

УДК 543.545.2+546.57+541.182.3

## ПОЛУЧЕНИЕ СЕРЕБРЯНЫХ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ПЛЕНОК ИЗ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКИХ КОНЦЕНТРАТОВ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ СОРБИТАНА МОНООЛЕАТОМ И БИС(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)СУЛЬФОСУКЦИНАТОМ НАТРИЯ В *n*-ДЕКАНЕ

© 2020 г. Е. В. Полеева<sup>1,2,\*</sup>, А. Т. Арымбаева<sup>2</sup>, О. А. Булавченко<sup>1,3</sup>,  
П. Е. Плюснин<sup>1,2</sup>, М. Г. Демидова<sup>2</sup>, А. И. Булавченко<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,  
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>2</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
проспект Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>3</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия  
\*e-mail: e.poleeva@g.nsu.ru

Поступила в редакцию 25.09.2019 г.

После доработки 15.10.2019 г.

Принята к публикации 21.10.2019 г.

Предложен высокопроизводительный синтез наночастиц серебра размером  $11.2 \pm 0.3$  нм в обратных эмульсиях, стабилизированных сорбитана моноолеатом (Span 80). Показано, что в процессе синтеза исходные реагенты переходят из эмульсионных капель в мицеллы Span 80. В результате образование наночастиц происходит за счет межмицеллярного обмена по механизму мицеллярного (микроэмульсионного) синтеза. Добавлением к полученному органозолю анионного ПАВ бис(2-этилгексил)сульфосукцината натрия (АОТ) на поверхности наночастиц сформирован отрицательный заряд ( $\zeta$ -потенциал равен  $-50.0$  мВ). Это позволило методом неводного электрофореза получить жидкий концентрат и последующей сушкой сухой композит Ag/Span 80/АОТ, содержащие 30 и 70% серебра соответственно. Термолит композита с формированием проводящих серебряных пленок ( $0.43$  Ом/□) изучен методами рентгенофазового и термического анализа.

DOI: 10.31857/S0023291220030076

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наночастицы металлов находят широкое применение в различных областях науки и производства. Наличие заряда на поверхности металлических наночастиц открывает большие перспективы в использовании таких систем. Например, применение метода электрофоретического концентрирования позволяет быстро получать стабильные высококонцентрированные органозолы наночастиц, которые представляют интерес в качестве проводящих чернил для принтерной печати микросхем [1]. Наряду с этим уже известны примеры использования заряженных наночастиц в качестве электронных чернил. Такие системы могут применяться для создания электронной бумаги и электронных книг [2, 3]. Также встречаются работы, в которых авторы исследуют возможность биологического и медицинского использования заряженных наночастиц для доставки лекарств и генов в клетки [4], диагностики и фототермической терапии рака [5].

Логическим этапом развития мицеллярного (микроэмульсионного) синтеза является перенос реакционных систем в обратные эмульсии. Это связано с чрезвычайно низкой производительностью мицеллярного варианта, обусловленной незначительной солюбилизационной емкостью мицеллярных растворов по отношению к инъекционно вводимым реагентам. В наших первых работах по эмульсионному синтезу наночастиц серебра [6, 7] и золота [8] в качестве эмульгатора использовался широко известный бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия (Аэрозоль ОТ, АОТ), который является весьма слабым стабилизатором эмульсий обратного типа (вода/масло). Поэтому синтез проводился в режиме динамической эмульсии, при этом важнейшую роль играла последовательность введения реагентов. Сначала в дисперсионную среду вводили при интенсивном перемешивании водный раствор соли металла. Через некоторое время (обычно несколько минут), необходимое для полного перехода ионов металла из эмульсионных капель в обратные мицеллы по

механизму катионного обмена [6] или простого физического распределения [9], в эмульсию вводили восстановитель. Таким образом, мы фактически из эмульсионного варианта синтеза переходили к микроэмульсионному. В случае изменения последовательности введения реагентов восстановление металла происходило непосредственно в микронных эмульсионных каплях с выделением черного осадка, тогда как в первом случае образовывался стабильный органоноль наночастиц.

Цель данной работы заключалась в попытке использования классического низкомолекулярного эмульгатора – сорбитана моноолеата (Span 80, гидрофильно-липофильный баланс 4.6) для стабилизации эмульсии, а также адаптация эмульсионного синтеза к последующей процедуре выделения концентрата наночастиц методом неводного электрофореза и формирования из него термолизом проводящих пленок на стеклянных подложках.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Материалы*

В качестве среды для синтеза наночастиц серебра использовали 0.25 М раствор Span 80 (Sigma-Aldrich) в *n*-декане (99%, ОАО РЕАКТИВ). Непосредственно перед эмульсионным синтезом готовили исходный 0.3 М раствор нитрата серебра (99%, ООО СИБПРОЕКТ-Драг-Мет) в дистиллированной воде. Восстановителем служил моногидрат гидразина (99%, ЗАО Вектон) с концентрацией 10 М. При подготовке органоноля к электрофоретическому концентрированию использовали со-ПАВ (АОТ, 97%, Sigma-Aldrich) и уксусную кислоту (“х. ч.”, Реахим). Концентрация АОТ в *n*-декане составляла 0.25 М. Также в работе использовался *n*-гексан (99%, ООО Компонент-реактив).

### *Эмульсионный синтез наночастиц серебра*

В стакан емкостью 100 мл к 40 мл раствора Span 80 в *n*-декане по каплям при перемешивании на магнитной мешалке (500 об./мин) добавляли 8 мл раствора  $\text{AgNO}_3$  с концентрацией 0.3 М. Полученную эмульсию перемешивали в течение 20 мин, а затем приливали по каплям такой же объем раствора гидразина с концентрацией 10 М. Далее восстановление вели при перемешивании в течение 1 ч. На следующий день обратную эмульсию разрушали добавлением 12 мл концентрированной уксусной кислоты. Для полного разделения фаз полученную систему центрифугировали 10 мин со скоростью 1500 об./мин; органическую фазу отделяли от водной и перемешивали на магнитной мешалке (500 об./мин) в открытом стакане в течение

2 ч для удаления остатков воды. Разбавленную аликвоту органоноля анализировали спектрофотометрически; содержание серебра в нем составило 30% от исходного. Остальное серебро выделялось в виде компактного черного осадка на стадии центрифугирования.

### *Электрофоретическое концентрирование и получение пленок*

Предварительные измерения показали, что полученные наночастицы серебра в мицеллярном растворе Span 80 не проявляют электрофоретической активности. Для формирования поверхностного заряда на наночастицах, полученных в ходе эмульсионного синтеза в Span 80, и увеличения проводимости системы, обезвоженный органоноль разбавляли 0.25 М раствором анионного АОТ – известного заряжающего агента [10] в равном объемном соотношении и вводили 2 об. % воды. Полученную микроэмульсию заливали в электрофоретическую ячейку ( $4 \times 4 \times 4 \text{ см}^3$ ) конденсаторного типа с горизонтально ориентированными плоскопараллельными медными электродами площадью  $16 \text{ см}^2$  и межэлектродным зазором 1 см. Электрофорез проводили в течение 30–60 мин при постоянном напряжении 300–600 В с целью дополнительного концентрирования и отделения наночастиц от побочных продуктов реакции. В процессе электрофореза жидкий концентрат наночастиц оседал на аноде с образованием четкой границы рафинат/концентрат. По окончании электрофореза концентрат отбирали микродозатором.

Электронные спектры поглощения наночастиц (спектры плазмонного резонансного поглощения) регистрировали в диапазоне 300–1000 нм при помощи спектрофотометра UV-1700 (Shimadzu, Япония) в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 1 см. Содержание металла определяли по оптической плотности органоноля в области 405–420 нм. Для расчетов использовали молярный коэффициент поглощения (экстинкции) равный  $1.5 \times 10^4 \text{ л}/(\text{моль см})$ . Концентрацию серебра определяли в трех системах: обезвоженном органоноле после синтеза, электрофоретическом концентрате и рафинате. Для уменьшения оптической плотности высококонцентрированных органонолей их разбавляли 0.25 М раствором АОТ в *n*-декане.

Электропроводящие пленки получали следующим образом: на предметное стекло ( $2.54 \times 7.62 \text{ см}^2$ , ПАО Стеклоприбор) методом Doctor Blade наносили 20 мкл электрофоретического концентрата наночастиц серебра. Высохшая пленка имела насыщенный темно-коричневый цвет. После высыхания пластинку выдерживали 2 ч при температуре  $250^\circ\text{C}$  в программируемой лабораторной печи L 03/12 (LAC, Чехия). Электропроводность

полученных пленок определяли четырехзондовым методом [11] с помощью мультиметра 2110 5 1/2 DM (Tektronix, США). Измерения углов смачивания электропроводящих пленок проводили методом лежащей капли, используя гониометр OCA 15 PRO (DataPhysics Instruments, Германия), оснащенный измерительной видеосистемой с USB-камерой, а также светосильным измерительным объективом с настраиваемым углом наблюдения. Все измерения выполнены при нормальных условиях в термостатированном боксе ( $T = 298 \pm 2$  К и  $p = 1$  бар). Диаметр иглы составлял 0.51 мм. В качестве тестовой жидкости использовали дистиллированную воду. Объем капля составлял  $\approx 2.0$  мкл. Угол смачивания рассчитывали по алгоритму Ellipse-Fitting как среднее значение из 10 измерений.

#### *Методы определения характеристик наночастиц и композитов*

Эффективный гидродинамический диаметр частиц определяли методом динамического рассеяния света (фотон-корреляционной спектроскопии, **ФКС**) на спектрометре NanoBrook Omni (Brookhaven, США). Для уменьшения вклада мицелл обезвоженный органоноль наночастиц и электрофоретический концентрат разбавляли *n*-деканом в 200 и 10000 раз соответственно. Перед измерением размеров частиц образцы очищали 8-кратным циклическим фильтрованием через мембранный PTFE-фильтр с диаметром пор 0.2 мкм (Sartorius, Германия) непосредственно в стеклянную измерительную кювету. Мощность твердотельного лазера с длиной волны 640 нм составляла 35 мВт, рассеянные частицами фотоны детектировались под углом  $90^\circ$  к источнику излучения. Время накопления фотонов для одного измерения составляло 10 с. Автокорреляционная функция обрабатывалась с использованием мономодального анализа по методу кумулянтов и полимодального анализа при помощи алгоритма NNLS (Non-Negatively Constrained Least Squares). Гидродинамический диаметр  $d_z$  частиц определялся как среднее из 25–50 значений, рассчитанных для сферических частиц с использованием формулы Стокса–Эйнштейна

$$d_z = \frac{k_B T}{2\pi\eta D},$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура,  $D$  – коэффициент диффузии,  $\eta$  – вязкость растворителя.

Диаметр ядра наночастиц (диаметр наночастиц серебра без адсорбционного слоя) определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (**ПЭМ**) с помощью микроскопа JEM-2010 (JEOL, Япония) с максимальным разрешением 0.2 нм на точку. Электрофоретический концен-

трат разбавляли в 500 раз *n*-гексаном, затем каплю дисперсии наносили на углеродную или безуглеродную подложку и высушивали при комнатной температуре. Функцию распределения наночастиц по размеру строили по данным 100–200 измерений при различных увеличениях. Для сопоставления данных ПЭМ и ФКС использовали *n*-усредненный (усредненный по числу) диаметр.

Электрофоретическую подвижность наночастиц серебра в смешанных мицеллах Span 80/AOT определяли методом подвижной границы. В отличие от работы [12] расстояние от границы фаз до электрода фиксировалось с помощью цифровой высокоскоростной видеокамеры оптической установки OCA 15 PRO (DataPhysics, Германия). Для этого использовали электрофоретическую ячейку конденсаторного типа ( $1.7 \times 1.7 \times 3$  см<sup>3</sup>) с плоскопараллельными горизонтальными медными электродами площадью 3 см<sup>2</sup> и межэлектродным зазором 1 см. Исследовали зависимость пути, пройденного подвижной границей, от времени и напряжения, подаваемого на электроды, откуда определяли скорость движения подвижной границы и электрофоретическую подвижность ( $\mu_e$ ). Расчет электрокинетического ( $\zeta$ -потенциала) проводили в соответствии с теорией Онзагера:

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

где  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость,  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная,  $\eta$  – вязкость растворителя.

Сухой композит получали высушиванием жидкого электрофоретического концентрата наночастиц серебра в атмосфере воздуха в течение 2–3 суток. Содержание серебра и натрия в композите определяли методами атомно-абсорбционной спектроскопии (**ААС**) и пламенной фотометрии соответственно, используя спектрофотометр Z-8000 (Hitachi, Япония). Навески композита ( $m = 3$ –4 мг) помещали в стаканы вместимостью 20 мл; органическую матрицу разлагали при нагревании в смеси концентрированных  $H_2SO_4$  и  $HNO_3$  (2 : 1). Элементный микроанализ образцов композита (навеска  $m = 2$  мг) выполняли на анализаторе vario Micro cube (Elementar Analysensysteme, Германия).

Синхронный термический анализ (термогравиметрия (**ТГ**) + дифференциальная термогравиметрия (**ДТГ**) + дифференциальная сканирующая калориметрия (**ДСК**)) композита Ag/Span 80/AOT проводили на приборе STA 449F1 Jupiter (NETZSCH, Германия), совмещенном с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 D Aeolus (NETZSCH, Германия) для определения состава летучих компонентов в процессе термического разложения композита. Эксперименты проводи-

ли в атмосфере синтетического воздуха (80 об. % Ar, 20 об. % O<sub>2</sub>). Использовали закрытые тигли из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, скорость нагрева составляла 10 град/мин, температурный интервал – 30–600°C. Скорость потоков аргона и кислорода составляла 40 и 10 мл/мин соответственно.

Высокотемпературные дифракционные эксперименты проводили в режиме *in situ* на прецизионном рентгеновском дифрактометре, смонтированном на канале вывода накопителя электронов ВЭПП-3 [13, 14]. Непосредственно дифрактометр включал в себя монохроматор, систему коллимации и позиционно-чувствительный детектор. Кристалл-монохроматор Ge (111) однократного отражения позволял отклонять монохроматический пучок в вертикальной плоскости вверх на примерно 30°, обеспечивая степень монохроматизации излучения  $\Delta\lambda/\lambda \approx (2-3) \times 10^{-4}$ . Рабочая длина волны излучения составляла  $\lambda = 1.64 \text{ \AA}$ . Высокотемпературную камеру-реактор НТК-1200 (Anton Paar, Австрия) располагали на дифрактометре таким образом, чтобы монохроматический пучок синхротронного излучения падал на поверхность образца под углом, близким к 15°. Рентгенограммы образцов были зарегистрированы в диапазоне углов  $2\theta = 33.2^\circ - 59.1^\circ$ , время накопления составляло 0.5 мин; скорость подъема температуры – 6 град/мин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Эмульсионный синтез*

Маршрут реакции восстановления ионов серебра гидразином в обратной эмульсии достаточно сложен и не до конца изучен. В работе [8] авторами высказана гипотеза о протекании восстановления опосредованно через обмен между мицеллами, а не эмульсионными микрокаплями. Для изучения возможности протекания реакции через межмицеллярный обмен в случае эмульсий, стабилизированных Span 80, использовали модельную систему, представляющую собой две изолированные капли с реагентами в мицеллярном растворе Span 80 в *n*-декане. Для этого в противоположные углы кварцевой ячейки размером  $4 \times 4 \times 4 \text{ см}^3$  поместили две небольшие пластиковые емкости, в одну из которых налили 200 мкл исходного 0.3 М раствора нитрата серебра, а в другую 200 мкл 10 М раствора гидразина. Данная система имитировала две эмульсионные микрокапли, разделенные прослойкой органической фазы толщиной около 5.5 см. Далее аккуратно заполнили ячейку 30 мл раствора Span 80 и медленно перемешивали на магнитной мешалке (300 об./мин) в течение 2–3 ч. Таким образом, полностью исключалась возможность формирования коагуляционного контакта между каплями и их коалесценция. Для нивелирования фонового

влияния Span 80 в качестве восстановителя был проведен аналогичный опыт, но в отсутствие гидразина.

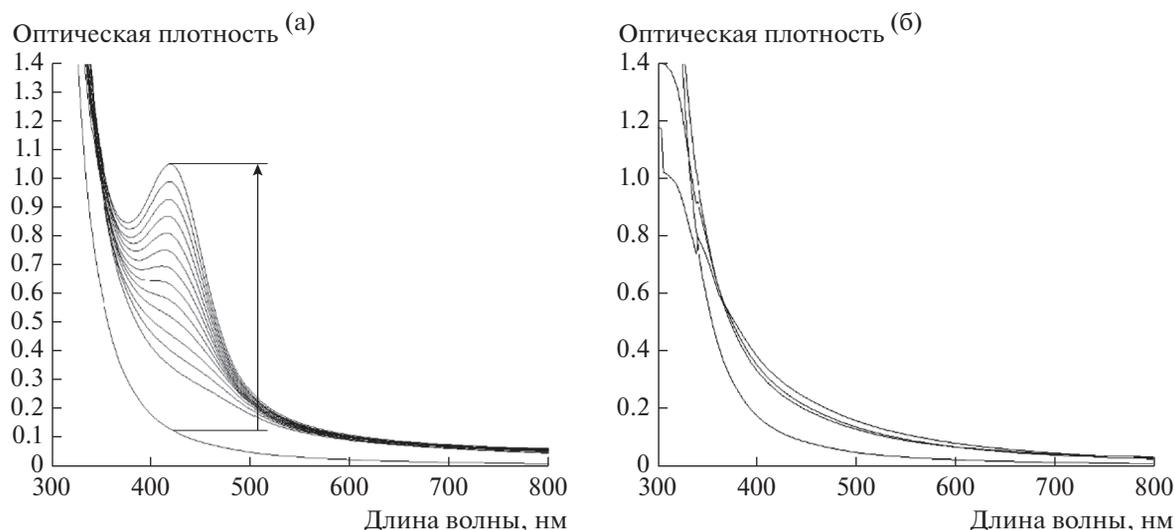
В процессе перемешивания органическая фаза постепенно приобретала желтую окраску, что обусловлено восстановлением ионов серебра с формированием частиц нанометрового размера. Это было подтверждено наличием пика в спектре плазмонного поглощения наночастицами серебра в области 420 нм (рис. 1а). В отсутствие гидразина Span 80 также восстанавливает ионы серебра, но значительно медленнее (рис. 1б). Таким образом, модельные эксперименты показывают, что в эмульсионной системе на основе Span 80 обмен реагентами и восстановление ионов серебра может происходить опосредованно, через межмицеллярный обмен, что и приводит к формированию частиц нанометрового размера.

### *Исследование концентратов наночастиц*

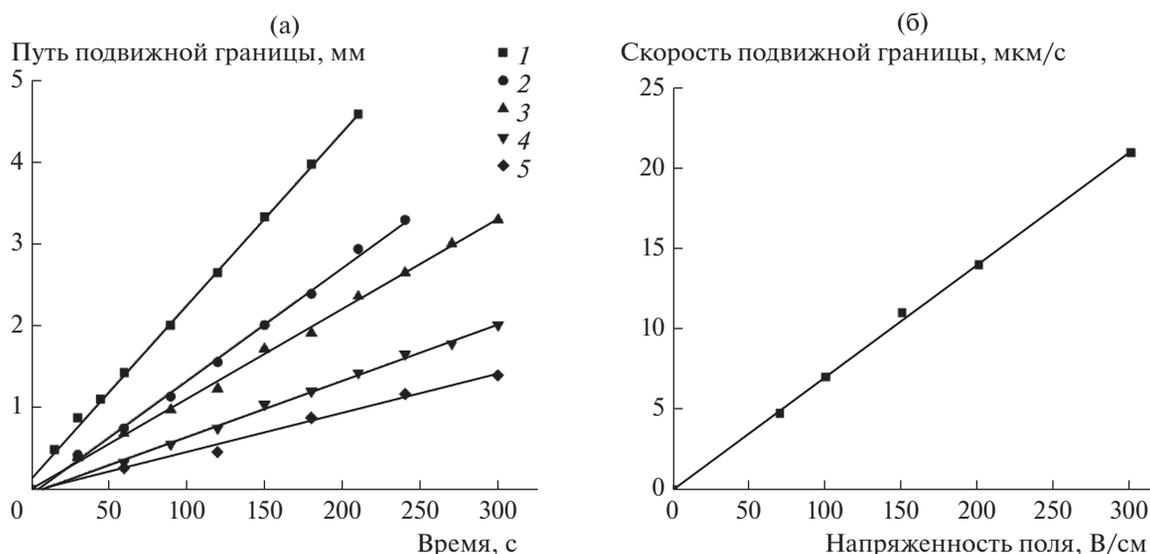
Поверхностный заряд наночастиц серебра, сформированный посредством добавления к органоазолу АОТ и воды, исследовали методом подвижной границы. В полученной системе измерили путь, пройденный границей концентрат/рафинат в зависимости от времени при различной напряженности электрического поля. Из рис. 2а следует его линейная зависимость от времени при различных величинах приложенного напряжения, что соответствует критериям линейного “истинного” электрофореза [15]. Угол наклона аппроксимирующей прямой (рис. 2б) дает значение электрофоретической подвижности наночастиц серебра  $-0.0702 \text{ (мкм/с)/(В/см)}$ . Электрокинетический потенциал, рассчитанный по формуле Онзагера, составил  $-50.0 \text{ мВ}$ .

Наличие поверхностного заряда на наночастицах позволило провести электрофоретическое концентрирование и получить жидкий электрофоретический концентрат. Степень извлечения серебра составила 99.5%, коэффициент концентрирования – 230, концентрация серебра в концентрате – 2.2 М, а объем концентрата – 0.9 мл (при выделении из 100 мл исчерпываемой фазы). Содержание ПАВ в концентрате не изменилось.

Полученный концентрат был разбавлен и *n*-деканом, и *n*-гексаном, а размеры наночастиц измерены методами ФКС и ПЭМ соответственно (рис. 3). Значения среднего диаметра частиц, определенные разными методами, представлены в табл. 1. Следует отметить, что размеры частиц, полученные методом ФКС, превышают размеры, определенные с помощью ПЭМ. Это обусловлено тем, что при использовании ФКС размер частиц определяется как их гидродинамический диаметр, т.е. как сумма размеров ядра частицы и монослоя молекул ПАВ на его поверхности.



**Рис. 1.** Динамика спектров плазмонного поглощения в процессе синтеза наночастиц серебра в модельной ячейке для изучения межмицеллярного обмена. Спектры записывали каждые 10 мин в течение 2-х часов, стрелка показывает увеличение оптической плотности раствора при 420 нм (а); в фоновом опыте (б) спектры записывали спустя 1, 2, 3 ч от начала синтеза. В качестве исходного для каждой системы записан спектр 0.25 М раствора Span 80 в *n*-декане.



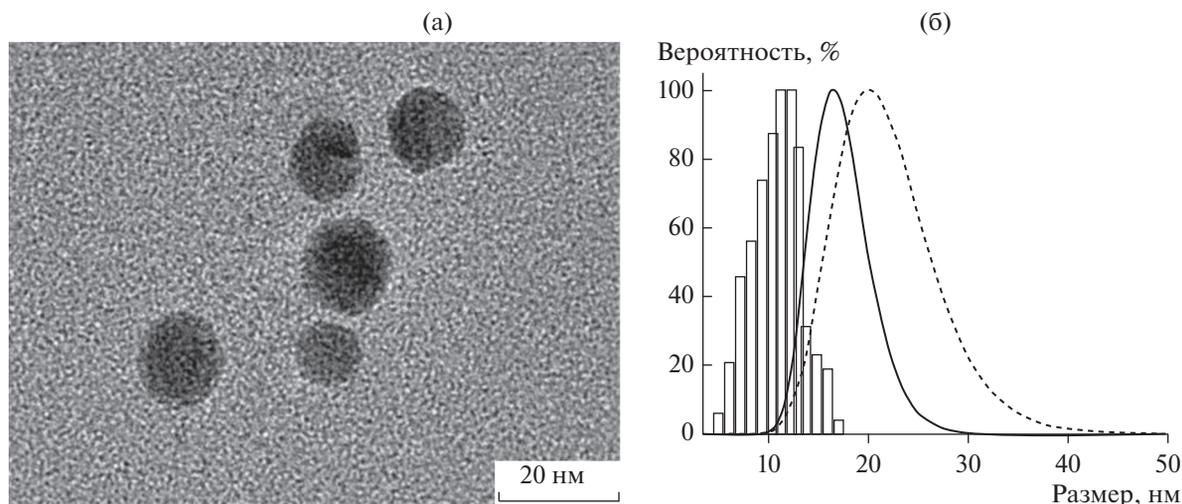
**Рис. 2.** Зависимость пути, пройденного подвижной границей, от времени при различной напряженности поля: 1 – 300, 2 – 200, 3 – 150, 4 – 100, 5 – 70 В/см (а) и зависимость скорости движения подвижной границы от напряженности поля (б).

#### *Получение и исследование твердофазных композитов и проводящих пленок*

Полученный концентрат был нанесен на стеклянную пластинку. После сушки, прокаливания при 250°C и промывания дистиллированной водой получены гидрофильные пленки (краевой угол воды составил 30°) с электропроводностью 0.43 Ом/□.

Для изучения механизма возникновения проводимости в пленке после термической обработ-

ки приготовили сухой композит высушиванием электрофоретического концентрата. Содержание серебра, определенное методом ААС, составило  $70 \pm 4$  мас. %. Полученное значение сравнили с данными теоретической оценки, проведенной из предположения, что в жидком концентрате содержится 10% ПАВ, а потеря массы во время сушки составляет 58%. Оцененное таким способом содержание серебра в сухом композите составляет 76%. Содержание АОТ в композите контроли-



**Рис. 3.** (а) ПЭМ-изображение наночастиц серебра; (б) дифференциальные функции распределения наночастиц по размеру по данным ПЭМ (гистограмма) и ФКС (сплошная линия – среднечисловой диаметр, пунктирная – усредненный по интенсивности). Все функции нормированы на 100%.

ровали по концентрации натрия, определенной методом пламенной фотометрии; она составила  $16.1 \pm 1.5$  мас. %. С использованием найденной концентрации серебра и при условии сохранения соотношения 1 : 1 молярных концентраций АОТ и Span 80 в сухом композите рассчитали процентное содержание углерода и водорода и сравнили с данными элементного микроанализа. Получено хорошее совпадение расчетных и определенных (в скобках) концентраций углерода и водорода: 18.2 (18.2) и 2.8 (2.9) мас. % соответственно. Согласно данным микроанализа содержание азота в композите составило 0.7 мас. %, что, вероятно, связано с наличием остаточного гидразина или его производных после высушивания концентрата.

Далее сухой концентрат был проанализирован методами синхронного термического анализа (рис. 4) и дифракции *in situ* (рис. 5). Первая стадия термического разложения композита Ag/Span

80/АОТ в окислительной атмосфере в температурном интервале 80–180°C представляет собой частичное разложение полярной части молекул АОТ, о чем свидетельствуют токи ионов с  $m/z = 48$  и 64, соответствующие выделению  $SO_2$ . Выделение незначительных количеств азота ( $m/z = 14$  и 28, кривая не приведена) подтверждает наличие остаточного гидразина в сухом композите. Потеря массы на этой стадии составляет около 20%. Вторая стадия протекает в интервале 180–280°C, сопровождается экзоэффектом и приводит к потере примерно 15% массы. На этой стадии происходит разложение органической матрицы, а именно оставшихся молекул АОТ и молекул Span 80. Об этом свидетельствует присутствие в газообразных продуктах большого количества  $SO_2$  ( $m/z = 48$  и 64) и последующее выделение продуктов разложения органических молекул, представленных ионными токами с  $m/z = 18, 44, 48, 64, 27, 29, 43, 57, 41, 15$ . На третьей стадии, в интервале 280–360°C, органическая матрица разлагается практически полностью с образованием углеродсодержащих продуктов, возможно, имеющих полимерное строение. Незначительная потеря массы при температуре выше 360°C вызвана деструкцией образовавшихся промежуточных продуктов, что проявляется в наличии набора ионных токов, регистрируемых в масс-спектре ( $m/z = 44, 27, 15, 29, 41, 43$ ).

Процесс укрупнения (спекания), как правило, сопровождается экзоэффектом, который вносит свой вклад в суммарный экзотермический эффект, сопровождающий вторую стадию разложения, и проявляется в наличии острого пика на кривой ДСК с температурой максимального развития 230°C.

**Таблица 1.** Результаты измерения размеров наночастиц серебра различными методами ( $P = 0.95$ )

Метод измерения		
ПЭМ ( $N = 63$ )	ФКС (усреднение по числу частиц, $N = 20$ )	ФКС (усреднение по интенсивности рассеянного света, $N = 20$ )
Диаметр частиц, нм		
$11.2 \pm 0.3$	$16.4 \pm 1.6$	$19.9 \pm 0.6$

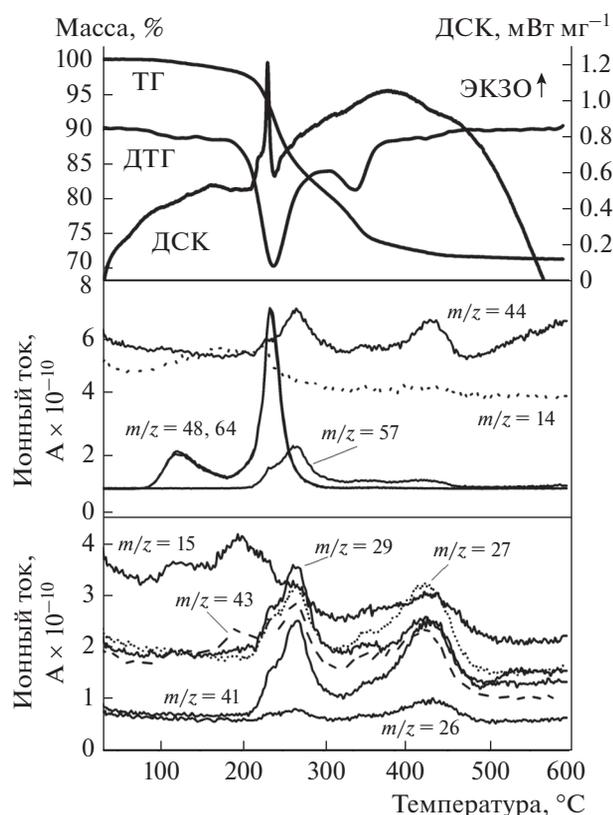


Рис. 4. Данные ТГ, ДТГ, ДСК и масс-спектрометрии твердого композита Ag/Span 80/AOT (кривые ионных токов с  $m/z = 18$  и  $28$  не приведены).

Остаточная масса композита по завершению анализа составила 71.1%. Это значение хорошо согласуется с данными ААС по содержанию серебра ( $70 \pm 4$  мас. %).

Процесс разложения органической матрицы неизбежно приводит к укрупнению наночастиц серебра, что подтверждается данными *in situ* дифракционных экспериментов. При нагреве до  $160^\circ\text{C}$  рентгенограмма не изменяется, в температурном диапазоне  $160\text{--}180^\circ\text{C}$  происходит значительное сужение дифракционных пиков серебра, что соответствует спеканию частиц (рис. 5а). На рис. 5б представлены изменения ширины максимума на половине высоты (full width at half maximum, FWHM), отвечающего рефлексу 111 Ag, и рассчитанного размера областей когерентного рассеивания (ОКР) с ростом температуры.

Дифракционная картина исходного образца соответствует гранецентрированной кубической решетке Ag. При температуре до  $150^\circ\text{C}$  ширина рефлекса остается постоянной и равной примерно  $2.5^\circ$ , в диапазоне  $150\text{--}270^\circ\text{C}$  она уменьшается до  $0.4^\circ$ . Средние размеры ОКР Ag рассчитаны по рефлексу 111 с использованием формулы Шеррера. Видно, что в диапазоне температуры от  $150$  до  $270^\circ\text{C}$  идет спекание частиц с увеличением их размера от  $4.0$  до  $51.0$  нм. Разница в значениях размера частиц, полученных с помощью ПЭМ ( $11.2$  нм) и дифракционных экспериментов ( $4.0$  нм), объясняется оценкой ОКР по одному пику, при которой не учитываются микронапряжения в кристаллических частицах.

Таким образом, возникновение электрической проводимости в высушенном концентрате Ag/Span 80/AOT в процессе термолиза обусловлено разрушением и удалением органической матрицы (смеси ПАВ АОТ и Span 80), укрупнением наночастиц и формированием между ними фазовых контактов за счет спекания.

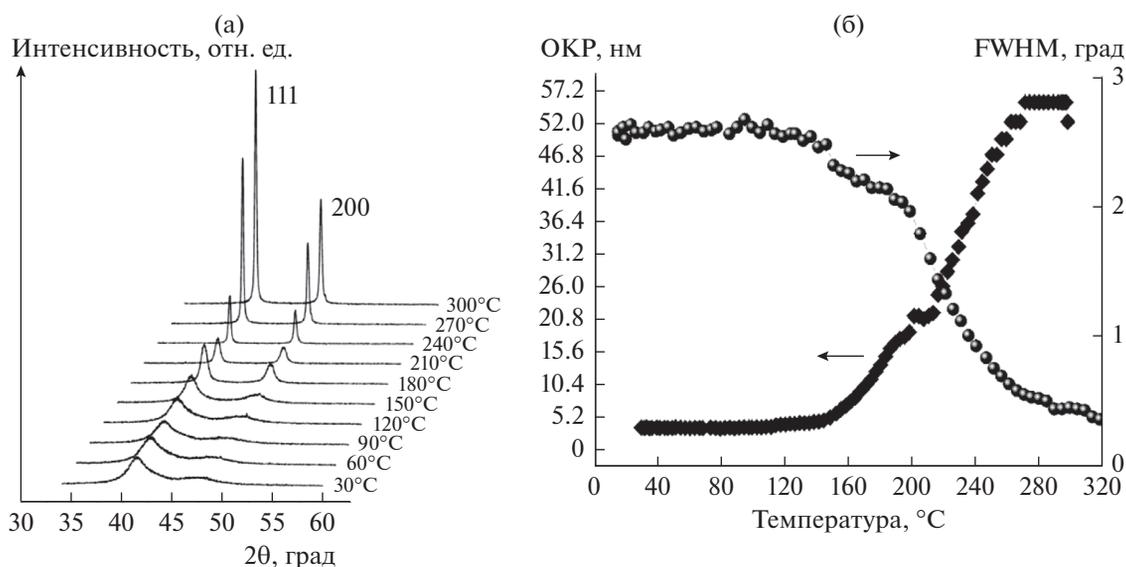


Рис. 5. Рентгенограмма композита Ag/Span 80/AOT в формате 3D, записанная *in situ* при нагреве до  $300^\circ\text{C}$  (а), и изменение ширины дифракционного рефлекса 111 Ag в процессе нагрева (б).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По сравнению с микроэмульсионным, синтез в обратной эмульсии, стабилизированной Span 80, позволяет получить в 10 раз больше стабильного электрофоретического концентрата наночастиц серебра. Однако при использовании сильного неионогенного стабилизатора Span 80 появляется необходимость в введении двух дополнительных стадий: разрушения эмульсии и формирования на частицах поверхностного заряда. Кроме того, выделение большого количества восстановленного металла (70% от исходного) в виде черного осадка свидетельствует о том, что в процессе синтеза не удалось избежать коалесценции микрокапель эмульсии и последующего восстановления ионов серебра. Тем не менее, эмульсионный вариант следует признать весьма перспективным, особенно в плане практического применения. В связи с этим наши дальнейшие исследования будут направлены на более углубленное изучение механизма массообмена между микрокаплями и мицеллами, а также стабильности и проницаемости несимметричных мембран, возникающих при прямом контакте водных капель в эмульсии.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны Н.Ф. Бейзель и к.х.н. А.П. Зубаревой за определение характеристик сухого концентрата методами атомной абсорбции и микроанализа, а также З.С. Винокурову за проведение высокотемпературных дифракционных экспериментов, выполненных с использованием инфраструктуры ЦКП “СЦСТИ” на базе ВЭПП-3 ИЯФ СО РАН.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fuller S.B., Wilhelm E.J., Jacobson J.M. // J. Microelectromech. Syst. 2002. V. 11. P. 54.
2. Jacobson J.M., Drzaic P.S., Morrison I.D., Pullen A.E., Wang J., Zehner R.W., Pratt E.J. Pat. 6538801 USA. 2003
3. Oh S.W., Kim C.W., Cha H.J., Pal U., Kang Y.S. // Adv. Mater. 2009. V. 21. P. 4987.
4. Verma A., Stellacci F. // Small. 2010. V. 6. P. 12.
5. Huang X., El-Sayed I.H., Qian W., El-Sayed M.A. // J. Amer. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 2115.
6. Bulavchenko A.I., Arymbaeva A.T., Demidova M.G., Popovetskiy P.S., Plysnin P.E., Bulavchenko O.A. // Langmuir. 2018. V. 34. P. 2815.
7. Поповецкий П.С., Арымбаева А.Т., Бордзиловский Д.С., Майоров А.П., Максимовский Е.А., Булавченко А.И. // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 501.
8. Шапаренко Н.О., Арымбаева А.Т., Демидова М.Г., Плюснин П.Е., Колодин А.Н., Максимовский Е.А., Корольков И.В., Булавченко А.И. // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 532.
9. Bulavchenko A.I., Podlipskaya T.Yu., Arymbaeva A.T. // Sep. Sci. Technol. 2011. V. 46. P. 54.
10. Edward L.M., John C.B. // Colloids Surf. A. 2017. V. 512. P. 1.
11. Van der Pauw L.J. // Philips Res. Rep. 1958. V. 13. № 1. P. 1.
12. Bulavchenko A.I., Pletnev D.N. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 16365.
13. Aulchenko V.M., Evdokov O.V., Kutovenko V.D., Pirogov B.Y., Sharafutdinov M.R., Titov V.M., Tolochko B.P., Vasiljev A.V., Zhogin I.A., Zhulanov V.V. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. 2009. V. 603. P. 76.
14. Vinokurov Z.S., Shmakov A.N., Sadykov V.A. // Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys. 2013. V. 77. P. 160.
15. Kuo S., Osterle F. // J. Colloid Interface Sci. 1967. V. 25. P. 421.