

## Исследование водных дисперсий наночастиц, получаемых импульсным разрядом в бидистиллированной воде

© С.В. Макарова, Д.И. Субботин, В.Н. Снетов, В.Е. Попов, Е.А. Павлова, В.А. Коликов

Институт электрофизики и электроэнергетики РАН,  
191181 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: makarovasvetlana98@mail.ru

Поступило в Редакцию 18 сентября 2025 г.  
В окончательной редакции 29 октября 2025 г.  
Принято к публикации 13 ноября 2025 г.

Методом импульсного электроразрядного синтеза в проточной бидистиллированной воде получены водные дисперсии наночастиц с использованием медных, серебряных, железных и биметаллических ( $\text{Cu}/\text{Ag}$ ,  $\text{Cu}/\text{Fe}$ ,  $\text{Ag}/\text{Fe}$ ) электродов. Комплексный анализ показал, что материал электрода определяет фазовый состав наночастиц: для меди и железа характерно образование оксидов ( $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) с размером кристаллитов 9–10 nm, в то время как для серебра преобладает металлическая фаза ( $\text{Ag}$ , 20–72 nm). В биметаллических системах формируются композиты, содержащие как металлические, так и оксидные фазы всех компонентов. Установлено, что доля ионной фракции в дисперсиях не превышает 5% для меди и достигает 30% для серебра, а удельная электропроводность полученных дисперсий (2.8–12.1  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) близка к проводимости бидистиллированной воды. Показано, что наблюдаемые различия обусловлены различной термодинамической стабильностью оксидов, определяемой стандартными электродными потенциалами металлов. Метод позволяет целенаправленно синтезировать нанокомпозиты с заданным фазовым составом без использования химических стабилизаторов.

**Ключевые слова:** наночастицы, импульсный электрический разряд, водные дисперсии, фазовый состав, удельная электрическая проводимость.

DOI: 10.61011/JTF.2026.03.62535.268-25

### Введение

Синтез наночастиц металлов и их оксидов является одним из наиболее динамично развивающихся направлений современной материаловедения [1,2]. Уникальные физико-химические свойства наноматериалов, обусловленные их высоким удельным отношением поверхности к объему и размерными эффектами, открывают широкие перспективы их применения в нанотехнологии,nanoэлектронике, оптических устройствах, косметологии, легкой промышленности, а также в биомедицине для диагностики, фототермической и фотодинамической терапии и транспорта лекарственных средств [3–10]. В частности, водные дисперсии металлических наночастиц обладают пролонгированной микробной устойчивостью [11], а магнитные свойства наночастиц оксидов железа обуславливают их использование в биомедицинских целях, включая целевой транспорт лекарств [12,13].

В настоящее время металлические наночастицы получают различными способами, включая химические, физические воздействия и их комбинации, например, с применением ультразвука, термического воздействия или механического измельчения, при котором образующиеся частицы не обладают заданным размером [14]. Важным аспектом является анализ современных методов характеризации наночастиц и возникающих при этом проблем [15]. Перспективными являются плазменные методы получения наночастиц, в которых реализуют-

ся различные подходы. Так, наночастицы могут быть получены из водно-солевых растворов при контакте искрового разряда с поверхностью электрода [16], восстановлением серебра из раствора нитрата серебра под действием биполярного импульсного разряда [17] или синтезированы в растворе золотохлористоводородной кислоты под действием импульсного разряда [18].

Одним из перспективных методов получения водных дисперсий наночастиц является импульсный электроразрядный синтез в протоке бидистиллированной воды, который был разработан в Институте электрофизики и электроэнергетики РАН [19,20]. Электродуговой способ получения водных дисперсий металлических частиц является перспективным методом синтеза за счет непрерывной работы и возможности получения наночастиц определенного размера и формы путем изменения характеристик разряда, расхода бидистиллированной воды и температуры [19]. Современные исследования в этой области направлены на поиск новых подходов к синтезу, включая использование поверхностно-активных веществ [21]. Преимуществом метода является его „зеленый“ характер, так как в качестве реакционной среды используется бидистиллированная вода, что позволяет получать чистые дисперсии без примесей органических стабилизаторов. В настоящее время активно исследуются закономерности формирования наночастиц из различных металлов и сплавов в условиях импульсной плазмы [19,22–24]. Однако систематические исследования,

всесторонне связывающие состав электродов (включая биметаллические пары) с фазовым составом, размером кристаллитов, долей ионной фракции в растворе и электропроводностью получаемых дисперсий, остаются фрагментарными.

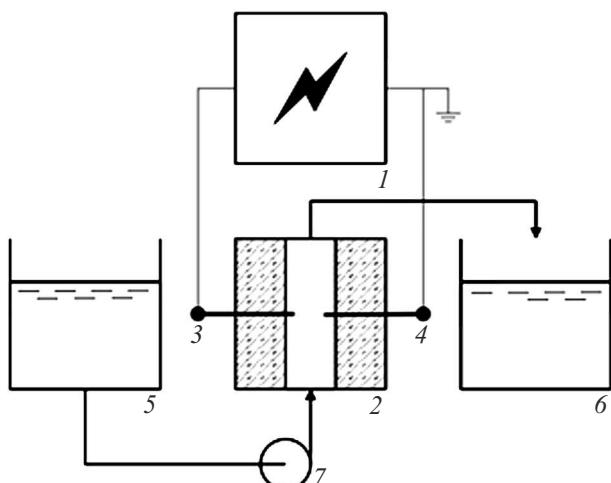
По сравнению с такими методами, как лазерная абляция и электрический взрыв проводников, импульсный электроразрядный синтез в проточной воде обладает рядом практических преимуществ: более простой и масштабируемой аппаратурой, непрерывностью процесса и возможностью использования неподготовленных металлических электродов произвольной геометрии. Ключевым отличием является также формирование сложных биметаллических композитов непосредственно в одном процессе, без необходимости стадийного синтеза.

Новизна настоящей работы заключается в проведении комплексного сравнительного исследования, впервые систематически связывающего использование не только монометаллических ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Fe}$ ), но и биметаллических пар электродов ( $\text{Cu}/\text{Ag}$ ,  $\text{Cu}/\text{Fe}$ ,  $\text{Ag}/\text{Fe}$ ) в условиях импульсного разряда с фазовым составом, размером кристаллитов, содержанием ионных форм и электропроводностью синтезируемых водных дисперсий. Такой системный подход позволяет целенаправленно формировать состав и свойства нанокомпозитов на основе металлов и их оксидов.

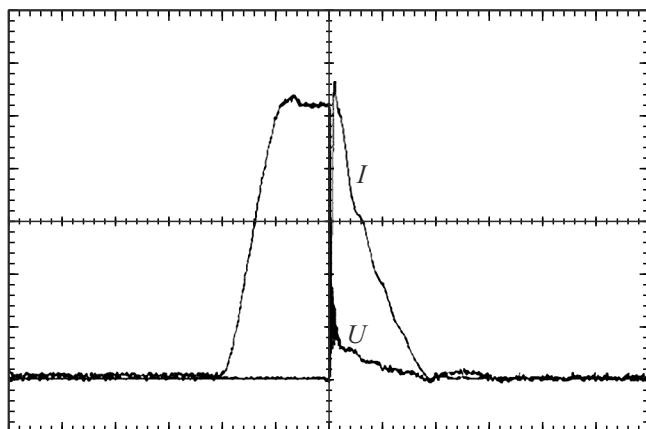
Целью настоящей работы является комплексное исследование влияния материала электродов ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Fe}$  и их биметаллических комбинаций) на фазовый и элементный состав, размер кристаллитов, содержание ионной формы в растворе и удельную электрическую проводимость водных дисперсий, синтезированных методом импульсного электроразрядного синтеза в бидистиллированной воде.

## 1. Экспериментальная часть

Импульсный электроразрядный синтез наночастиц основан на эрозии электродов под воздействием искрового разряда. Эрозия электрода происходит за счет резкого разогрева материала под действием электрической дуги, температура которой достигает  $10\,000$ – $20\,000\text{ K}$  [22]. Происходит переход металла в жидкую и парообразную фазу, который в дальнейшем выбрасывается в окружающее пространство. Блок-схема установки показана на рис. 1. Синтез наночастиц происходит в разрядной камере. На стержневые электроды (металлическая проволока высокой чистоты, изготовленная из различных металлов:  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Fe}$ ) подается импульс с напряжением  $\sim 40\text{ kV}$ , частотой следования  $100\text{ Hz}$  и амплитудным током  $\sim 200\text{ A}$ , приводящий к формированию искрового разряда. В электроразрядную камеру перпендикулярно оси электродов подается бидистиллированная вода с расходом  $26\text{ ml/min}$ . Исходная электропроводность воды составляет примерно  $2.8\text{ }\mu\text{S/cm}$  для обеспечения искрового пробоя за счет высокого электрического сопротив-



**Рис. 1.** Блок-схема установки электроразрядной обработки воды: 1 — генератор электрических импульсов; 2 — разрядная камера; 3, 4 — электроды; 5 — емкость с бидистиллированной водой; 6 — приемная емкость для водной дисперсии; 7 — перистальтический насос.



**Рис. 2.** Оциллограммы импульса тока  $I$  —  $40\text{ A/div}$ , падение напряжения на дуге  $U$  —  $8\text{ kV/div}$ , длительность импульса —  $5\text{ }\mu\text{s/div}$ .

ления. В качестве электродов использовалась проволока диаметром  $0.7\text{ mm}$  из электротехнической меди марки ПММ (не менее 99.5 mass %), серебра Ср99.99 (не менее 99.99 mass %) и стали Ст20 (железа не менее 98 mass %).

Для полного описания энергетических параметров процесса синтеза были дополнительно охарактеризованы импульсы, подаваемые на электроды (рис. 2). Длительность импульса составляла  $10\text{ }\mu\text{s}$ , а его форма была экспоненциально-спадающей. Полная энергия, вкладываемая в единичный импульс, составляла  $2\text{ J}$ , что при частоте следования  $100\text{ Hz}$  соответствует средней мощности  $200\text{ W}$  и удельному энерговкладу  $\sim 400\text{ J/cm}^3$ . Выбор данного режима (сочетания высокого напряжения, амплитуды тока и длительности импульса) обусловлен необходимостью обеспечения стабильного пробоя

межэлектродного промежутка в воде с низкой электропроводностью, интенсивной эрозии электродов для достижения требуемой производительности по наночастицам и создания плазменного канала с температурой, достаточной для испарения материала электродов.

Наночастицы образуются в процессе конденсации паров металлов, попадающих в электроразрядную область вследствие эрозии электродов под действием высокой температуры на их поверхности [13].

Для полученияnanoструктур в качестве образцов применялись проводящие материалы — металлическая проволока. Поскольку в настоящей работе используется бидистиллят, при синтезе образуются незагрязненные металлические и оксидные наночастицы.

Концентрацию металлов в получаемых дисперсиях определяли гравиметрически по изменению массы электродов. Для учета возможных потерь материала проводили взвешивание разрядной камеры в сухом виде до и после эксперимента. Установлено, что потери на стенках камеры составляют не более 5% от общей массы эрозии электродов, и данная поправка учитывалась при расчетах. Электропроводность раствора определялась с помощью кондуктометра марки ST3 100C при комнатной температуре с измерительным электродом STCON3. Диапазон измерений —  $2\text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$ – $200\text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$ . Рабочая температура измерений от  $0^\circ\text{C}$  до  $100^\circ\text{C}$ .

Точность определения электрической проводимости составляет  $\pm 0.5\%$  от измеренного значения и  $\pm 0.3^\circ\text{C}$  для температуры. Калибровку проводили по трем точкам.

Потенциометрические измерения проводили на приборе МУЛЬТИТЕСТ ИПЛ-101 pH-метр/иономер, а в качестве ионоселективных электродов применяли электроды ЭЛИС-131 Cu, ЭЛИС-131 Ag и стеклянные комбинированные электроды ЭСК-1060. Подготавливали электроды и градуировали их градуировочными растворами. При определении концентрации меди в качестве градуировочных растворов применяли  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  с концентрацией от  $10 \cdot 10^{-6}$  до  $0.1\text{ M}$ . Аналогично определяли концентрацию серебра по градуировочным растворам  $\text{AgNO}_3$  с концентрацией от  $10^{-6}$  до  $0.1\text{ M}$ . Диапазон измерения ЭДС — от  $-3000$  до  $3000\text{ mV}$ . Погрешность измерений ЭДС находится в пределах  $\pm 1.0\text{ mV}$ . Температурная погрешность составляла  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ .

Морфологию полученных наночастиц и их элементный состав исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 SBH. Для проведения анализа каплю концентрированной дисперсии наносили на кремниевую подложку и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Съемку проводили с использованием детектора обратнорассеянных электронов (BSE) при ускоряющем напряжении  $20\text{ kV}$ , что позволило визуализировать контраст по атомному номеру и идентифицировать фазы с различным элементным составом.

Кристаллическую структуру и фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа

(РФА) на дифрактометре Rigaku SmartLab 3 в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении ( $\lambda = 1.5406\text{ \AA}$ ). Съемку дифрактограмм проводили в диапазоне углов  $2\theta = 10\text{--}100^\circ$  по геометрии Брэгга–Брентано с использованием никелевого фильтра. Образцы для анализа готовили путем нанесения и высушивания капли концентрированной дисперсии на предметное стекло из оптического кварца. Размер кристаллитов рассчитывали по ширине рефлексов на полувысоте с использованием формулы Шеррера.

## 2. Результаты и их обсуждение

Для исследования nanoструктур были применены следующие проводящие материалы: медь, серебро, железо, а также их комбинации. Система с электродами железо/железо была исследована ранее [13] и в настоящей работе не рассматривается. Каждый эксперимент проводился не менее трех раз для обеспечения воспроизводимости.

Важным аспектом интерпретации данных является природа ионов металла, зарегистрированных в растворе после синтеза. В системе „металлический электрод–дистиллированная вода“ в условиях электрического разряда протекают не только процессы эрозии и конденсации с образованием наночастиц, но и электрохимическое растворение металла с переходом катионов ( $\text{Cu}^{2+}, \text{Ag}^+$ ) в раствор. Для сохранения электронейтральности этим катионам в растворе должны соответствовать растворимые противоионы. В условиях данной плазмохимической системы таким основным противоионом является нитрат-анион ( $\text{NO}_3^-$ ), синтезируемый из атмосферного азота и кислорода в плазменном канале. Образующиеся в плазме гидроксид-ионы ( $\text{OH}^-$ ) реагируют с ионами металлов с образованием нерастворимых гидроксидов, которые затем превращаются в оксиды, составляющие основу твердых наночастиц, регистрируемых методом РФА.

В ходе исследования водных дисперсий, содержащих наночастицы материала, определяли природу металлических структур. Методом кондуктометрии измеряли электрическую проводимость водных дисперсий наночастиц. В ходе кондуктометрического определения электропроводности раствора установлено, что в образцах в жидким агрегатном состоянии присутствует ионная часть раствора, которая влияет на электропроводность. С течением времени данное значение растет за счет абсорбции из атмосферы лаборатории углекислого газа.

В табл. 1 приведены данные для водных дисперсий наночастиц, полученных с помощью медных электродов. Представлены концентрации меди в растворе, определенные гравиметрически по изменению массы электродов, а также концентрации ионов меди — потенциометрически. Из табл. 1 видно, что при использовании медных электродов значение удельной электропроводности соизмеримо со значением для бидистиллированной воды —  $2.8\text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$ . Это говорит о том, что после

**Таблица 1.** Свойства водной дисперсии для образцов, полученных с помощью медных электродов

Межэлектродное расстояние, mm	C(Cu), mg/l	C ( $\text{Cu}^{2+}$ ), mg/l	Доля ионной фракции, %	Удельная электрическая проводимость, $\mu\text{S}/\text{cm}$
1	74.5±1.5	1.2±0.1	1.61	3.3
	74.6±1.5	0.6±0.1	0.80	3.1
	81.9±1.6	0.8±0.1	0.98	2.8
	70.8±1.4	0.0	0.00	5.3
2	50.0±1.0	1.6±0.2	3.20	3.7
	61.5±1.2	0.0±0.1	0.00	3.2
	63.5±1.3	1.0±0.1	1.57	2.9
	46.9±0.9	1.0±0.1	2.13	4.3
	53.0±1.1	0.8±0.1	1.51	4.1
	45.6±0.9	1.5±0.2	3.29	6.0
	69.6±1.4	0.0	0.00	6.7
	42.5±0.9	0.0	0.00	5.3
4	38.0±0.8	1.5±0.2	3.95	4.6
5	38.1±0.8	1.8±0.2	4.72	5.6

обработки бидистилированной воды электродуговым разрядом малая часть эродированного материала электродов переходит в ионную форму раствора, и большая часть остается в металлической или нерастворимой оксидной/гидроксидной формах. При этом межэлектродное расстояние практически не влияет на удельную электропроводимость образующихся водных дисперсий. Низкие концентрации ионов меди подтверждают, что большая часть меди переходит в нерастворимую форму.

Для медных электродов наблюдается изменение окраски дисперсии со светло-зеленого оттенка в коричневый осадок. Это объясняется образованием оксида меди (II).

В табл. 2 приведены данные для водных дисперсий наночастиц, полученных с помощью серебряных электродов. Из табл. 2 следует, что в представленных образцах имеется небольшая избыточная электрическая проводимость, что коррелирует с наличием некоторого количества ионной формы серебра. С другой стороны, электрическая проводимость также может обеспечиваться присутствием металлических частиц серебра.

При использовании комбинации электродов медь–серебро для образцов характерна темно-серая окраска, близкая к черному цвету с вкраплениями металлического серебра.

В ходе потенциометрических измерений наличие ионов меди не обнаружено, ионное серебро — в незначительных количествах. С течением времени серебро в аморфном виде в образце оседает на стенках емкости. Сопоставление данных по концентрации для меди и

серебра, измеренных гравиметрически и потенциометрически, представлено в табл. 3.

Из полученных результатов видно, что медь в полученных растворах содержится преимущественно в форме металлических наночастиц, доля ионной фракции  $\text{Cu}^{2+}$  не превышает нескольких процентов от общей эродированной массы электродов, определенной гравиметрически.

Для образцов на основе серебряных электродов потенциометрическое измерение показало содержание ионной фазы до 30 % от общей эродированной массы электродов.

При изучении наночастиц, содержащихся в образцах, полученных из медных электродов, методом РФА, были идентифицированы кристаллические фазы: металл — Cu и оксид — CuO (рис. 3).

Размеры кристаллитов определяли по формуле Шерпера из данных РФА: CuO — 10 nm, Cu — 42 nm. Массовая концентрация кристаллических фаз: 16.3 % металлической меди и 83.7 % оксида меди. Следует отметить, что размеры кристаллитов, определенные по РФА, характеризуют размер областей когерентного рассеяния и могут отличаться от размеров отдельных наночастиц, которые могут состоять из нескольких кристаллитов.

Также методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии определены концентрации элементов (табл. 4).

В кристаллической фазе в пробе (рис. 4), изготовленной с использованием серебряных электродов, обнаружен один основной компонент — металлическое

**Таблица 2.** Свойства водной дисперсии для образцов, полученных с помощью серебряных электродов

Межэлектродное расстояние, mm	C(Ag), mg/l	C ( $\text{Ag}^+$ ), mg/l	Доля ионной фракции, %	Удельная электрическая проводимость, $\mu\text{S}/\text{cm}$
1	71.0 $\pm$ 1.4	10.0 $\pm$ 1.0	14.1	11.5
3	50.8 $\pm$ 1.0	4.0 $\pm$ 0.4	7.9	10.5
	29.3 $\pm$ 0.6	6.8 $\pm$ 0.7	23.2	8.6
	46.3 $\pm$ 0.9	9.3 $\pm$ 0.9	20.1	9.2
	79.8 $\pm$ 1.6	13.1 $\pm$ 1.34	16.4	12.1
5	21.2 $\pm$ 0.4	5.4 $\pm$ 0.5	25.5	10.7
	49.9 $\pm$ 1.0	6.7 $\pm$ 0.7	13.4	10.7
	31.2 $\pm$ 0.6	9.2 $\pm$ 0.9	29.5	7.9
	26.6 $\pm$ 0.5	6.0 $\pm$ 0.6	22.6	4.1

**Таблица 3.** Свойства водной дисперсии для образцов, полученных с помощью комбинации электродов медь, серебро

Анод/катод	C(Ag), mg/l	C (Cu), mg/l	C ( $\text{Ag}^+$ ), mg/l	C ( $\text{Cu}^{2+}$ ), mg/l	Доля ионной фракции, % Ag/Cu	Удельная электрическая проводимость, $\mu\text{S}/\text{cm}$
Cu/Ag	49.1 $\pm$ 1.0	85.4 $\pm$ 1.7	1.7 $\pm$ 0.2	0.0	3.46/0	10.5

**Таблица 4.** Значения массовых и атомных содержаний элементов в образцах, изготовленных с применением медных электродов, полученные с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

Элемент	Концентрация, mass %		Концентрация, at. %	
	Метка 1 (весь образец)	Метка 2	Метка 1 (весь образец)	Метка 2
O	2.27	21.49	8.44	52.08
Cu	97.73	78.51	91.56	47.92
Всего	100	100	100	100

серебро с размером кристаллитов, определенных по формуле Шеррера из данных РФА,  $(72 \pm 6)$  nm. Образец имел черный цвет, что предполагает наличие в нем оксида серебра в аморфном состоянии.

Следует отметить, что наблюдаемое количественное расхождение в содержании кислорода между данными РФА (которые подтверждают наличие оксидных фаз) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии является методологически ожидаемым. Метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, будучи высокоэффективным для анализа металлов, менее точен для определения содержания легких элементов, таких как кислород, что и приводит к его систематическому занижению в табл. 4–8. Дополнительным фактором, влияющим на результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, может быть присутствие адсорбированной воды в высушенных образцах.

**Таблица 5.** Значения массовых и атомных содержаний элементов в образцах, изготовленных с применением серебряных электродов, полученные с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

Элемент	Концентрация, mass %	Концентрация, at. %
O	10.74	44.78
Ag	89.26	55.22
Всего	100	100

Для данных образцов установлено высокое содержание атомов кислорода и серебра (табл. 5). Наличие узких и четко выраженных рефлексов свидетельствует о высокой кристалличности полученных образцов.

**Таблица 6.** Значения массовых и атомных содержаний элементов в образцах, полученных с применением комбинации электродов медь и серебро, полученные с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

Элемент	Концентрация, mass %	Концентрация, at. %.
O	40.44	75.75
Cu	39.74	18.74
Ag	19.82	5.50
Всего	100	100

**Таблица 7.** Значения массовых и атомных содержаний элементов в образцах, изготовленных с применением комбинации электродов медь и сталь, полученные с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

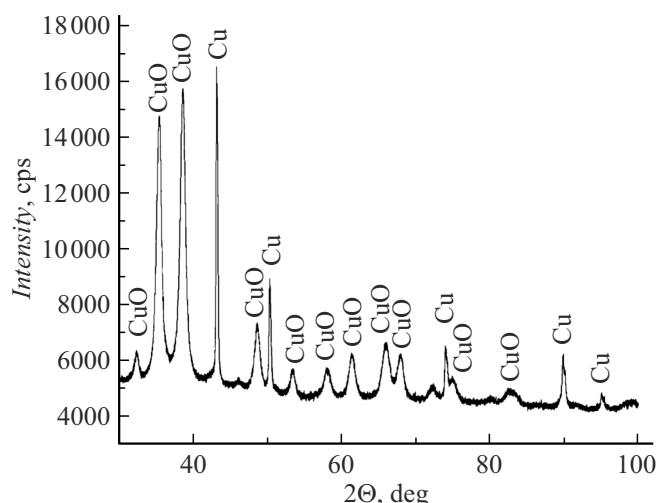
Элемент	Массовое содержание, %	Атомное содержание, %
O	30.91	63.03
Fe	21.14	12.35
Cu	47.95	24.62
Всего	100	100

**Таблица 8.** Значения массовых и атомных содержаний элементов в образцах, изготовленных с применением комбинации электродов серебро и сталь, полученные с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

Элемент	Концентрация, mass %	Концентрация, at. %.
O	26.93	65.60
Fe	23.77	16.59
Ag	49.31	17.82
Всего	100	100

В результате РФА образца (рис. 5), изготовленного с использованием комбинации электродов серебра и меди, получена дифрактограмма с характерными рефлексами чистого серебра, оксида серебра, а также окиси меди. Соотношение кристаллических фаз в образце составило 70 % оксида меди (II), 25 % серебра, 5 % оксида серебра (I). Размеры кристаллитов из данных РФА: CuO — 9 nm; Ag — 28 nm; Ag<sub>2</sub>O — 7 nm.

В табл. 6 представлены результаты элементного анализа образцов, полученных с использованием комбинации медных и серебряных электродов. Концентрация кислорода в образце сильно завышена и не соответствует смеси оксидов представленных элементов. Вероятно, это свидетельствует о неполной осушке образца и присутствии воды в различных формах.



**Рис. 3.** Дифрактограмма образцов, полученных с использованием медных электродов.

Отсутствие ионов Cu<sup>2+</sup> в системе Cu/Ag, несмотря на более высокую активность меди, может быть связано с протеканием реакций гальванического замещения в плазменно-жидкофазной среде, в результате которых ионы Cu<sup>2+</sup> восстанавливаются на поверхности наночастиц серебра: Cu<sup>2+</sup> + 2Ag<sup>0</sup> → Cu<sup>0</sup> + 2Ag<sup>+</sup>.

Это предположение требует отдельной экспериментальной проверки.

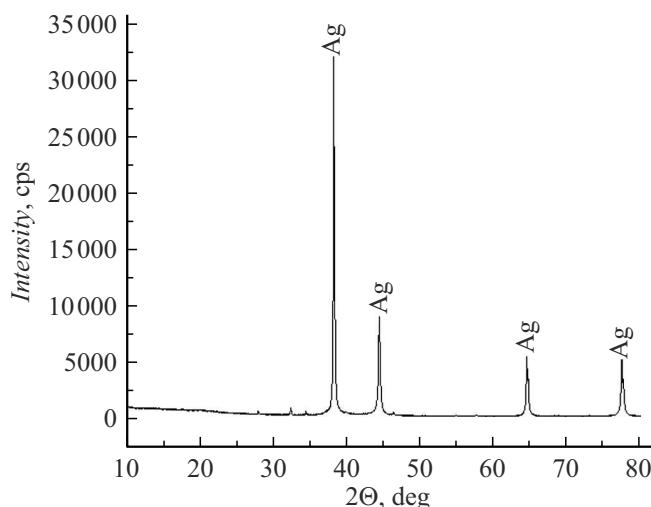
В результате РФА образца (рис. 6), полученного с использованием комбинации электродов меди и железа, выявлено содержание кристаллических фаз — 61 % оксида меди (II), 25 % оксида железа (IV), 11 % меди, 2 % железа. Размеры кристаллитов из данных РФА: Cu — 55 nm; CuO — 10 nm; Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (магнетит) — 9 nm.

В табл. 7 представлены результаты элементного анализа образцов, полученных с использованием комбинации стальных и медных электродов. Так же как и в предыдущем образце, концентрация кислорода сильно завышена и не соответствует смеси оксидов представленных элементов. Вероятно, это свидетельствует о неполной осушке образца и присутствии воды в различных формах.

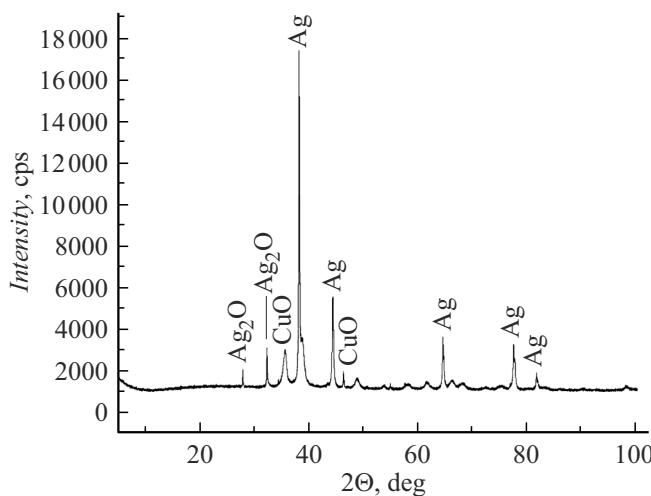
Также были обнаружены рефлексы в образцах, полученных с использованием комбинации серебряных и стальных электродов: оксидов железа и серебра, а также чистых металлов (рис. 7). Соотношение кристаллических фаз в образце составило: 43 % серебра, 31 % оксида железа (III), 24 % оксида серебра (I), 2 % железа. Размеры кристаллитов из данных РФА: Fe — 28 nm; Ag — 20 nm; Ag<sub>2</sub>O — 35 nm; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (гематит) — 21 nm.

В табл. 8 представлены результаты элементного анализа образцов, полученных с использованием комбинации стальных и серебряных электродов.

Наблюдаемые различия в фазовом составе наночастиц, полученных из меди и серебра, могут быть объ-



**Рис. 4.** Дифрактограмма образцов, полученных с использованием серебряных электродов.

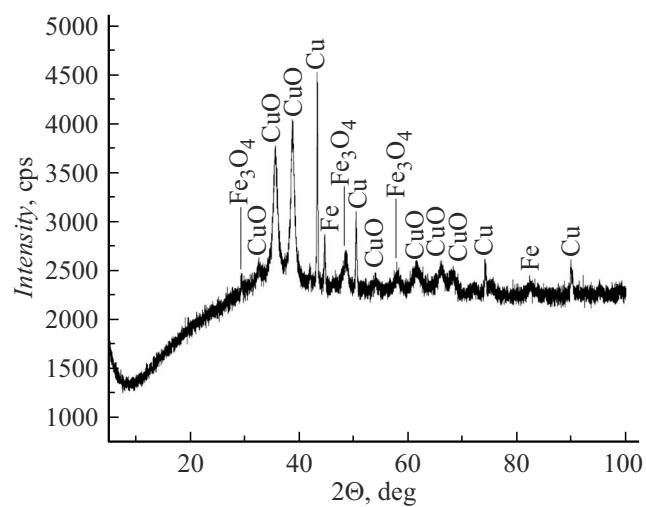


**Рис. 5.** Дифрактограмма образцов, полученных с использованием комбинации электродов серебро–медь.

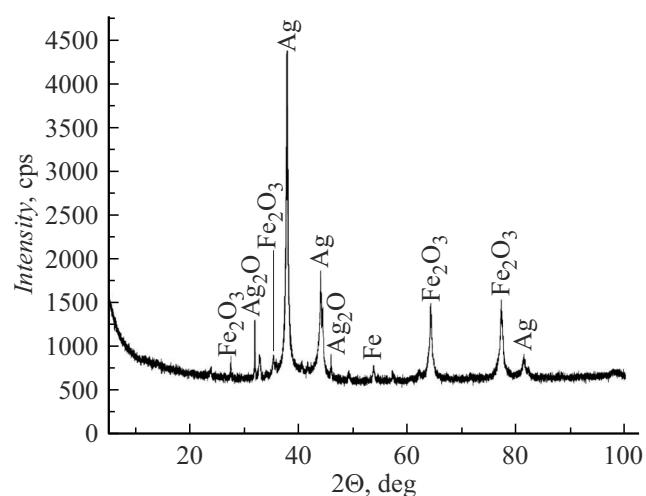
ясняны с позиций термодинамики и электрохимии процессов, протекающих в условиях импульсной плазмы.

Медь демонстрирует склонность к образованию оксидной фазы ( $\text{CuO}$ ), что согласуется с ее относительно низким стандартным электродным потенциалом ( $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0.34 \text{ V}$ ). В условиях высокотемпературного плазменного канала и последующего взаимодействия горячих продуктов эрозии с водой и ееарами термодинамически более выгодным является образование стабильного оксида. Этому также способствует высокая аффинность меди к кислороду.

В отличие от меди серебро, обладающее более высоким стандартным потенциалом ( $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0.80 \text{ V}$ ), является более благородным металлом. Его окисление термодинамически менее выгодно. В результате быстрого охлаждения и конденсации паров в водной среде



**Рис. 6.** Дифрактограмма образцов, полученных с использованием комбинации электродов медь–железо.

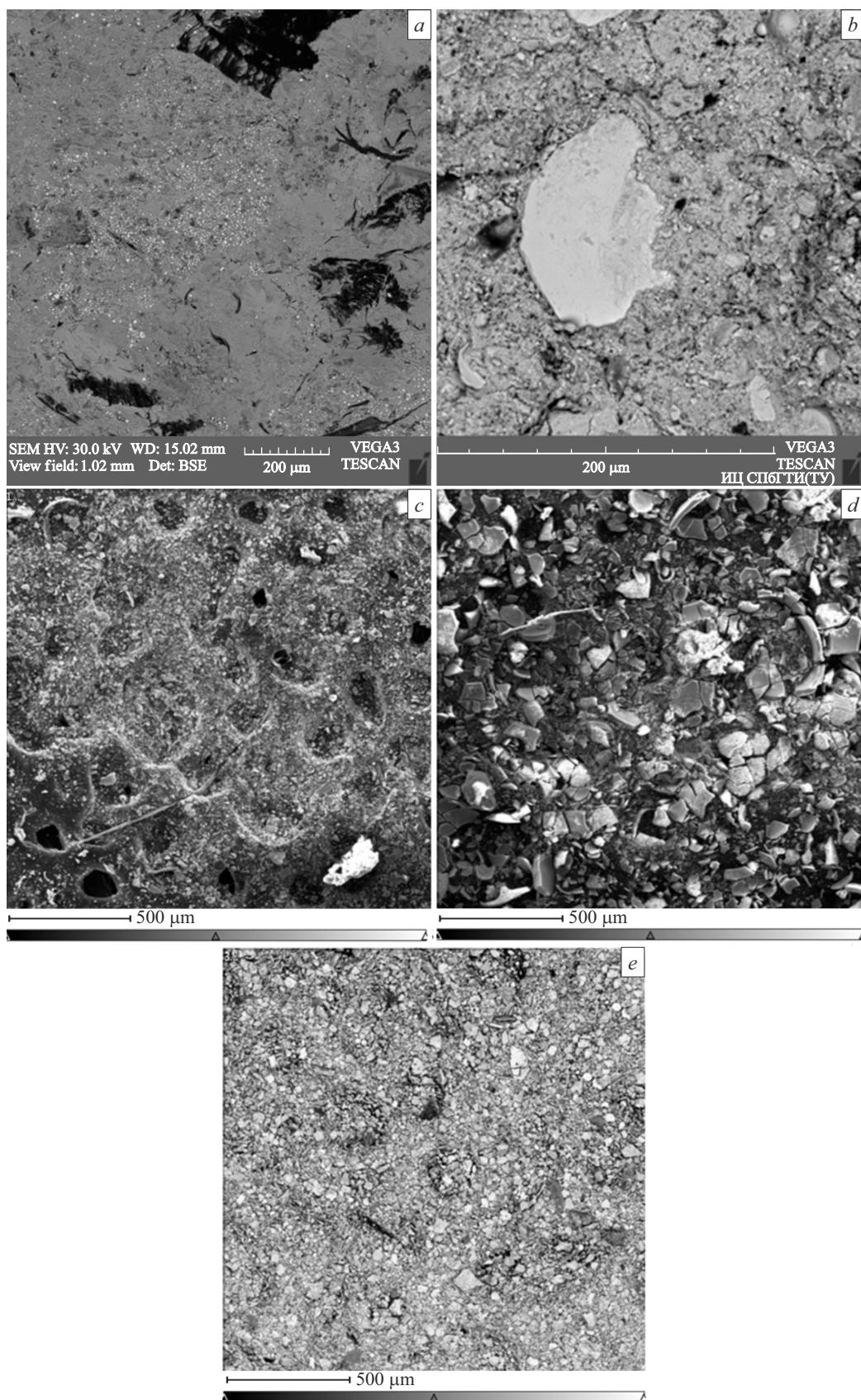


**Рис. 7.** Дифрактограмма образцов, полученных с использованием комбинации электродов серебро–сталь.

основной фазой, успевающей закристаллизоваться, является металлическое серебро. Образование же оксида серебра ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ), вероятно, лимитировано кинетическими факторами, и происходит в значительно меньшей степени, а его низкая устойчивость может приводить к последующему разложению.

Таким образом, состав электродов предопределяет фазовый состав синтезируемых наночастиц через их электрохимические свойства и термодинамическую стабильность возможных соединений.

На сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 SBH были сняты микрофотографии наночастиц образцов, полученных с помощью электродугового метода с различными электродами (рис. 8): медные (рис. 8, a), серебряные (рис. 8, b) и комбинации электродов медь–



**Рис. 8.** Изображения, полученные с помощью детектора обратно отраженных электронов для наночастиц меди (*a*), серебра (*b*), меди и серебра (*c*), меди и железа (*d*), серебра и железа (*e*).

серебро (рис. 8, c), медь–сталь (рис. 8, d) и серебро–сталь (рис. 8, e).

Для исследования образцов при съемке на сканирующем электронном микроскопе применяли детектор обратно отраженных электронов (BSE). На микрофотографиях образцов, изготовленных из медных электродов (рис. 8, a), можно видеть, что поверхность образца содержит небольшие вкрапления, а состав образцов соответствует двум веществам (металлической меди и оксида меди II), которые были обнаружены РФА.

На микрофотографии рис. 8, b наблюдается большой кусок откололившегося металлического серебра, а остальная часть образца выглядит аморфной. Это, совместно с РФА, свидетельствует об образовании металлического серебра и, вероятно, оксида серебра —  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

В образце, полученном из медных и серебряных электродов (рис. 8, c) присутствуют как минимум две фазы, одна из которых — металлическое серебро, а вторая — смесь оксидов исходных металлов. Согласно РФА, более сложных оксидных систем в кристаллической фазе не обнаружено. В системах медь–железо (рис. 8, d) и серебро–железо (рис. 8, e) наблюдаются частицы с незначительными различиями по элементному составу.

Следует отметить, что в рамках данного исследования акцент был сделан на комплексном анализе фазового и элементного состава, а также коллоидных свойств дисперсий. В связи с этим количественный анализ распределения частиц по размерам на основе СЭМ-изображений и его прямое сопоставление с размерами областей когерентного рассеяния, определенными по формуле Шеррера, не проводился. Данное направление представляет значительный интерес для последующих исследований, поскольку позволит более детально изучить кинетику процессов нуклеации и роста наночастиц в условиях импульсно–разрядного синтеза. Определение гидродинамических размеров наночастиц методами DLS и детальное морфологическое исследование с помощью просвечивающей электронной микроскопии представляют собой отдельную научную задачу и являются предметом наших дальнейших исследований.

## Выходы

На основании комплексного исследования водных дисперсий наночастиц, синтезированных импульсным электроразрядным методом с использованием медных, серебряных, железных и биметаллических электродов, получены следующие основные результаты.

1. Установлено ключевое влияние материала электродов на фазовый состав наночастиц. Показано, что медь и железо преимущественно образуют оксидные фазы ( $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), в то время как серебро — в основном металлическую фазу ( $\text{Ag}$ ). Для биметаллических пар ( $\text{Cu}/\text{Ag}$ ,  $\text{Cu}/\text{Fe}$ ,  $\text{Ag}/\text{Fe}$ ) формируются сложные композиты, содержащие как металлические, так и оксидные фазы всех компонентов.

2. Объяснена природа различий в фазовом составе с позиций термодинамики и электрохимии. Показано, что склонность меди к окислению обусловлена ее относительно низким стандартным электродным потенциалом ( $+0.34 \text{ V}$ ) и высокой аффинностью к кислороду в условиях плазменного разряда. Благородство серебра ( $E^0 = +0.80 \text{ V}$ ) делает термодинамически менее выгодным образование его оксидов, что приводит к преобладанию металлической фазы.

3. Определены размеры кристаллитов для основных фаз:  $\text{CuO}$  (9–10 nm), металлической  $\text{Cu}$  (42–55 nm),  $\text{Ag}$  (20–72 nm),  $\text{Ag}_2\text{O}$  (7–35 nm),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (9 nm). Размер кристаллитов оксидов оказался стабильно меньшим (менее 35 nm), чем у металлических фаз, что указывает на различные механизмы их нуклеации и роста в плазменном процессе.

4. Методом потенциометрии установлено низкое содержание ионных форм в водных дисперсиях. Доля ионной фракции от общей массы эродированного материала не превышает 5 % для меди и достигает 30 % для серебра, что коррелирует с их различной склонностью к окислению.

5. Показано, что удельная электрическая проводимость синтезированных дисперсий близка к проводимости бидистиллированной воды ( $2.8\text{--}12.1 \mu\text{S}/\text{cm}$ ), что дополнительно подтверждает преобладание неионных (металлических и оксидных) форм наночастиц в растворе.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] S. Mourdikoudis, R.M. Pallares, N.T.K. Thanh. *Nanoscale*, **10**, 12871 (2018). DOI: 10.1039/C8NR02278J
- [2] S. Gavas, S. Quazi, T.M. Karpiński. *Nanoscale Res. Lett.*, **16**, 173 (2021). DOI: 10.1186/s11671-021-03628-6
- [3] J. Wang, X. Wu, P. Shen, J. Wang, Y. Shen, Y. Shen, J. Deng. *Intern. J. Nanomedicine*, **15**, 1903 (2020). DOI: 10.2147/IJN.S239751
- [4] S.C. Baetke, T. Lammers, F. Kiessling. *British J. Radiology*, **88** (1054), 20150207 (2015). DOI: 10.1259/bjr.20150207
- [5] B. Klębowski, J. Depciuch, M. Parlińska-Wojtan, J. Baran. *Intern. J. Molecular Sci.*, **19** (12), 4031 (2018). DOI: 10.3390/ijms19124031
- [6] E. Radzikowska-Bęćkchner, W. Flieger, S. Pasieczna-Patkowska, W. Franus, R. Panek, I. Korona-Głowniak, K. Suśniak, B. Rajtar, Ł. Świątek, N. Żuk, A. Bogucka-Kocka, A. Makuch-Kocka, R. Maciejewski, J. Flieger. *Molecules*, **28** (14), 5519 (2023). DOI: 10.3390/molecules28145519
- [7] C. Karuppusamy, P. Venkatesan. *J. Pharmaceutical Sci. Res.*, **9** (3), 318 (2017).
- [8] E.S. Шитова, Ф.В. Макаров, А.А. Перцев, А.П. Пономаренко, А.А. Штраус. *Наноиндустрия*, **16** (1), 30 (2023). DOI: 10.22184/1993-8578.2023.16.1.30.40 [E.S. Shitova, F.V. Makarov, A.A. Pertsev, A.P. Ponomarenko, A.A. Shtraus. *Nanoindustry*, **16** (1), 30 (2023)]. DOI: 10.22184/1993-8578.2023.16.1.30.40]

- [9] C.S.C. Santos, B. Gabriel, M. Blanchy, O. Menes, D. García, M. Blanco, N. Arconada, V. Neto. Mater. Today: Proceed., **2** (1), 456 (2015).
- [10] A. Shrestha, A. Kishen. J. Endodontics, **42** (10), 1417 (2016). DOI: 10.1016/j.joen.2016.05.021
- [11] В.А. Коликов, А.Ф. Рутберг, Ф.Г. Рутберг, В.Н. Снетов, А.Ю. Стогоов, В.Е. Курочкин, Л.К. Панина. ЖТФ, **77** (2), 118 (2007). [V.A. Kolikov, A.F. Rutberg, F.G. Rutberg, V.N. Snetov, A.Yu. Stogov, V.E. Kurochkin, L.K. Panina. Tech. Phys., **52** (2), 263 (2007). DOI: 10.1134/S1063784207020193]
- [12] Ф.Г. Рутберг, В.А. Коликов, В.Н. Снетов, Д.И. Субботин, В.Е. Курочкин, В.Г. Мальцев. ЖТФ, **82** (12), 52 (2012). [F.G. Rutberg, V.A. Kolikov, V.N. Snetov, D.I. Subbotin, V.E. Kurochkin, V.G. Mal'tsev. Tech. Phys., **57** (12), 1661 (2012). DOI: 10.1134/S1063784212120249]
- [13] Ф.Г. Рутберг, В.А. Коликов, В.Н. Снетов, Д.И. Субботин, А.И. Жерновой, И.А. Черепкова, С.В. Дьяченко. ТВТ, **54** (2), 180 (2016). [F.G. Rutberg, V.A. Kolikov, V.N. Snetov, D.I. Subbotin, A.I. Zhernovoi, I.A. Cherepkova, S.V. Dyachenko. High Temperature, **54** (2), 170 (2016). DOI: 10.1134/S0018151X16020188]
- [14] M. Shahalaei, A.K. Azad, W.M.A.W. Sulaiman, A. Derakhshani, E.B. Mofakham, M. Mallandrich, V. Kumarasamy, V. Subramaniyan. Frontiers Chem., **12**, 1398979 (2024). DOI: 10.3389/fchem.2024.1398979
- [15] В.А. Надточенко, М.А. Радциг, И.А. Хмель. Российские нанотехнологии, **5**, 37 (2010). [V.A. Nadtochenko, M.A. Radtsig, I.A. Khmel'. Nanotechnologies in Russia, **5** (5), 454 (2010). DOI: 10.1134/S199507801005013X]
- [16] А.М. Орлов, И.О. Явтушенко, Д.С. Боднарский. ЖТФ, **85** (5), 81 (2015). [A.M. Orlov, I.O. Yavtushenko, D.S. Bodnarskii. Tech. Phys., **60** (5), 710 (2015). DOI: 10.1134/S1063784215050199]
- [17] A. Treshchalov, S. Tsarenko, T. Avarmaa, R. Saar, A. Lõhmus, A. Vanetsev, I. Sildos. Plasma Medicine, **6** (1), 85 (2016).
- [18] B. Oruncak, M. Özkan, A. Akyüz. Arabian J. Geosciences, **13**, 685 (2020). DOI: 10.1007/s12517-020-05688-x
- [19] Ф.Г. Рутберг, В.В. Гусаров, В.А. Коликов, И.П. Воскресенская, В.Н. Снетов, А.Ю. Стогоов, И.А. Черепкова. ЖТФ, **82** (12), 33 (2012). [F.G. Rutberg, V.A. Kolikov, V.N. Snetov, A.Yu. Stogov, V.V. Gusarov, I.P. Voskresenskaya, I.A. Cherepkova. Tech. Phys., **57** (12), 1641 (2012). DOI: 10.1134/S1063784212120237]
- [20] Ф.Г. Рутберг, В.А. Коликов, В.Е. Курочкин, В.Г. Мальцев. Патент № 2272697 С1 Российская Федерация, МПК B22F 9/14. Способ производства наночастиц (№ 2004127426/02 : заявл. 07.09.2004 : опубл. 27.03.2006)
- [21] A.V. Nominé, Th. Gries, C. Noel, A. Nominé, V. Milichko, T. Belmonte. J. Appl. Phys., **130** (15), 151101 (2021). DOI: 10.1063/5.0040587
- [22] V.A. Kolikov, M.E. Pinchuk, A.G. Leks, P.G. Rutberg. Proceedings SPIE, **6279**, 62795C (2007). DOI: 10.1117/12.725381
- [23] Ф.Г. Рутберг, М.В. Дубина, В.А. Коликов, А.Н. Братцев, А.В. Штейнберг. ДАН, **421** (2), 274 (2008).
- [24] A. Dror-Ehre, H. Mamane, T. Belenkova, G. Markovich, A. Adin. J. Colloid Interface Sci., **339** (2), 521 (2009). DOI: 10.1016/j.jcis.2009.07.052