

## Получение наноразмерных порошков оксида вольфрама и вольфрама

© Х.А. Абдуллин<sup>1</sup>, А.А. Азаткалиев<sup>1</sup>, М.Т. Габдуллин<sup>2</sup>, Ж.К. Калкозова<sup>1</sup>,  
Б.Н. Мукашев<sup>3</sup>, А.С. Серикканов<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Национальная нанотехнологическая лаборатория, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

<sup>2</sup> Казахстанско-Британский технический университет, Алматы, Казахстан

<sup>3</sup> Физико-технический институт, Алматы, Казахстан

E-mail: kh.a.abdullin@mail.ru

(Поступила в Редакцию 10 июня 2018 г.

В окончательной редакции 29 июня 2018 г.)

Нанопорошки оксида вольфрама и металлического вольфрама получены путем пиролиза метавольфрамата аммония. Применены два метода синтеза оксида вольфрама: с использованием матрицы из волокнистых материалов и пиролиз аэрозольных частиц. Частицы оксида вольфрама формировались при проведении пиролиза на воздухе. Наночастицы металлического вольфрама получены последующим термическим восстановлением оксида вольфрама в водороде. Структура и морфология образцов исследована методами рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии. В зависимости от температуры синтеза получены нанопорошки вольфрама со средними размерами от 7 до 30 нм. Электрохимические характеристики электродов, покрытых синтезированными наночастицами вольфрама, были исследованы с использованием методов циклической вольтамперометрии, импедансной спектроскопии и гальваностатического заряда-разряда. Электрод с наночастицами W показал удельную низкочастотную емкость около 90 F/g, возникающую благодаря тонкой пленке оксида вольфрама на поверхности наночастиц вольфрама.

Работа выполнена при поддержке гранта Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан ИРН AP05130100.

DOI: 10.21883/FTT.2019.01.46907.158

### 1. Введение

Металлические и оксидные наночастицы имеют высокий потенциал практического применения благодаря их уникальным свойствам [1,2], поэтому развитие низкочастотных методов синтеза наночастиц с необходимыми свойствами весьма актуально. Вольфрам и его оксиды находят практическое применение во многих областях. Оксид вольфрама и композиты на его основе перспективны для изготовления газовых и химических сенсоров [3–7], электрохромных материалов [8–10], электрокатализаторов [11,12], фотокатализаторов [13,14]. Большое количество работ посвящено изготовлению из WO<sub>3</sub> электродов для конденсаторов [15–17], и продемонстрирована перспективность композитов на основе наночастиц оксида вольфрама для создания суперконденсаторов.

Потенциальные практические применения оксида вольфрама и наночастиц вольфрама стимулируют исследование по развитию методов синтеза. Наночастицы металлического вольфрама могут быть получены рядом методов, такими, как осаждение с помощью CVD (chemical vapor deposition) метода, магнетронным распылением, сольвотермическим разложением и т.д. [18–20].

В настоящей работе показано, что наночастицы металлического вольфрама перспективны для создания кон-

денсаторных электродов, описаны простые методы получения нанопорошков оксидов вольфрама и водородного восстановления оксида до металлического вольфрама с получением электродного материала с высокой удельной емкостью.

### 2. Экспериментальная часть

Нанопорошки металлического вольфрама были получены в настоящей работе в процессе двухэтапного синтеза. На первом этапе проводилось термическое разложение прекурсора — соли вольфрама, с получением наночастиц оксида вольфрама. На втором этапе проводилось водородное восстановление оксида с получением металлического вольфрама.

Материал прекурсора был выбран в виде соединения вольфрама — аммония метавольфрамата гидрата (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub> × H<sub>2</sub>O (Sigma Aldrich). При получении наночастиц методом пиролиза для ограничения размеров синтезированных частиц требуется обеспечить лимитированное поступление материала прекурсора к формирующимся частицам. Пиролиз проводился двумя способами. В первом способе ограничение скорости поступления прекурсоров для формирования наночастиц обеспечивается использованием матрицы из воло-

нистых материалов, в качестве которой использована натуральная целлюлоза в виде бумажных беззольных фильтров либо ваты. Водным раствором прекурсора с концентрацией 0.2 М по вольфраму пропитывали матрицу. После сушки соль вольфрама равномерно распределяется по поверхности волокнистой матрицы. Выбором концентрации исходного раствора можно достичь весьма низкой и контролируемой объемной концентрации вещества прекурсора. Если при последующем пиролизе не допускать преждевременного распада матрицы и нивелировать роль термической диффузии, то частицы прекурсора и, соответственно, продукты пиролиза, будут распределены с низкой объемной концентрацией, что позволяет получать продукты пиролиза с контролируруемыми размерами.

Раствор с матричным материалом обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 30 min для достижения однородности, затем следовал отжим и вакуумная сушка, после чего проводился термический отжиг в течение ~ 1 h. Скорость нагрева до целевой температуры отжига составляла 1–3°C/min. Температура отжига варьировалась от 400 до 700°C. Отжиг проводился на воздухе с получением оксида вольфрама, для получения металлического вольфрама образцы отжигали в потоке водорода.

Во втором способе наночастицы оксида вольфрама формируются при пиролизе аэрозоля водного раствора метавольфрамата аммония. Ультразвуковой генератор аэрозоля на основе ультразвукового пьезоизлучателя продувался транспортным газом, и газовый поток с каплями аэрозоля направлялся в вертикальную трубчатую печь. В горячей зоне печи происходил пиролиз аэрозоля с формированием частиц оксида вольфрама, которые переносились газовым потоком в электростатический пылевой фильтр, расположенный на выходе газового потока из горячей зоны. Наночастицы вольфрама получены путем термического водородного восстановления оксида вольфрама.

Фазовый анализ (XRD — X-ray diffraction) осуществлялся на дифрактометре MiniFlex Rigaku. Рентгенограммы порошков сняты в излучении  $\text{CuK}\alpha$ . Рамановские спектры были сняты на установке Ntegra Spectra (NT-MDT) с возбуждением синим лазером с длиной волны 473 nm. Морфологию поверхности изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) Quanta3D200i FEI. Измерения электрохимических характеристик, циклической вольтамперометрии, а также гальваностатические измерения заряда/разряда проводились с помощью потенциостата Elins P-40X с модулем измерения электрохимического импеданса FRA-24M в трехэлектродной электрохимической ячейке в кислотном (0.1  $\text{M}\text{H}_2\text{SO}_4$ ) электролите. В качестве противоелектрода использовался платиновый электрод, опорным электродом был хлорсеребряный ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) электрод сравнения.

### 3. Результаты и обсуждение

Образцы оксида вольфрама синтезированы пиролизом при температурах 400–700°C на воздухе, в результа-

те чего получены наночастицы оксида вольфрама. Все XRD-линии в порошках  $\text{WO}_3$ , полученных пиролизом с использованием матрицы из волокнистых материалов, совпадают с эталоном JCPDS No-01-083-0950 для моноклинной модификации оксида вольфрама с пространственной группой  $P21/n$ . Полуширина линий XRD, а значит, и средний размер частиц оксида вольфрама зависела от температуры синтеза. Наиболее мелкие порошки получены при низких температурах. Средний размер кристаллитов определялся по рентгеновским данным, с использованием формулы Дебая–Шеррера

$$\beta^2 = \left\{ \frac{0.9\lambda}{D \cos \Theta} \right\}^2 + \{4\varepsilon \tan \Theta\}^2 + \beta_0^2, \quad (1)$$

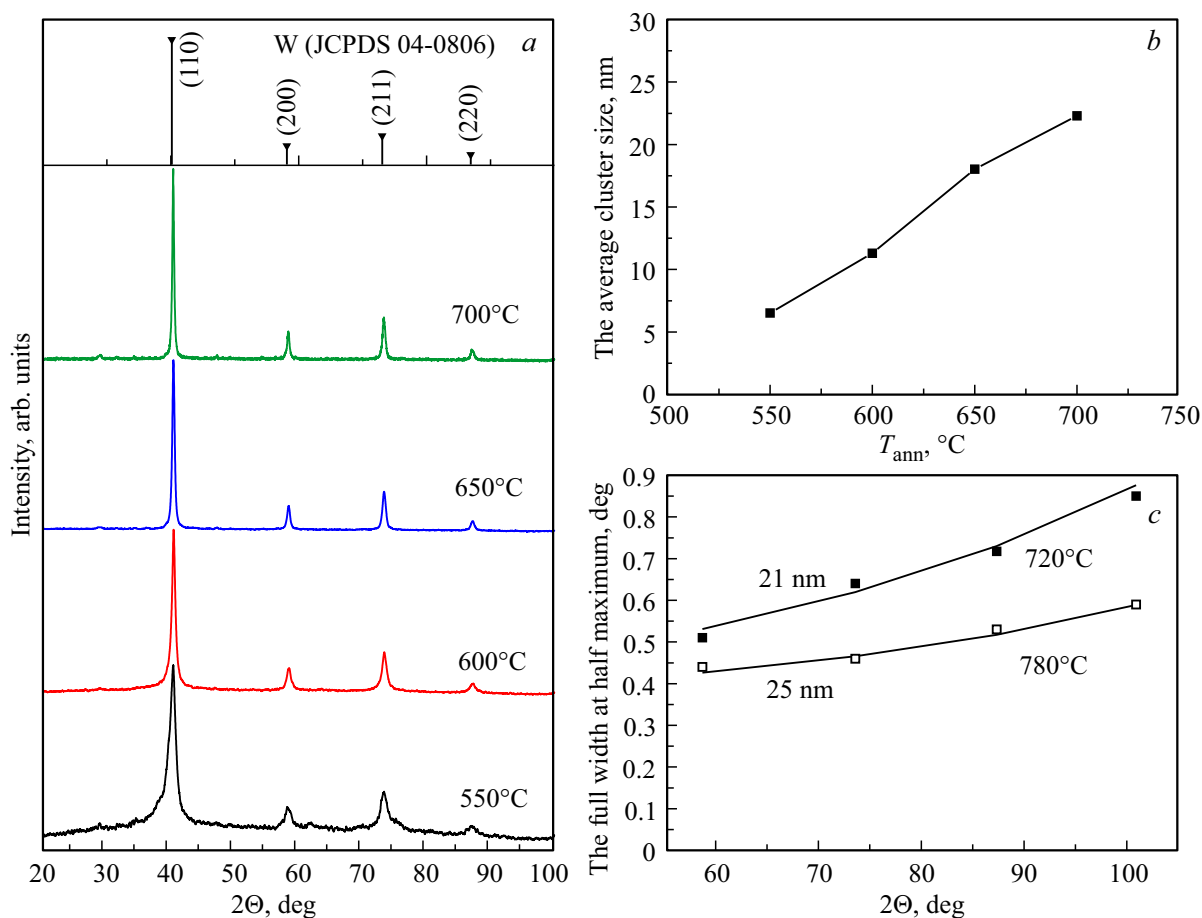
где  $\beta$  и  $\beta_0$  — полуширина рефлекса и инструментальная ширина линии,  $\lambda$  — длина волны рентгеновских лучей,  $D$  — средний размер кристаллитов или областей когерентного рассеяния,  $\Theta$  — угол между отражающей плоскостью и падающим лучом,  $\varepsilon$  — микронапряжения. Оценка размеров кристаллитов  $\text{WO}_3$  по полуширине рефлексов с использованием формулы (1) дает величину ~ 7 nm для образца, полученного при 400°C, и около 30 nm для образца, полученного при 700°C.

XRD-линии в порошках  $\text{WO}_3$ , полученных пиролизом аэрозольных частиц, содержат не только рефлексы моноклинной модификации  $\text{WO}_3$  с пространственной группой симметрии  $P21/n$ , но и рефлексы гексагонального  $\beta\text{-WO}_3$  (карточка JCPDS No-01-085-2459), причем с понижением температуры синтеза вклад метастабильной гексагональной бета-фазы возрастает и при 400°C эта фаза становится основной.

Рамановские спектры полученных образцов оксида вольфрама также свидетельствуют о малых размерах кристаллитов. Хорошо известные полосы (например, [21]) моноклинного оксида вольфрама при 807, 716 и  $274 \text{ cm}^{-1}$  при низкой (400°C) температуре синтеза располагались при частотах 798, 683 и  $251 \text{ cm}^{-1}$ , и наряду со сдвигом частоты, полосы имели значительную ширину. Образцы  $\text{WO}_3$ , полученные при температурах синтеза 700°C и выше, демонстрировали рамановские спектры, полностью совпадающие с литературными данными для моноклинного  $\text{WO}_3$ .

Образцы оксида вольфрама были восстановлены в потоке водорода при температурах от 550 до 850°C в течение 1 h. На рис. 1 приведены XRD-результаты для порошков металлического вольфрама (W), полученные из оксида вольфрама, синтезированного с использованием матрицы из волокнистых материалов. Из рисунка видно, что основной фазой в образцах является металлический вольфрам, о чем свидетельствует совпадение рентгенограмм образцов с XRD-эталонном для кубического вольфрама (JCPDS card No. 04-0806). Полуширина рефлексов XRD зависит от температуры синтеза.

Наиболее мелкие порошки вольфрама получены при низких температурах синтеза и водородного восстановления. Нижняя граница ограничена температурой прохождения пиролиза и реакции синтеза, поэтому



**Рис. 1.** *a* — XRD-результаты для образцов вольфрама, которые получены из синтезированных на воздухе при 400°C порошков  $WO_3$  путем восстановления в потоке водорода при температурах от 550 до 700°C; *b* — зависимость среднего размера нанокристаллов W от температуры восстановления; *c* — зависимости полуширины XRD-рефлексов для образцов, восстановленных при 720 и 780°C, от угла дифракции  $2\theta$ .

низкотемпературный синтез требует большего времени. С ростом температуры отжига линии сужаются, то есть размеры кристаллитов в образцах растут. Средний размер кристаллитов (размер областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения) определялся из ширины дифракционных рефлексов по формуле (1).

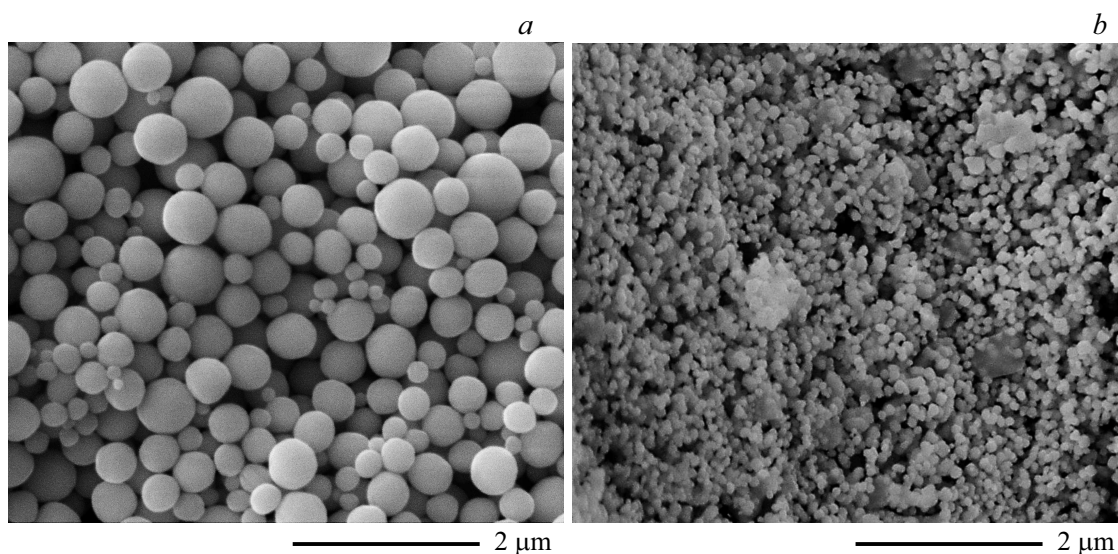
Результаты оценки размеров кристаллитов по полуширине рефлексов с использованием формулы (1), но без учета микронапряжений, приведены на рис. 1, *b*, где показан средний размер кристаллитов в зависимости от температуры водородного восстановления оксида вольфрама.

С ростом температуры размеры частиц W быстро увеличиваются с 6.5 nm для образца, полученного при водородном восстановлении при 550°C, до ~ 25 nm для образца, полученного при 700°C. На рис. 1, *c* приведены экспериментальные данные по полуширине рентгеновских рефлексов для образцов, восстановленных при температурах 720 и 780°C, в зависимости от угла дифракции, а также расчетные (по формуле 1) зависимости для размеров кристаллитов 21 и 25 nm с учетом микронапряжений. Размеры кристаллитов в этом случае

получаются весьма близкими к значениям, полученным по упрощенной оценке размеров кристаллитов без учета микронапряжений.

Заметим, что XRD-рентгенограммы образцов металлического вольфрама, полученных восстановлением оксида вольфрама, синтезированного пиролизом аэрозоля водного раствора метавольфрамата аммония, кроме рефлексов кубического вольфрама (W-04-0806), содержат рефлексы метастабильной фазы вольфрама (W-beta 03-065-6453). Синтез  $WO_3$  проводился в интервале температур от 400 до 650°C, затем все образцы  $WO_3$  были восстановлены при 500°C в водороде. При понижении температуры синтеза  $WO_3$ , как было отмечено выше, наблюдается рост вклада гексагонального beta- $WO_3$ . Соответственно после восстановления  $WO_3$  доля метастабильной beta-фазы вольфрама растет, и для синтеза при 400°C соотношение фаз стабильного и метастабильного вольфрама примерно одинаковое.

На рис. 2, *a* приведены SEM-снимки порошков оксида вольфрама, полученных пиролизом аэрозоля. Средний диаметр сферических частиц оксида вольфрама слабо зависит от температуры пиролиза, в отличие от раз-



**Рис. 2.** SEM-снимки полученных образцов: *a* — порошок оксида вольфрама, полученный пиролизом аэрозоля при 450°C; *b* — порошок металлического вольфрама, полученного из оксида  $WO_3$ , синтезированного при температуре 400°C с использованием волокнистой матрицы и восстановленного в атмосфере водорода при температуре 850°C.

мера кристаллитов. Например, для случая синтеза при температуре 450°C, показанного на рис. 2, *a*, размер кристаллитов, определенный из XRD данных, составлял  $\sim 25$  nm, в то время как размер частиц варьируется от  $\sim 150$  до  $\sim 800$  nm (рис. 2, *a*). Таким образом, синтез  $WO_3$  путем пиролиза аэрозоля приводит к формированию частиц, состоящих из множества нанокристаллов.

На рис. 2, *b* приведены SEM- снимки порошков вольфрама. Для получения этого образца на первой стадии был проведен синтез оксида вольфрама с использованием волокнистой матрицы, а затем металлический вольфрам был получен путем восстановления  $WO_3$  в водородной атмосфере при 850°C. Заметим, что в отличие от метода пиролиза аэрозоля, в этом методе размеры кристаллитов близки к размерам частиц. Из рис. 2, *b* видно, что размеры кристаллитов при высокой температуре восстановления достаточно большие, около 70 nm. Таким образом, варьирование температуры синтеза с использованием волокнистой матрицы и водородного восстановления является удобным способом получения нанокристаллов необходимых размеров с небольшим отклонением от среднего размера.

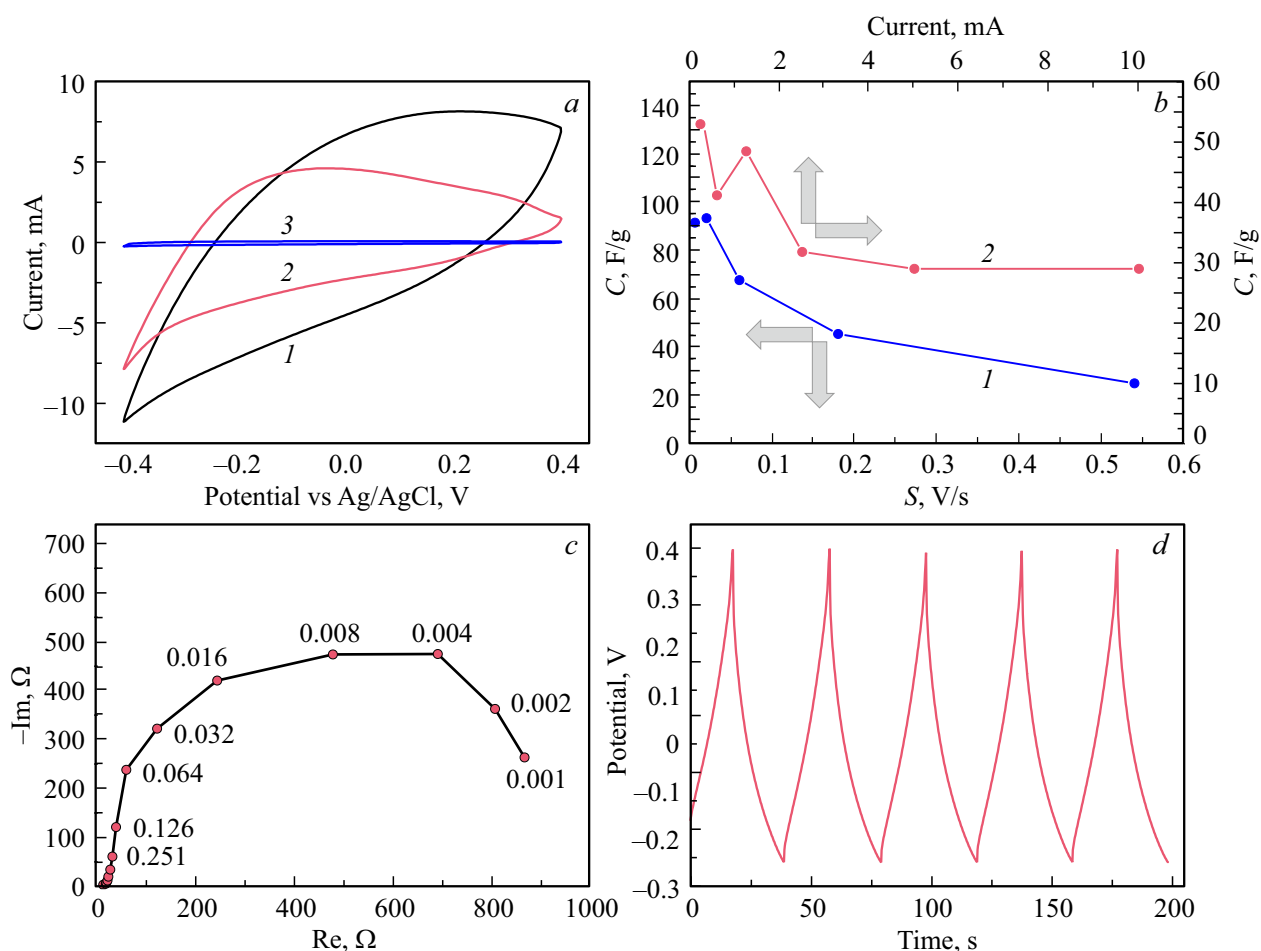
Проведены эксперименты по определению электрохимических характеристик электродов, полученных с добавлением нанопорошков оксида вольфрама и вольфрама. Электрохимические измерения проводились в трех-электродной электрохимической ячейке с электродом из фольги из нержавеющей стали площадью  $\sim 0.1$  cm<sup>2</sup> в качестве рабочего электрода. Суспензия образца в этаноле наносилась на рабочий электрод, после сушки порошок запрессовывался в электрод с помощью 12-тонного гидравлического пресса. Затем электрод подвергался кратковременной обработке в ультразвуковой ванне для удаления слабо закрепленного порошка.

Электрохимические характеристики измерялись методами циклической вольтамперометрии (CV), гальваностатическими измерениями заряда–разряда и импедансометрии.

На рис. 3, *a* приведены кривые CV (кривые 1 и 2) электрода с впрыснутым порошком вольфрама, синтезированным пиролизом с использованием волокнистой матрицы и последующего восстановления. Масса порошка вольфрама, нанесенного на электрод, определялась по разности масс исходного электрода и после прессования, и для электрода, результаты измерений которого приведены на рис. 3, составила 0.0006 g. Для сравнения на рис. 3, *a* приведена вольтамперограмма исходного стального электрода (кривая 3). Из сравнения кривых 1 и 3 на рис. 3, *a* видно, что емкость электрода из нержавеющей стали растет весьма значительно при добавлении небольшого количества порошка металлического вольфрама. Более того, удельная емкость электрода с вольфрамом была выше по сравнению со случаем электрода с оксидом вольфрама.

Для получения более подробной информации о емкостных характеристиках электрода с металлическим вольфрамом были измерены кривые CV с различными скоростями сканирования. Значения удельной емкости, вычисленные по CV-кривым, полученным при линейной развертке потенциала с постоянной скоростью от 6 mV/s до 540 mV/s, показаны на рис. 3, *b* (кривая 1). Низкочастотная емкость электрода с W составила  $\sim 90$  F/g.

Проведены измерения импеданса электрода при нулевом постоянном токе. Зависимость мнимой части сопротивления от действительной — годограф Найквиста для исследованного электрода, приведена на рис. 3, *c*. Наилучшая аппроксимация полученных данных соответствует модели ячейки с параллельно включенной



**Рис. 3.** Электрохимические характеристики стального электрода с впрыснутым порошком вольфрама: *a* — вольтамперограмма при скорости развертки потенциала 540 мВ/с (кривая 1) и 180 мВ/с (кривая 2), для сравнения приведены CV исходного стального электрода при скорости развертки потенциала 540 мВ/с (кривая 3); *b* — полученная из данных CV зависимость удельной емкости электрода от скорости развертки потенциала (кривая 1), также приведена зависимость емкости электрода от тока заряда, полученная из кривых заряда–разряда; *c* — годограф Найквиста электрода с W, рядом с экспериментальными точками указана соответствующая частота в Hz; *d* — кривые заряда–разряда для электрода с W при токе 0.6 мА.

емкостью 0.055 F и сопротивлением 920 Ohm. Соответственно удельная емкость, оцененная из данных по импедансометрии, составила 92 F/g.

Проведены также гальваностатические измерения заряда–разряда при постоянной плотности тока, ток через образец варьировался в интервале от 0.3 мА до 10 мА. На рис. 3, *d* показана кривая заряд–разряд для электрода с вольфрамом при токе 0.6 мА, а на рис. 3, *b* (кривая 2) — зависимость емкости от тока, полученная из измерений заряд–разряд. Значение емкости при низком значении тока около 53 F/g. Заметим, что определенная тремя вышеперечисленными методиками емкость электрода из нержавеющей стали с впрыснутым порошком наноразмерного вольфрама имеет близкие значения.

Обращает внимание псевдоемкостной характер кривых циклической вольтамперометрии (рис. 3, *a*). Такое поведение характерно для очень тонких, субмикронных пленок  $WO_3$  [15]. Таким образом, наблюдаемая большая

емкость электродов может быть отнесена к пленке оксида вольфрама на поверхности синтезированных наночастиц вольфрама. Субмикронный тонкий слой оксида на поверхности металлического вольфрама должен эффективно участвовать в создании электрохимической емкости, поскольку пленка оксида, выросшая на поверхности наночастиц вольфрама, имеет хороший электрический контакт с объемом металлической частицы. Высокая удельная поверхность электрода обеспечивается малыми размерами наночастиц вольфрама. В свою очередь наночастицы из металлического вольфрама, в отличие от частиц оксида вольфрама с низкой электропроводностью, создают хороший электрический контакт с металлической подложкой через туннельно-тонкий слой оксида. Поэтому предложенный в настоящей работе подход к созданию конденсаторного электрода с использованием металлических наночастиц, покрытых тонким слоем оксида, может иметь преимущество перед системой из оксидных частиц.

#### 4. Заключение

На примере наночастиц вольфрама реализован новый подход для получения материала электродов конденсаторов с высокой емкостью, основанный на использовании наноразмерных металлических частиц, покрытых субмикронной пленкой естественного окисла. Определены режимы получения нанопорошков вольфрама с контролируемыми размерами в зависимости от технологических условий синтеза. Наночастицы вольфрама получены путем термического восстановления оксида вольфрама в водороде. Измерены электрохимические характеристики электродов, полученных с добавлением синтезированных наночастиц вольфрама. Для емкости электрода, определенной тремя электрохимическими методами (CV, импедансной спектроскопии и характеристики заряда–разряда), получены близкие значения низкочастотной емкости в интервале  $\sim 50\text{--}90\text{ F/g}$ . Наблюдаемая высокая емкость электродов возникает благодаря субмикронной пленке оксида вольфрама на поверхности синтезированных наночастиц вольфрама.

- [17] Meijia Qiu, Peng Sun, Liuxue Shen, Kun Wang, Shuqin Song, Xiang Yu, Shaozao Tan, Chuanxi Zhao, Wenjie Mai. *J. Mater. Chem. A* **4**, 7266 (2016).
- [18] O.V. Tolochko, O.G. Klimova, S.S. Ordanian, D.I. Cheong, Y.M. Kim. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **21**, 192 (2009).
- [19] T. Acsente, R.F. Negrea, L.C. Nistor, C. Logofatu, E. Matei, R. Birjega, C. Grisolia, G. Dinescu. *Eur. Phys. J. D* **69**, 161 (2015).
- [20] P.K. Sahoo, S.S. Kalyan Kamal, M. Premkumar, T. Jagadeesh Kumar, B. Sreedhar, A.K. Singh, S.K. Srivastava, K. Chandra Sekhar. *Int. J. Refractory Met. & Hard Mater.* **27**, 784 (2009).
- [21] A.G. Souza Filho, P.T.C. Freire, O. Pilla, A.P. Ayala, J. Mendes Filho, F.E.A. Melo, V.N. Freire, V. Lemos. *Phys. Rev. B* **62**, 3699 (2000).

*Редактор К.В. Емцев*

#### Список литературы

- [1] C. Dhand, N. Dwivedi, X.J. Loh, A.N.J. Ying, N.K. Varma, R.W. Beuerman, R. Lakshminarayanan, S. Ramakrishna. *RSC Advances* **5**, 105003 (2015).
- [2] V.V. Makarov, A.J. Love, O.V. Sinitsyna, S.S. Makarova, I.V. Yaminsky, M.E. Taliansky, N.O. Kalinina. *Acta Nature* **6**, 35 (2014).
- [3] Patrick T. Moseley. *Meas. Sci. Technol.* **28**, 082001 (2017).
- [4] Ю.С. Гайдук, О.Г. Реутская, А.А. Савицкий, И.А. Таратын. *Приборы и методы измерений* **7**, 41 (2016).
- [5] В.В. Зуев, Р.И. Романов, В.Ю. Фоминский, М.В. Демин, В.В. Григорьев, В.Н. Неволин. *ФТП* **49**, 1262 (2015).
- [6] B. Urasinska-Wojcik, T.A. Vincent, M.F. Chowdhury, J.W. Gardner. *Sensors Actuators B* **239**, 1051 (2017).
- [7] Minkyu Cho, Inkyu Park. *J. Sensor Sci. Technol.* **25**, 103 (2016).
- [8] Y. Alesanco, A. Vi nuales, J. Rodriguez, R. Tena-Zaera. *Materials* **11**, 414 (2018).
- [9] Alice Lee-Sie Eh, Alvin WeiMingTan, Xing Cheng, Shlomo Magdassi, Pooi See Lee. *Energy Technol.* **6**, 33 (2018).
- [10] О.Я. Березина, Д.А. Кириенко, Н.П. Маркова, Г.Б. Стефанович. *Письма в ЖТФ* **41**, 7 (2015).
- [11] В.Ю. Фоминский, С.Н. Григорьев, Р.И. Романов, М.А. Волосова, А.И. Грунин, Г.Д. Тетерина. *Письма в ЖТФ* **42**, 1 (2016).
- [12] Nan Cui, Wenpeng Li, Zengfeng Guo, Xun Xu, Hongxia Zhao. *Catalysts* **8**, 225 (2018).
- [13] P. Dong, G. Hou, X. Xi, R. Shao, F. Dong. *Environ. Sci.: Nano* **4**, 539 (2017).
- [14] C. Byrne, G. Subramanian, S.C. Pillai. *J. Environmental Chem. Eng.* **3**, 8 (2017).
- [15] Zhenyin Hai, Mohammad Karbalaee Akbari, Zihan Wei, Chenyang Xue, Hongyan Xu, Jie Hu, Serge Zhuiykov. *Electrochim. Acta* **246**, 625 (2017).
- [16] Zijiong Li, Zhihua Zhou, Gaoqian Yun, Kai Shi, Xiaowei Lv, Baocheng Yang. *Nanoscale Res. Lett.* **8**, 473 (2013).