

06

Плазмодинамический синтез нанодисперсного кубического оксида вольфрама в среде углекислого газа

© И.И. Шаненков, Д.С. Никитин, А. Насырбаев, Ю.Л. Шаненкова, А.А. Сивков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

E-mail: nikitindmsr@yandex.ru

Поступило в Редакцию 25 июня 2025 г.

В окончательной редакции 1 августа 2025 г.

Принято к публикации 11 августа 2025 г.

Нанодисперсный порошок системы W–O успешно синтезирован в импульсной плазме дугового разряда при ее истечении в газообразную среду CO₂. Полученный продукт характеризуется присутствием метастабильной кубической модификации c-WO₃, возможность существования которой в естественных условиях до сих пор оставалась спорной. По результатам исследования продукта методами рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии установлено содержание в нем кристаллической фазы c-WO₃ на уровне ~ 90 mass% в виде наноразмерных частиц.

Ключевые слова: плазма, дуговой разряд, оксид вольфрама, нанопорошки.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.22.61575.20417

В последнее время с развитием нанотехнологий значительно возрос интерес к оксиду вольфрама WO₃, поскольку в наноразмерном состоянии его свойства значительно улучшаются, что обуславливает его использование в целом ряде перспективных направлений: фото- и электрокатализе, солнечной энергетике, изготовлении электрохромных устройств и газовых сенсоров [1–3]. Особенности формирования химических связей W–O приводят к возможности существования нескольких полиморфных модификаций WO₃, включая моноклинную II (ϵ -WO₃), триклинную (δ -WO₃), моноклинную I (γ -WO₃), орторомбическую (β -WO₃), тетрагональную (α -WO₃) и кубическую (c-WO₃), причем фазовые превращения зависят от температуры и обычно обратимы, что делает наиболее распространенными в естественных условиях δ - и γ -модификации [4].

Среди оксидов вольфрама выделяется кубическая модификация c-WO₃ — метастабильная кристаллическая фаза, возможность существования которой в естественных условиях долгое время оставалась под вопросом [5]. Несмотря на имеющиеся сведения об обнаружении указанной полиморфной модификации методами рентгеновской дифрактометрии при высокотемпературном нагреве вольфрамсодержащих кислот [6–9], успешная стабилизация при комнатной температуре кубической фазы в стехиометрической (c-WO₃) и нестехиометрической (c-WO_{3–x}) формах показана в крайне ограниченном количестве исследований [5,10]. Для обоих процессов характерно использование инертных или реакционно-нейтральных газов (Ar, H₂).

Сложность стабилизации c-WO₃ в естественных условиях объясняется узким температурным диапазоном ее существования и термодинамической неустойчивостью, характеризующейся фазовым переходом c-WO₃ → γ -WO₃ в условиях статического медленного понижения температуры. Синтез подобных метастабиль-

ных соединений принципиально возможен в условиях сверхбыстрой кристаллизации, например при охлаждении импульсной высокоскоростной струи электроэрозивной плазмы, что успешно было продемонстрировано в системе плазмодинамического синтеза на примере другого вольфрамсодержащего материала — кубического карбида вольфрама WC_{1–x} [11].

В настоящем исследовании предложен новый метод формирования метастабильной кристаллической модификации оксида вольфрама путем плазмодинамического синтеза в среде углекислого газа как мягкого окислителя. Метод основан на применении высокоскоростной электроразрядной плазмы, которая генерируется с помощью коаксиального магнитоплазменного ускорителя с вольфрамовой электродной системой. Центральный электрод (вольфрамовый цилиндр сплава ВА диаметром 10 mm и длиной 12 mm) и электрод-ствол (вольфрамовая труба сплава ВА с внешним диаметром 25 mm, внутренним диаметром 12 mm и длиной 140 mm) располагаются соосно, образуя межэлектродное пространство в виде ограниченного стеклотекстолитовым изолятором цилиндрического канала (диаметром 8 mm, длиной 9.5 mm), в котором формируется плазменная структура. Электропитание ускорителя осуществляется в одноимпульсном режиме от емкостного накопителя энергии. При подведении разности потенциалов от емкостного накопителя энергии с емкостью конденсаторных батарей $C = 14.4$ mF и зарядным напряжением $U_C = 2.5$ kV между центральным электродом и электродом-стволом возникает дуговой разряд, характеризующийся током 130 ± 5 kA и мощностью 122 ± 5 MW. Образовавшаяся плазменная структура движется вдоль ускорительного канала и вызывает электрическую эрозию электродной системы, вовлекая в реакционную зону жидкофазный материал и макрочастицы вольфрама. При высокоэнергетическом (26 ± 2 kJ) импульсом (450 ± 10 μ s) воздей-

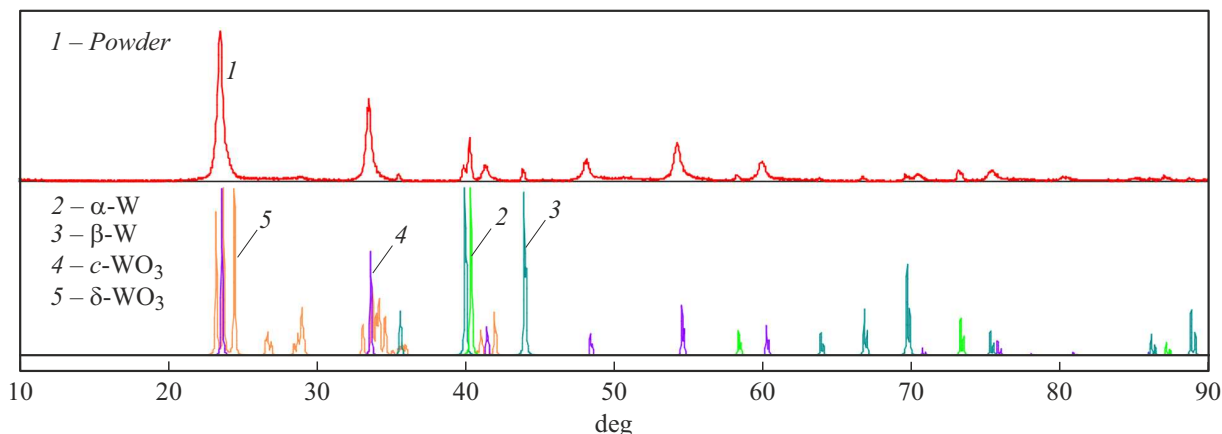


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма синтезированного продукта в системе W–O.

ствии ускоренной до нескольких km/s [12,13] плазменной струи на газообразную атмосферу камеры-реактора, заполненную углекислым газом (ГОСТ 8050–85, более 99.5% CO₂) при давлении 2 atm, происходит разложение молекул CO₂ с образованием свободных радикалов кислорода, которые могут вступать в реакцию оксидообразования с эродированным вольфрамом при повышенных давлении и температуре в головном скачке уплотнения плазменной струи. Состав газа камеры-реактора контролировался путем отбора газовых проб из объема рабочей камеры и их анализа с помощью газового хроматографа „Хроматэк-Кристалл 5000.2“ (Хроматэк, Россия). Степень конверсии углекислого газа, характеризующая разницей содержания газа по показаниям газоанализатора до и после эксперимента, достигает 0.5%.

В итоге из жидкой и паровой фазы синтезированного окисленного материала при интенсивном (до 10⁶–10⁷ K/s) охлаждении в камере-реакторе в результате гомогенного зародышеобразования формируются высокодисперсные кристаллы. После этого также возможны вторичные процессы роста частиц продукта в результате гетерогенной конденсации, а также коагуляции и агломерации кристаллических объектов. В дальнейшем после полного осаждения нанодисперсных частиц на стенках камеры-реактора осуществляется сбор порошкообразного продукта вручную. Масса порошка составляет ~ 1 g, удельные затраты энергии на производство продукта ~ 45 kJ/g (0.0125 kW · h/g).

Исследование фазового состава дисперсного материала, полученного в процессе плазмодинамического синтеза, осуществлялось методом рентгеновской дифрактометрии (Shimadzu XRD-7000, CuK_α-излучение, λ = 1.5406 Å, скорость сканирования 2 deg/min, шаг 0.03 deg, время выдержки 1 s). На рис. 1 представлена рентгеновская дифрактограмма порошкообразного продукта. Судя по характеру совокупности максимумов интенсивности, продукт является гетерофазным и преимущественно содержит фазу кубического триоксида вольфрама c-WO₃ (ICDD 04-004-5867, *Pm-3m*, N 221, *a* = 3.8380 Å). При анализе по дифрактограмме порошка

основных максимумов интенсивности фазы c-WO₃ наблюдается образование некоторого сдвига их положения относительно эталона, что может указывать на формирование нестехиометрического соединения с недостатком кислорода WO_{3-x}. Это вполне вероятно как для системы W–O с широкой зоной гомогенности (в основном 2 ≤ 3 – x ≤ 3) [14], так и для конкретной кубической кристаллической фазы, для которой обычно характерен некоторый дефицит кислорода (2.9 ≤ 3 – x ≤ 3) [5].

Помимо оксида вольфрама в продукте присутствуют две модификации элементарного вольфрама: устойчивая кубическая α-фаза (ICDD 00-004-0806, *Im3m*, N 229, *a* = 3.1648 Å) и метастабильная кубическая β-фаза (ICDD 00-047-1319, *Pm3n*, N 223, *a* = 5.0500 Å). По низкоинтенсивным рефлексам, расположенным при 2θ ≈ 28.8 deg, на уровне следов в продукте дополнительно возможно идентифицировать более устойчивую триклинную δ-модификацию WO₃ (ICDD 00-032-1395, *P*-1, N 2).

Проведен количественный рентгенофазовый анализ методом Ритвелда (табл. 1), показавший содержание c-WO₃ более 90 mass%. По результатам анализа состава продукта можно сделать вывод, что в процессе плазменного воздействия происходит электроэрозия вольфрамовой электродной системы с выделением реакционно-активного вольфрама, который в основном окисляется с образованием WO₃, кристаллизуясь преимущественно в виде метастабильной кубической фазы, но также частично остается и в неокисленной форме, причем в виде двух модификаций вольфрама. Следует заметить, что формирование метастабильного c-WO₃ стало возможным благодаря конкретным уровням интенсивности и времени высокотемпературного воздействия на продукт,

Таблица 1. Оценка содержания кристаллических фаз (в mass%) в составе продукта синтеза

α-W	β-W	c-WO ₃	δ-WO ₃
7 ± 1	3 ± 1	91 ± 2	–

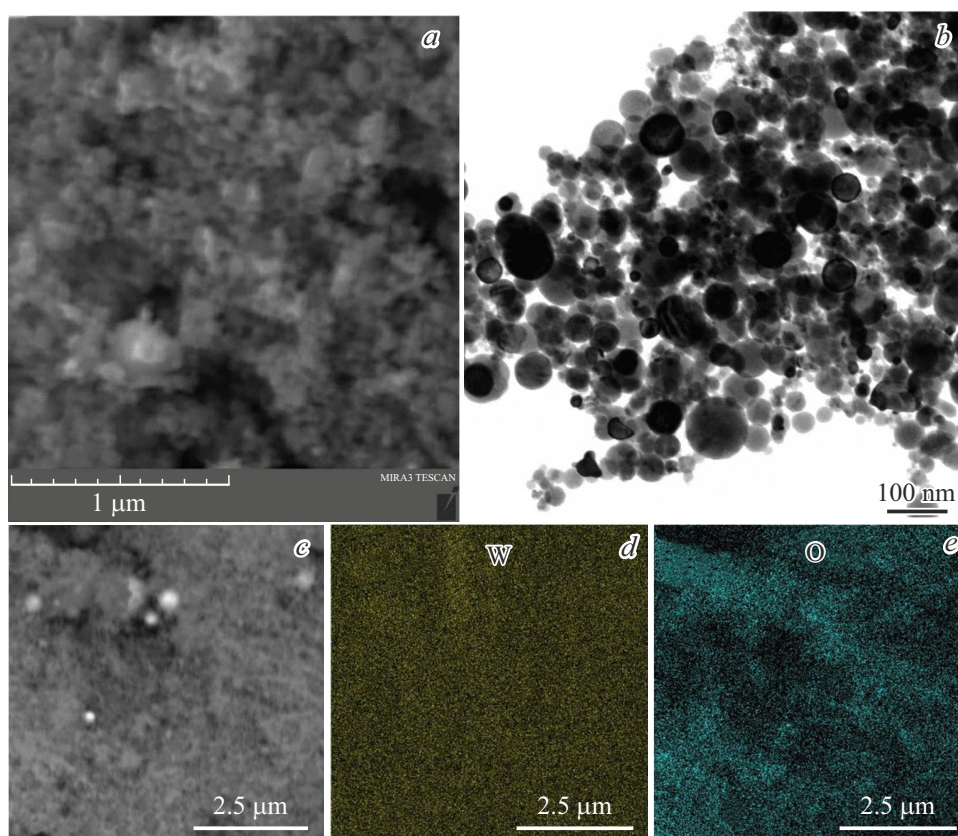


Рис. 2. РЭМ-снимок (a), ПЭМ-снимок (b), результаты ЭДС-картирования скопления частиц синтезированного продукта, включая исходный микроснимок (c), карты распределения по вольфраму (d) и кислороду (e).

поскольку система W–O слишком чувствительна к величинам, градиентам и скоростям изменения температуры. Обычно в качестве причины стабилизации кубической фазы оксида вольфрама в немногочисленных экспериментальных исследованиях указывается образование кислородных вакансий при вероятном сосуществовании в кристаллической структуре нескольких типов металлических катионов W^{6+} (преимущественный тип), W^{5+} и W^{4+} [5].

Микроструктура синтезированного дисперсного материала охарактеризована с помощью методов растровой электронной микроскопии (РЭМ) (Tescan Mira 3LMU с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа, ускоряющее напряжение до 30 kV, предельное разрешение 1.8 nm) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (JEOL JEM 2100F, ускоряющее напряжение до 200 kV, предельное разрешение 0.14 nm). На рис. 2, a представлен РЭМ-снимок полученного порошка. Продукт достаточно однороден по гранулометрическому составу и контрастности объектов. В основном материал представлен в виде высокодисперсных (размером не более 1 μm) частиц, сцепленных как в рыхлые, так и в плотные агломераты. Более крупные частицы немногочисленны и достигают в размерах нескольких микрон, при этом отличаются большей контрастностью, что позволяет отнести их к высокоплотному вольфраму. Высокодисперсная структура продукта, по-

лученного в системе W–O, отличает его от материалов, синтезированных плазмодинамическим методом в системах с другими металлическими электродами (например, титановыми) и выделяющихся наличием крупной фракции в виде сфероподобных частиц размером до нескольких десятков микрон [12,13]. Существенное изменение гранулометрического состава продукта, по-видимому, связано со специфическими свойствами вольфрама, его высокими температурой плавления (3422 °C) и работой выхода (4.54 eV), влияющими на процесс электроэрозии материала.

Согласно результатам исследования продукта методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) (табл. 2), в синтезированном порошке в основном со-

Таблица 2. Количественный элементный анализ продукта синтеза

Элемент	Содержание	
	mass%	at.%
O	14.43	65.67
Ca	0.15	0.27
Ti	0.17	0.26
La	0.53	0.28
W	84.72	33.52
Всего	100.00	100.00

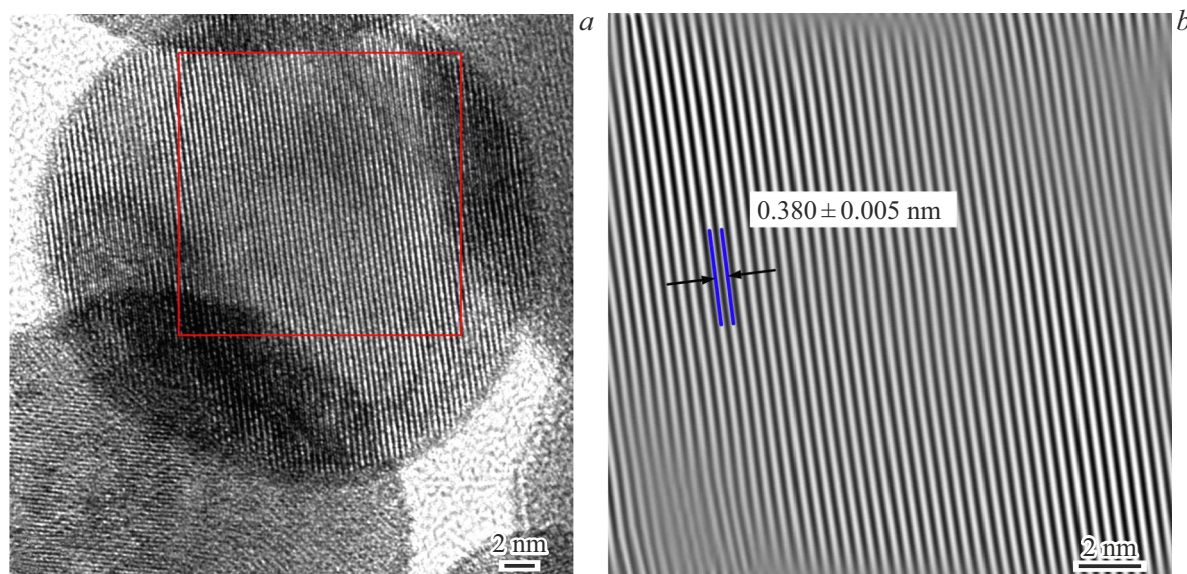


Рис. 3. Результаты ПЭМ высокого разрешения синтезированного продукта: светлпольное изображение (*a*), IFFT-изображение прямого разрешения указанной области (*b*).

держатся вольфрам и кислород, количество примесей (Ca, Ti, La) является минимальным. Ожидаемо атомное содержание кислорода значительно превышает долю вольфрама. На рис. 2, *d* и *e* представлены карты распределения по элементам W и O, совмещенные с исходным микроснимком (рис. 2, *c*). По представленным данным наблюдается равномерное распределение как вольфрама, так и кислорода, что дает возможность утверждать факт формирования единого соединения в виде оксида вольфрама в составе продукта и составляющих его частиц.

Структура синтезированного материала на наноразмере изучена методами ПЭМ высокого разрешения. На рис. 2, *b* представлен характерный ПЭМ-снимок скопления, который свидетельствует о формировании наноструктуры в продукте. Порошок включает в основном сфероподобные частицы размером до 100 нм (средний размер частиц ~ 30 нм). Существенные отличия в морфологии сформировавшихся частиц идентифицировать сложно, однако выявлены объекты, которые однозначно относятся к кубическому оксиду вольфрама $c\text{-WO}_3$. На рис. 3, *a* представлена типичная сфероподобная монокристаллическая наночастица размером ~ 20 нм без оболочки. При обработке данных ПЭМ посредством обратного преобразования Фурье (с помощью программного обеспечения Gatan Digital Micrograph 1.80.70) получено изображение, демонстрирующее прямое разрешение атомных плоскостей (рис. 3, *b*). Рассчитанная величина межплоскостного расстояния 0.380 ± 0.005 нм соответствует эталонным значениям $d_{200} = 0.37610$ нм для фазы кубического оксида вольфрама.

Таким образом, плазмодинамический метод позволяет производить высокоэффективный синтез кубического оксида вольфрама $c\text{-WO}_3$. При генерировании дугового

разряда и плазменной струи с помощью коаксиального магнетоплазменного ускорителя с вольфрамовыми электродами происходит электроэрозия металла с поверхности электродной системы, разложение CO_2 в камере-реакторе при высокоинтенсивном воздействии и окисление вольфрама с участием образовавшихся свободных радикалов кислорода. В итоге синтезируется высокодисперсный продукт с преимущественным содержанием кристаллической фазы $c\text{-WO}_3$. Материал формируется в виде характерных сфероподобных монокристаллических наночастиц со средним размером ~ 30 нм.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-79-10113 (<https://rscf.ru/en/project/24-79-10113/>).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S. Zhou, Z. Yang, X. Feng, J. Zuo, N. Wang, K. Thumavichai, Y. Zhu, *iScience*, **27** (4), 109535 (2024). DOI: 10.1016/j.isci.2024.109535
- [2] X. Gu, S. Lin, K. Qi, Y. Yan, R. Li, V. Popkov, O. Almjashaeva, *Sep. Purif. Technol.*, **345**, 127299 (2024). DOI: 10.1016/j.seppur.2024.127299
- [3] X. Li, L. Fu, H. Karimi-Maleh, F. Chen, S. Zhao, *Heliyon*, **10** (6), e27740 (2024). DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e27740

- [4] H. Zheng, J.Z. Ou, M.S. Strano, R.B. Kaner, A. Mitchell, K. Kalantar-Zadeh, *Adv. Funct. Mater.*, **21** (12), 2175 (2011). DOI: 10.1002/adfm.201002477
- [5] Z. Fang, S. Jiao, B. Wang, W. Yin, S. Liu, R. Gao, Z. Liu, G. Pang, S. Feng, *Mater. Today Energy*, **6**, 146 (2017). DOI: 10.1016/j.mtener.2017.09.014
- [6] O. Yamaguchi, D. Tomihisa, H. Kawabata, K. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, C94 (1987). DOI: 10.1111/j.1151-2916.1987.tb05010.x
- [7] A.R. Siedle, T.E. Wood, M.L. Brostrom, D.C. Koskenmaki, B. Montez, E. Oldfield, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 1665 (1989). DOI: 10.1021/ja00187a019
- [8] C. Guéry, C. Choquet, F. Dujancourt, J.M. Tarascon, J.C. Lassegues, *J. Solid State Electrochem.*, **1**, 199 (1997). DOI: 10.1007/s100080050049
- [9] C. Balazsi, M. Farkas-Jahnke, I. Kotsis, L. Petrás, J. Pfeifer, *Solid State Ionics*, **141**, 411 (2001). DOI: 10.1016/S0167-2738(01)00806-2
- [10] P.H. Sung, H.K. Yen, S.M. Yang, K.C. Lu, *Nanomaterials*, **13** (7), 1197 (2003). DOI: 10.3390/nano13071197
- [11] I. Shanenkov, D. Nikitin, A. Ivashutenko, Y. Shanenkova, Y. Vympina, D. Butenko, W. Han, A. Sivkov, *Ceram. Int.*, **47** (5), 6884 (2021). DOI: 10.1016/J.CERAMINT.2020.11.035
- [12] A. Sivkov, E. Naiden, A. Ivashutenko, I. Shanenkov, *J. Magn. Mater.*, **405**, 158 (2016). DOI: 10.1016/j.jmmm.2015.12.072
- [13] A. Sivkov, Y. Vympina, A. Ivashutenko, I. Rakhmatullin, Y. Shanenkova, D. Nikitin, I. Shanenkov, *Ceram. Int.*, **48** (8), 10862 (2022). DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.12.303
- [14] B. Wang, X. Zhong, H. Xu, Y. Zhang, U. Cvelbar, K. Ostrikov, *Micromachines*, **13** (12), 2075 (2022). DOI: 10.3390/mi13122075