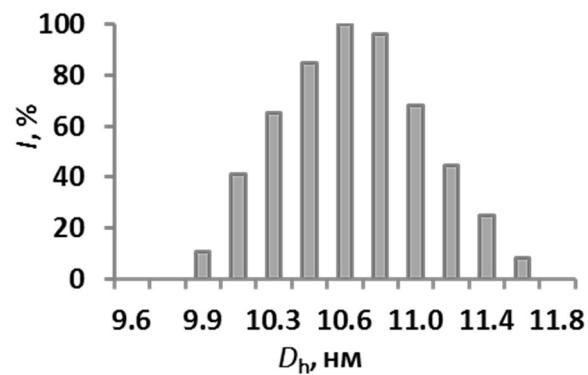


Рисунок. 1. А.Н. Колодин.

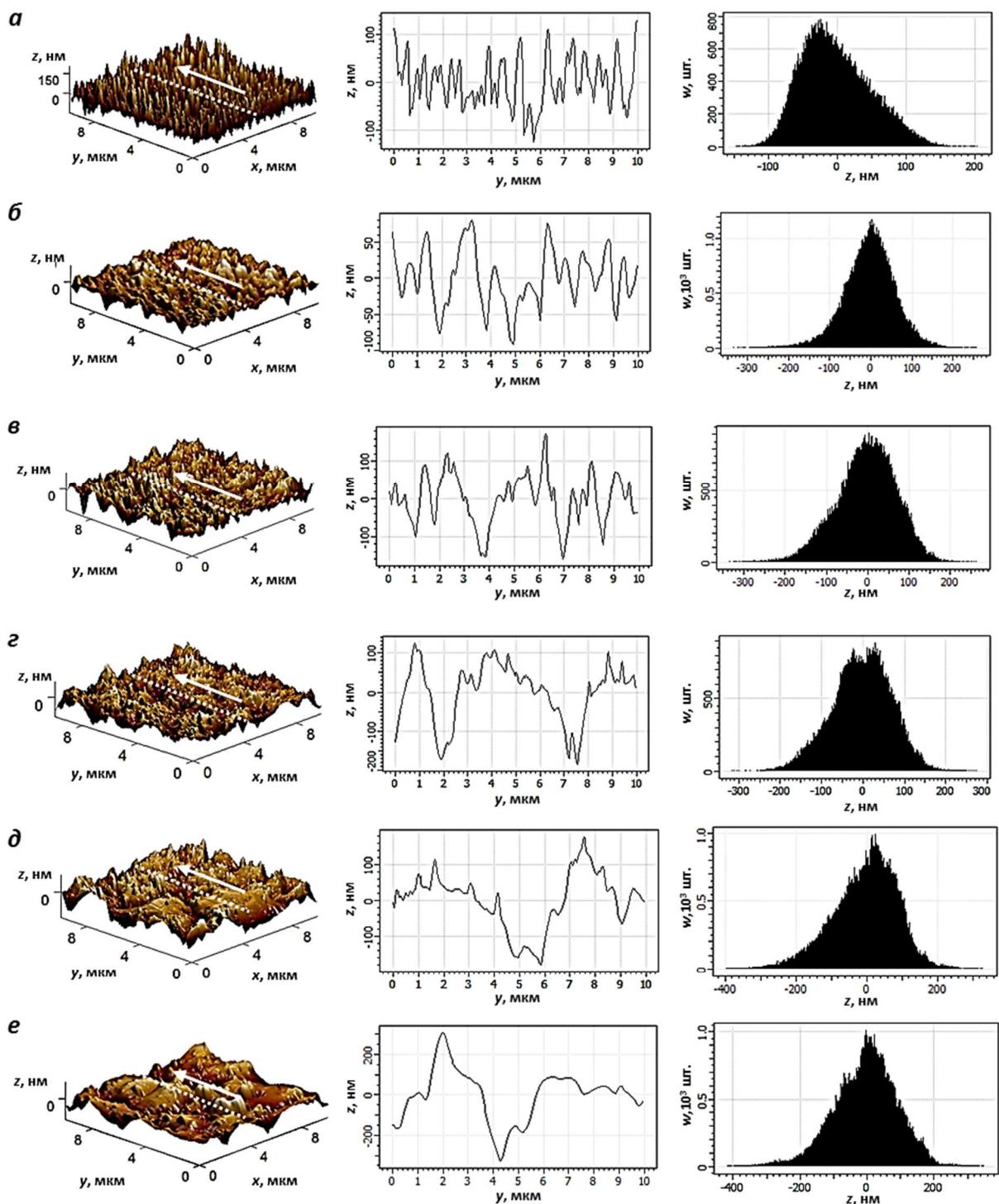


Рисунок. 2. А.Н. Колодин.

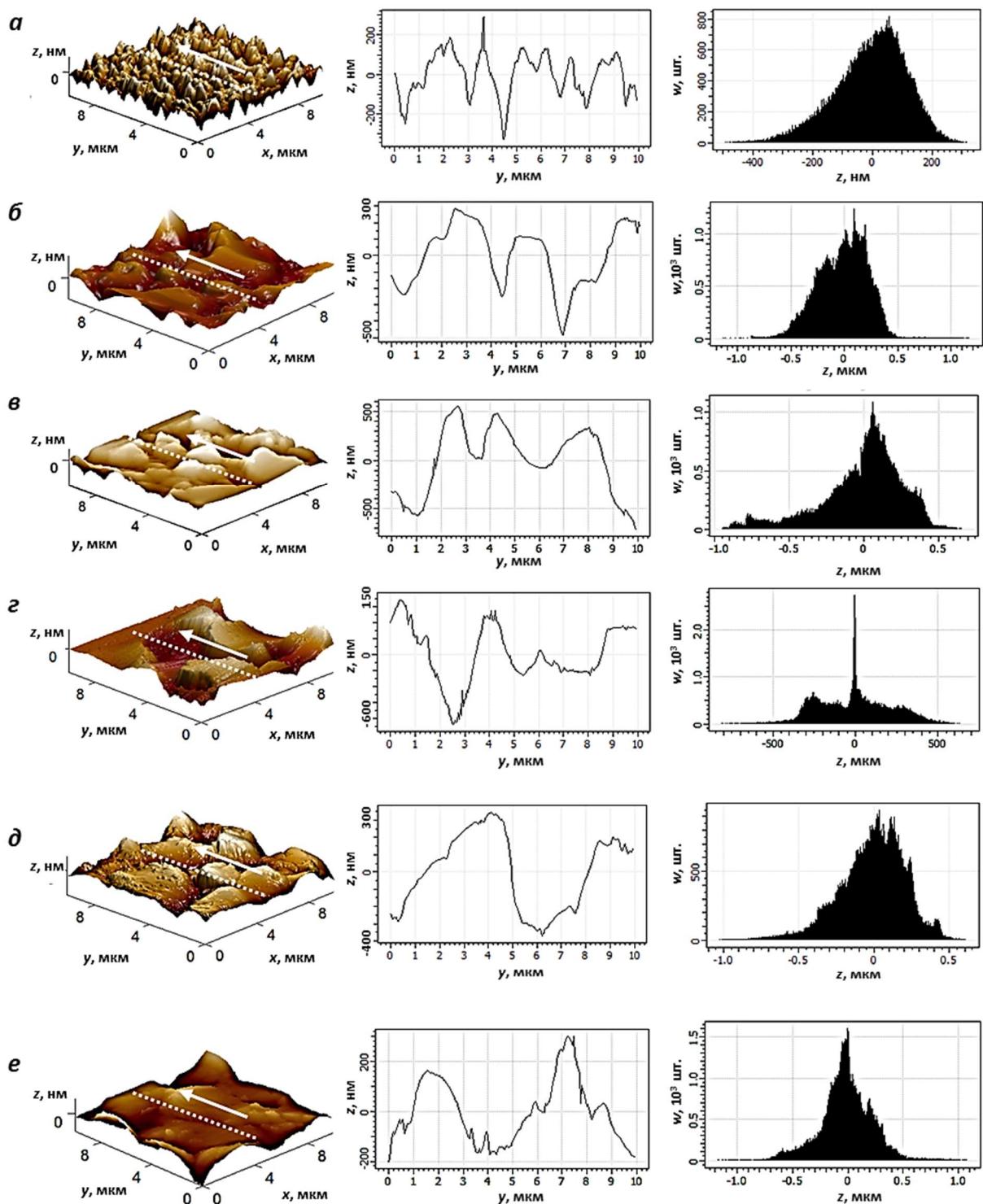


Рисунок. 3. А.Н. Колодин.

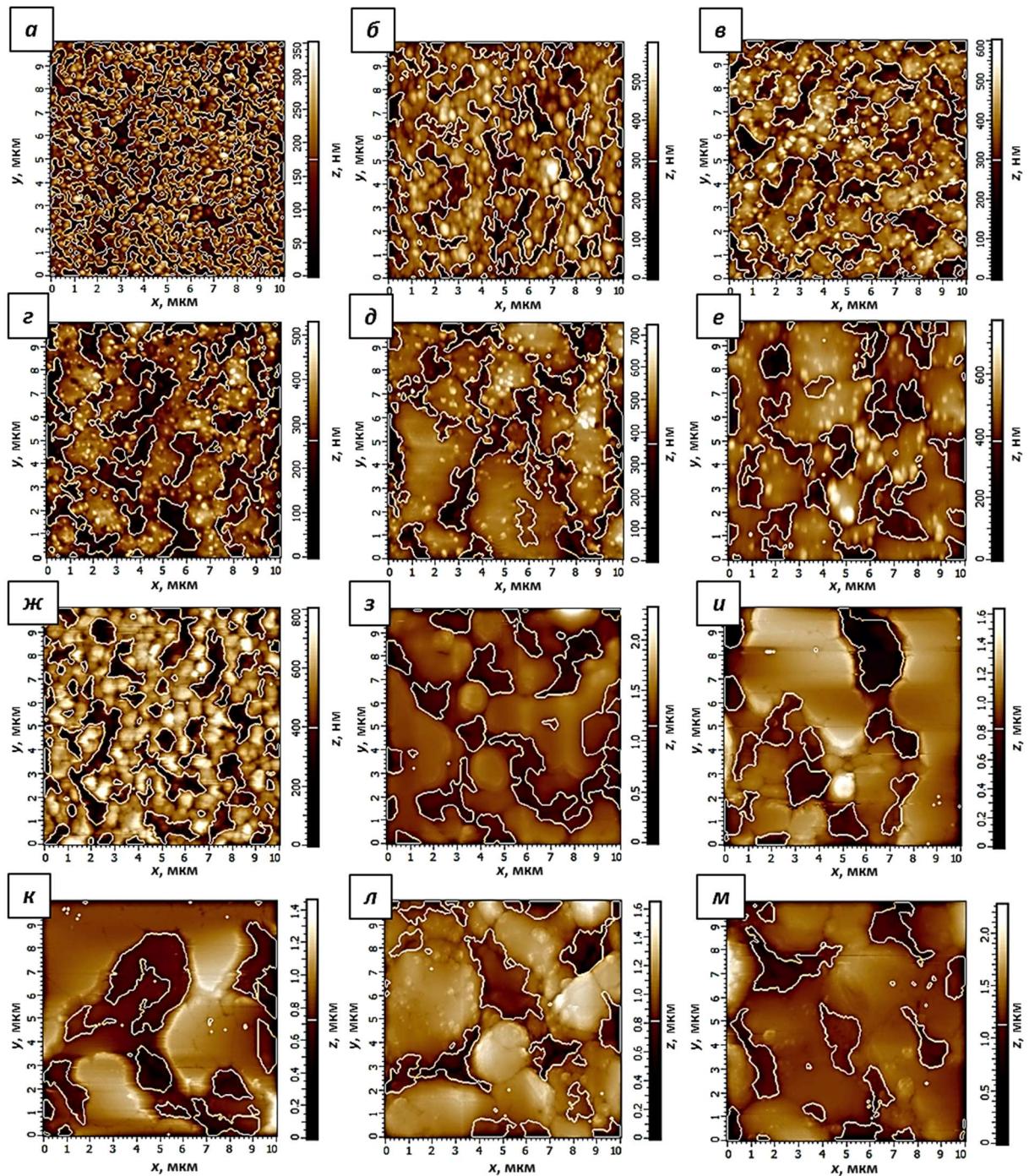


Рисунок. 4. А.Н. Колодин.

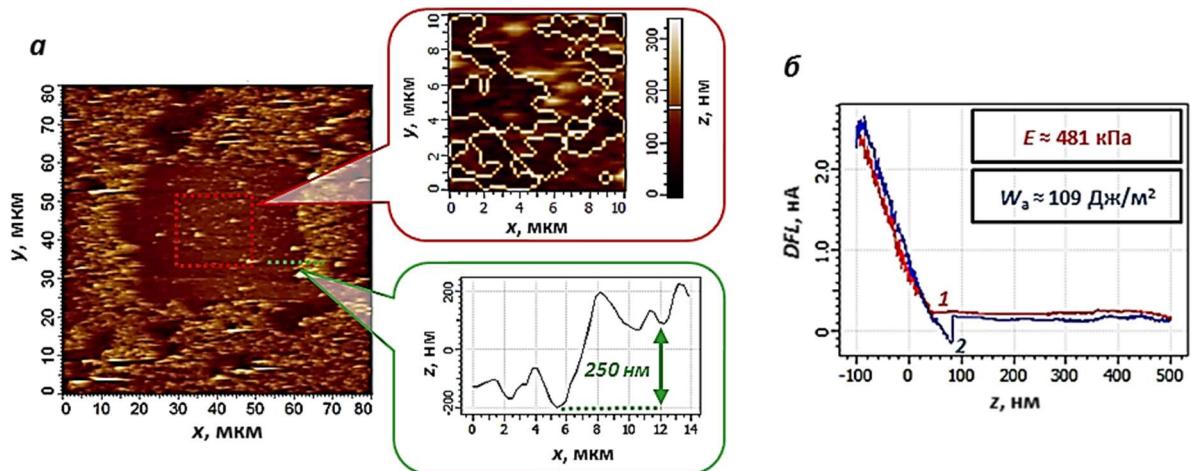


Рисунок. 5. А.Н. Колодин.

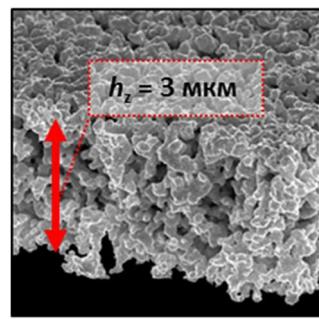


Рисунок. 6. А.Н. Колодин.

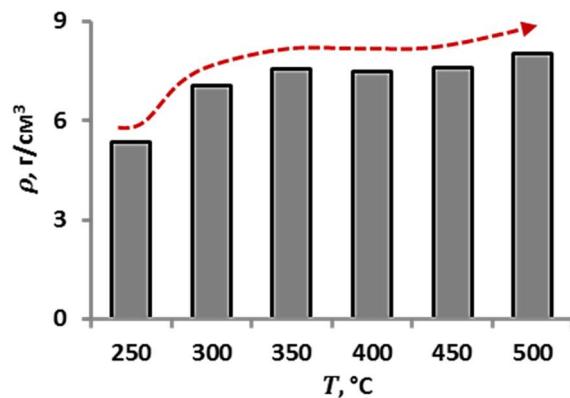


Рисунок. 7. А.Н. Колодин.

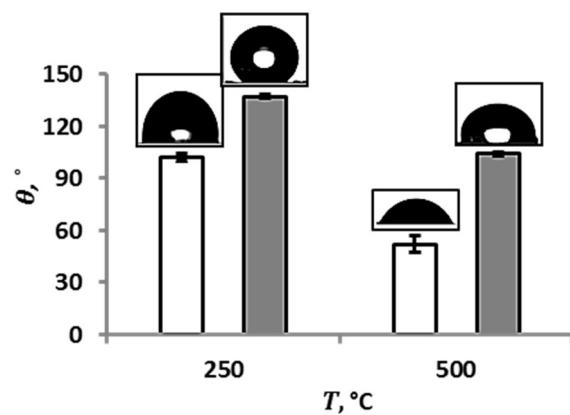


Рисунок. 8. А.Н. Колодин.

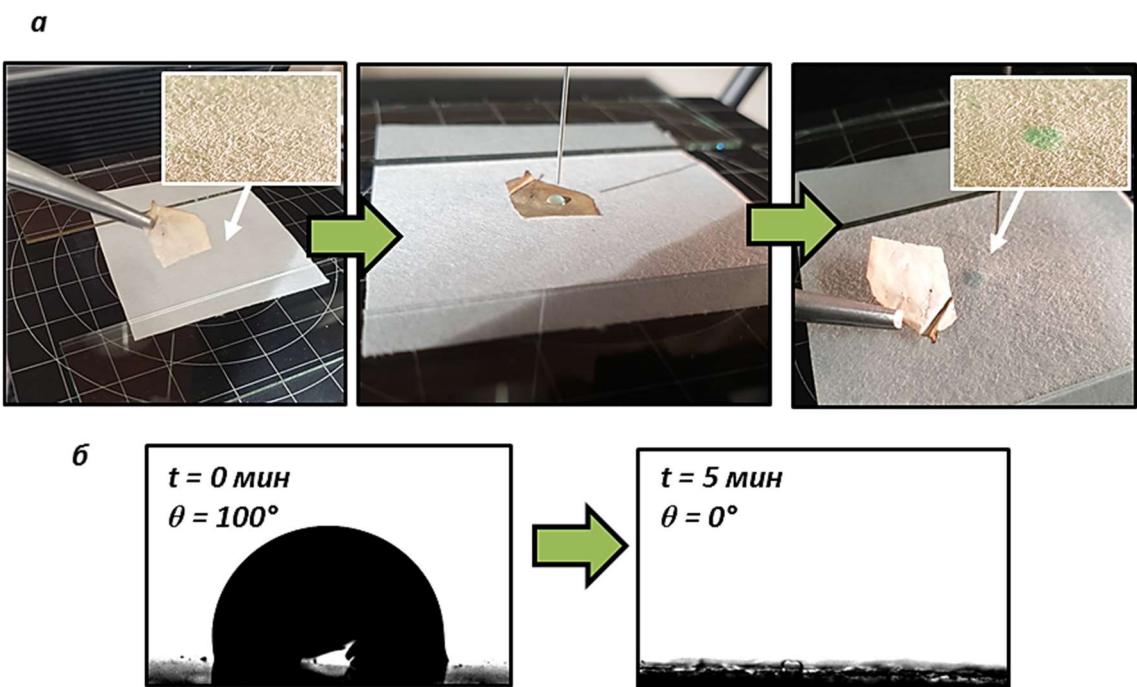


Рисунок. 9. А.Н. Колодин.

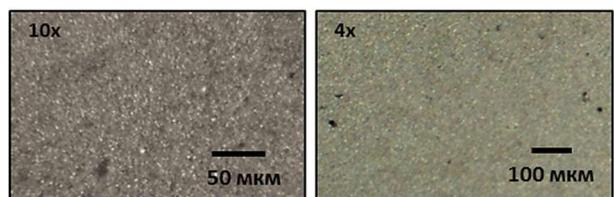


Рисунок. 10. А.Н. Колодин.