

Влияние механохимической активации и отжига на структуру и морфологию системы WO_3-NiO

М.А.Сайдүллаева

Лаборатория физики твердого тела, Институт ядерной физики Агентства Республики Казахстан по атомной энергии, Алматы, Казахстан

E-mail: mila.ibragimova1306@gmail.com

Аннотация. В работе исследованы процессы фазообразования и морфологической эволюции в системе WO_3-NiO при механохимическом синтезе и последующем термическом отжиге. Цель исследования заключалась в установлении влияния времени механической активации и температуры термообработки на фазовый состав и морфологические характеристики материалов, а также в определении условий формирования вольфрамата никеля $NiWO_4$.

Исследование выполнено с использованием рентгенофазового анализа, рамановской спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что изменение продолжительности механического помола не приводит к образованию новых фаз и сопровождается сохранением исходного фазового состава смеси WO_3-NiO . Рамановская спектроскопия неотожжённых образцов подтверждает присутствие моноклинной фазы WO_3 . Показано, что термический отжиг при температуре 500 °C и выше инициирует образование моноклинной фазы $NiWO_4$.

Морфологические исследования показали, что исходные порошки представлены агрегатами сферических наночастиц. Формирование фазы $NiWO_4$ сопровождается изменением морфологии частиц, тогда как дальнейшее повышение температуры отжига способствует росту зерен и повышению степени структурного упорядочения. При температуре 1000°C наблюдается формирование крупных зерен сферической формы с дендритоподобными выростами.

Установлено, что механохимическая активация способствует накоплению структурных дефектов и увеличению площади контакта между реагентами, что облегчает последующее протекание твёрдофазной реакции между NiO и WO_3 при термической обработке. Полученные результаты расширяют представления о механизмах формирования вольфраматов переходных металлов и могут быть использованы при разработке функциональных оксидных материалов для каталитических, фотокаталитических и энергетических применений.

Ключевые слова: наноккомпозит, керамика, оксид вольфрама, механохимический синтез, вольфрамат никеля

Поступила 11.02.2026. После доработки 10.06.2026. Принята к печати 11.06.2026. Доступно онлайн 30.06.2026.

Введение

В настоящее время эффективное создание наноматериалов на основе смешанных оксидов металлов приобрело огромное значение благодаря их широкому применению в междисциплинарных областях. Среди различных смешанных оксидов металлов особое внимание привлекают вольфраматы переходных металлов с формулой MWO_4 благодаря их уникальным химическим, физическим, структурным и фотолюминесцентным свойствам. Они могут использоваться в качестве фотоанодов, матриц для лазеров, оптических волокон, сцинтилляционных детекторов, катализаторов, датчиков влажности и пигментов [1–3]. В этой группе MWO_4 вольфрамат никеля ($NiWO_4$) является важной неорганической солью благодаря своему потенциалу применения в различных отраслях промышленности, таких как катализаторы [4] и датчики влажности [5]. Кроме того, $NiWO_4$ может широко использоваться в других областях, таких как микроволновые устройства [6], фотоаноды [7], сцинтилляционные материалы [8] и микроволновые приложения [9].

Химические и физические свойства оксидов металлов и, в частности, вольфраматов, как правило, зависят от способа синтеза. До настоящего времени были предложены различные процессы для синтеза наноразмерных кристаллов $NiWO_4$ с различной морфологией. Эти предложенные методы, включая соосаждение [10], метод полимерных прекурсоров [11], модифицированная цитратно-комплексная техника [12], гидротермальный метод [13], метод расплавленных солей [14], распылительный пиролиз [6] и синтез методом жидкостного сжигания [15] имеют свои преимущества и связанные с ними ограничения.

Согласно источникам, механохимическая активация является подходящим методом для получения сложных керамик и обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционными методами. Процесс позволяет получать чистую фазу при более низких температурах, обеспечивает высокую химическую однородность и чистоту конечного продукта [16], а также предоставляет возможность регулировать размер кристаллитов и морфологические характеристики образцов. В отличие от методов соосаждения или золь-гель синтеза, здесь нет необходимости в удалении анионов, характерных для солей металлов, используемых в качестве сырья, метод позволяет проводить синтез без использования растворителей, что соответствует принципам устойчивого развития (SDGs).

В связи с этим целью настоящей работы являлось изучение процесса фазообразования вольфрамата никеля ($NiWO_4$) в ходе механохимического синтеза. Особое внимание уделено анализу эволюции фазового состава и структурного состояния исходных оксидных компонентов в зависимости от параметров механической активации. Также исследовано влияние последующего термического отжига на формирование целевой фазы $NiWO_4$. Полученные результаты направлены на углубление понимания механизмов механохимического синтеза и оптимизацию условий получения наноструктурированных вольфраматов никеля.

Материалы и методы

Для получения керамики на основе вольфрамата никеля $NiWO_4$ использовались оксид вольфрама (WO_3) и оксид никеля (NiO). Исходные оксиды смешивались в равном мольном соотношении. Все исходные компоненты были приобретены у компании Sigma Aldrich, химическая чистота реактивов составляла порядка 99.95 %.

Непосредственно сам твердофазный синтез керамики проводился в планетарной шаровой мельнице Fritsch Premium line Pulverisette №7. Смесь подвергалась интенсивной механической обработке. Для измельчения применялись флаконы и шары из нержавеющей стали. Процесс проводился в воздушной среде при скорости вращения 500 об/мин, при этом соотношение массы шаров к массе порошка составляло 10:1. Время обработки изменялось в диапазоне 3–10 ч. Во избежание перегрева камеры после каждых 30 мин работы выдерживались паузы продолжительностью 60 мин.

Полученные после механической обработки аморфные образцы подвергались термическому отжигу в атмосфере воздуха при температурах 600–1000 °С. Термический отжиг проводился в муфельной печи Nabertherm LE 4/11/R6 (Nabertherm, Лилиенталь, Германия) при скорости нагрева 10 °С/мин. При достижении необходимой температуры образцы выдерживались в течение 6 часов.

Морфология и размеры наночастиц были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на сканирующем электронном микроскопе Helios 5 CX, Thermo Fisher. Элементный анализ образцов был проведён с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Определение деформационных искажений, связанных с изменением фазового состава синтезированных керамик, было изучено с применением метода рамановской спектроскопии. Съёмка спектров проводилась на Enspecr M532, работающего на длине волны 532 нм.

Изучение структурных параметров и фазового состава полученных образцов проводилось методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Rigaku SmartLab с CuK α излучением в геометрии Брегга-Брентано. Съёмка дифрактограмм осуществлялась на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE ECO (Bruker, Карлсруэ, Германия) в геометрии Брегг – Брентано в угловом диапазоне $2\theta=20-80^\circ$, с шагом 0.03° и временем набора дифрактограммы в одной точке 1 сек.

Результаты и обсуждения

На рисунке 1 представлены результаты рентгенофазового анализа порошков системы WO₃-NiO после механохимической обработки различной продолжительности. Установлено, что после механохимического синтеза образцы содержат смесь фаз оксида никеля (PDF-01-071-1179) и оксида вольфрама (PDF-01-072-0677). Сохранение формы и относительных интенсивностей дифракционных пиков для образцов, перемалываемых при различной продолжительности помола, указывает на стабильность фазового состава и отсутствие процессов фазовых превращений в условиях длительного механического воздействия.

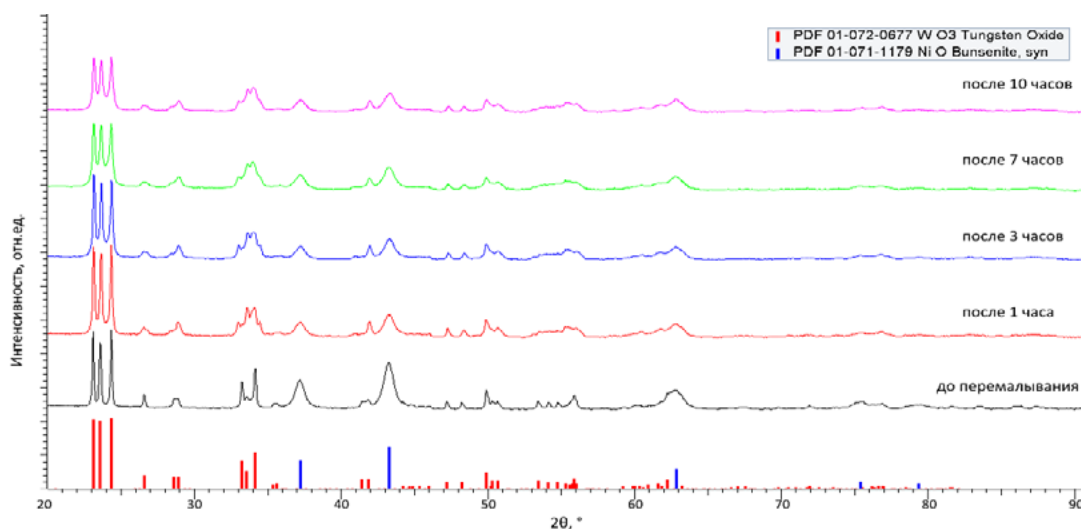


Рисунок 1. Результаты рентгенофазового анализа порошков WO₃-NiO до помола и после 1, 3, 7, 10 часов перемалывания

Следует отметить, что механохимическая активация не приводит к непосредственному образованию фазы NiWO₄. Увеличение времени механического помола исходных порошков оказывает существенное влияние на процессы их структурно-морфологической эволюции. Продолжительный помол приводит к интенсификации дробления частиц, снижению их среднего размера и увеличению количества структурных дефектов на поверхностях и в объёме зерен. При этом важно отметить, что, несмотря на высокую степень механического воздействия, исходные компоненты сохраняют свою фазовую и структурную стабильность, что свидетельствует о достаточной устойчивости их кристаллических решёток к процессам механохимической активации.

Несмотря на сохранение набора дифракционных максимумов WO₃ и NiO при увеличении времени механической активации до 10ч, наблюдается снижение интенсивности и уширение рефлексов, что может быть связано с уменьшением размера кристаллитов, накоплением дефектов и частичной аморфизацией материала.

На рисунке 2 представлены СЭМ изображения порошков после механохимического синтеза. Из представленных данных видно, что из-за действия электростатических сил и высокой поверхностной энергии образцы представляют собой крупные конгломераты, состоящие из шароподобных наночастиц. Изменение условий механохимического синтеза приводит к изменению морфологии и размеров исследуемого образцов.

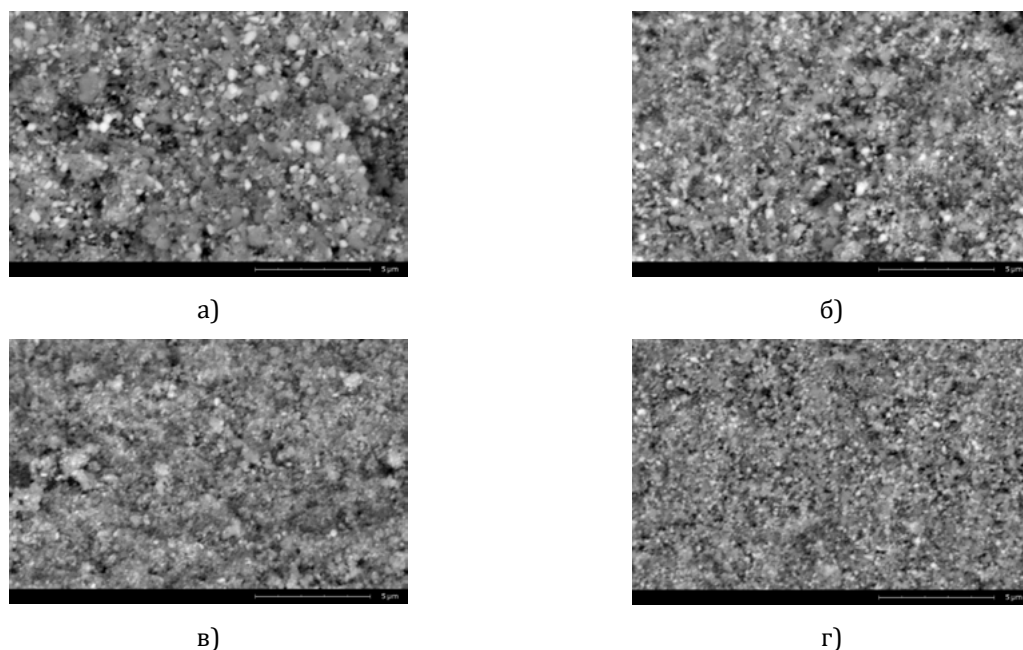


Рисунок 2. РЭМ изображения исследуемых порошков после механосинтеза
а) после 1 часа помола; б) после 3 часов помола;
в) после 7 часов помола; г) после 10 часов помола

Для уточнения структурного состояния образцов была проведена рамановская спектроскопия. На рисунке 3 (а) показаны рамановские спектры неотожжённых порошков WO_3-NiO с разными длительностями помола. На спектрах исходных порошков наблюдаются пики при 137, 275, 718 и 808 cm^{-1} , которые соответствуют моноклинной фазе $m-WO_3$, что хорошо согласуется с результатами рентгеноструктурного анализа. Пик при 808 cm^{-1} характеризует O-W-O растягивающие колебания, при 718 cm^{-1} растягивающие колебания W-O, а при 275 cm^{-1} W-O-W деформационные колебания. Мода при 137 cm^{-1} может указывать на дефекты в WO_3 . Существенных изменений положения и интенсивности полос при увеличении времени механической обработки не наблюдается, что подтверждает результаты рентгенофазового анализа о сохранении исходного фазового состава.

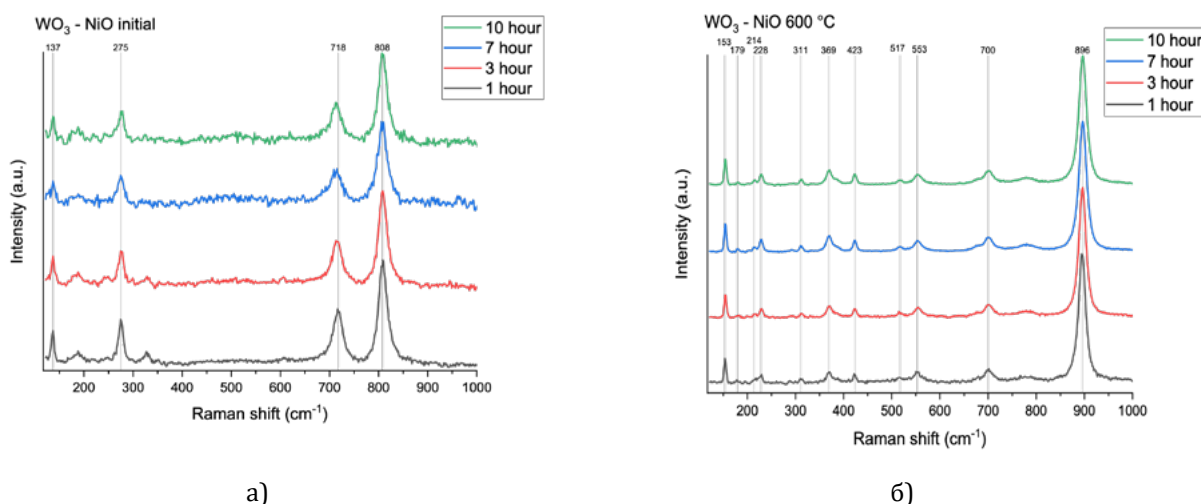


Рисунок 3. Рамановские спектры порошков WO_3-NiO :
а - неоттоженные; б - отжиг 600°C

Для исследования процессов фазообразования образцы подвергались последующему термическому отжигу. На рисунке 3 (б) приведены рамановские спектры порошков, отожжённых при температуре 600°C.

После термической обработки в спектрах появляются полосы при 153, 179, 214, 228, 311, 369, 423, 517, 553, 700 и 896 cm^{-1} (таблица 1), которые относятся к $NiWO_4$. Колебательные моды в рамановских спектрах воль-

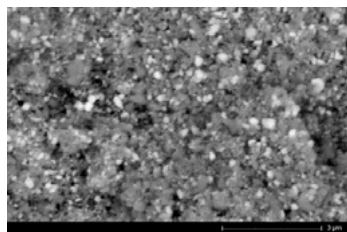
фрагментов могут быть разделены на внешние ($< 600 \text{ см}^{-1}$), связанные с движением искажённых октаэдров NiO₆, и внутренние ($> 600 \text{ см}^{-1}$), обусловленные колебаниями октаэдров WO₆. Пик с максимальной интенсивностью, наблюдаемый при 896 см^{-1} , соответствует моде Ag и обусловлен симметричным растяжением наиболее короткой связи W-O.

Анализ спектров образцов, отожжённых в диапазоне температур 700–1000 °С, показал сохранение набора колебательных мод, характерных для фазы NiWO₄. Отсутствие существенных изменений положения полос свидетельствует о структурной стабильности сформированной фазы в исследуемом температурном диапазоне.

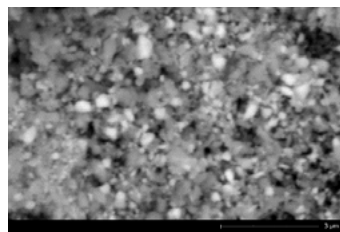
Таблица 1. Колебательные моды WO₃ – NiO 600°С

Рамановский сдвиг, см-1	Мода	Рамановский сдвиг, см-1	Мода
153	Ag	423	Ag
179	Bg	517	Bg
214	Bg	553	Ag
228	Ag	700	Ag
311	Ag	896	Ag
369	Ag		

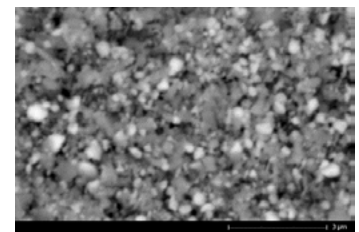
Морфологические особенности образцов после термической обработки представлены на рисунке 4. При температурах отжига до 400 °С существенных изменений морфологии частиц не наблюдается. Образцы сохраняют агломерированное состояние, характерное для механически активированных порошков. Данный результат хорошо согласуется с данными рентгенофазового анализа, согласно которым в указанном температурном диапазоне фазовый состав остаётся представленным смесью WO₃ и NiO.



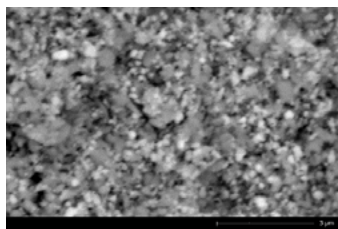
а)



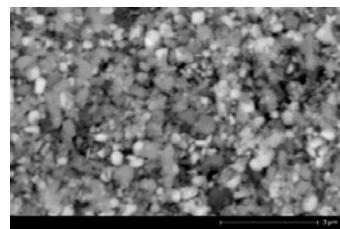
б)



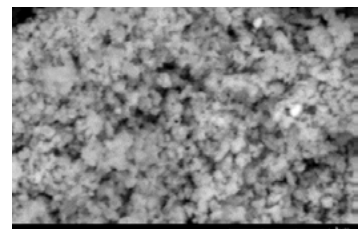
в)



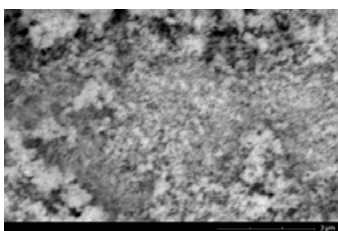
г)



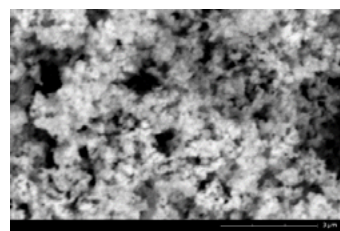
д)



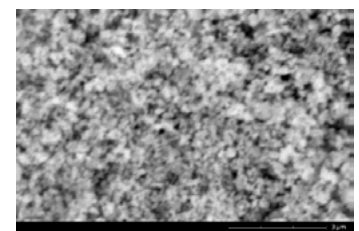
е)



ж)



з)



и)



к)

л)

Рисунок 4. РЭМ изображения исследуемых образцов керамик при вариации температуры отжига
а) после перемалывания; отжиг при температурах:
а) 100 °С; в) 200 °С; г) 300 °С; д) 400 °С; е) 500 °С; ж) 600 °С; з) 700 °С; и) 800 °С; к) 900 °С; л) 1000 °С

Наиболее значительные изменения наблюдаются при температуре 500 °С. В этот момент происходит формирование преобладающей фазы NiWO_4 , сопровождающееся изменением морфологии частиц и появлением более однородной структуры. Согласно данным рентгенофазового анализа, в образце сохраняется небольшое количество остаточной фазы NiO .

Формирование NiWO_4 при температуре около 500 °С связано с протеканием твёрдофазной реакции между оксидом никеля и оксидом вольфрама. В процессе механохимической обработки происходит накопление дефектов кристаллической структуры, включая дислокации, вакансии и области локальных напряжений. Кроме того, измельчение порошков приводит к существенному увеличению площади контакта между реагентами. Известно, что подобные дефекты служат дополнительными путями ускоренной диффузии и снижают энергетический барьер протекания твёрдофазных реакций. В результате последующий нагрев обеспечивает взаимную диффузию катионов Ni^{2+} и W^{6+} через межфазные границы и образование термодинамически стабильной моноклинной фазы NiWO_4 . Аналогичные механизмы фазообразования ранее были описаны для механохимически активированных оксидных систем и вольфраматов переходных металлов [16–18].

При дальнейшем повышении температуры отжига происходит развитие процессов кристаллизации и структурного упорядочения образующейся фазы. Это сопровождается ростом зерен вследствие повышения диффузионной подвижности атомов и уменьшения общей поверхностной энергии системы. При температуре 1000 °С формируются крупные зерна сферической формы с характерными дендритоподобными выростами.

Данный результат согласуются со спектрами рентгеноструктурного анализа, которые отражают кинетику изменений фазового состава нанокompозитных керамик. Согласно полученным данным, основные изменения наблюдаются при температуре отжига 500 °С и выше, при которых происходит образование фазы NiWO_4 (PDF-00-015-0755) с моноклинным типом кристаллической структуры. В случае термического отжига при температурах ниже 500 °С фазовый состав исследуемых порошков представлен смесью двух фаз оксида никеля и оксида вольфрама.

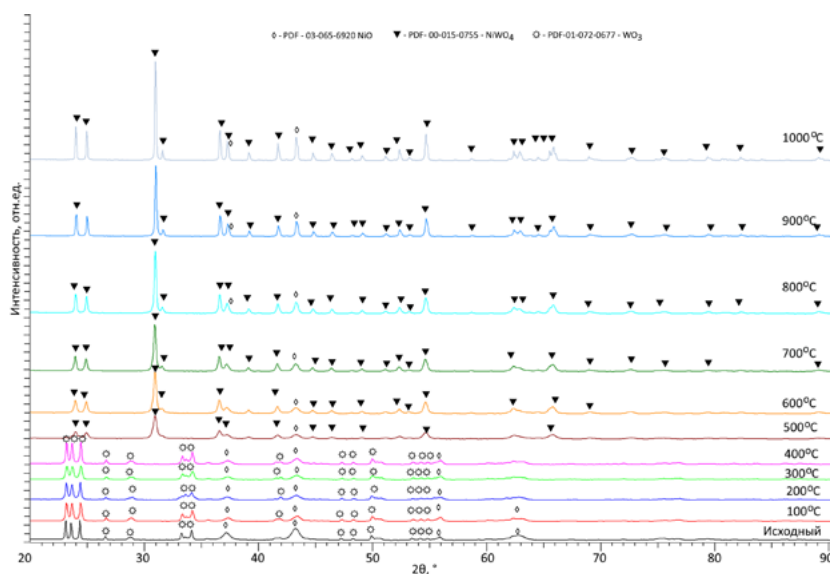


Рисунок 5. Результаты рентгенофазового анализа
исследуемых порошков в зависимости от температуры отжига

На рисунке 6 представлены результаты количественного фазового анализа образцов, отражающие изменение весовых долей фаз в зависимости от температуры отжига. Количественная оценка содержания фаз была выполнена на основании данных рентгенофазового анализа методом вычисления весовых вкладов, в основе которого лежит определение площадей дифракционных рефлексов каждой фазы с последующим определением площади всей дифрактограммы. Для оценки использовались также корундовые числа, использование которых позволяет определить более точно весовые вклады каждой фазы.

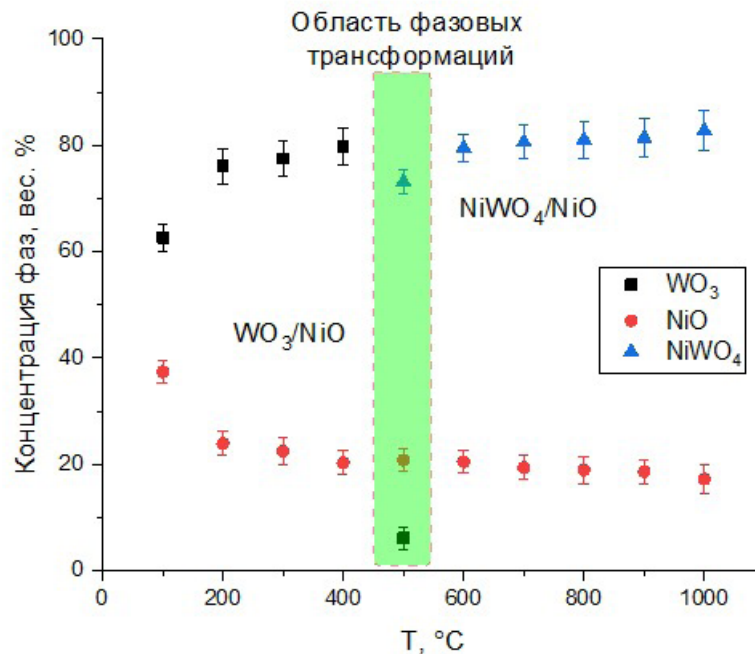


Рисунок 6. Результаты оценки весовых вкладов установленных фаз в составе порошков при вариации температуры отжига

Установлено, что в диапазоне температур 100–400 °C фазовый состав представлен смесью WO_3 и NiO. При этом содержание WO_3 возрастает от 62 до 80 вес. %, тогда как доля NiO уменьшается от 38 до 20 вес. %. В области температур около 500 °C наблюдается резкое изменение фазового состава, связанное с началом формирования фазы $NiWO_4$.

После образования вольфрамата никеля основную часть материала составляет фаза $NiWO_4$, весовой вклад которой увеличивается от 74 до 83 вес. % при повышении температуры отжига от 500 до 1000 °C. Одновременно наблюдается постепенное уменьшение содержания остаточной фазы NiO с 20 до 17 вес. %, что свидетельствует о дальнейшем протекании твёрдофазной реакции между исходными оксидными компонентами.

Полученные результаты подтверждают наличие температурного интервала 450–550 °C, в котором происходит основная стадия фазообразования. Формирование $NiWO_4$ связано с активацией диффузионных процессов между частицами NiO и WO_3 , предварительно активированными в ходе механической обработки. Накопление дефектов кристаллической структуры и увеличение площади контакта между реагентами способствуют снижению энергетического барьера твёрдофазной реакции и обеспечивают образование термодинамически стабильной фазы $NiWO_4$ при сравнительно низкой температуре отжига.

Дальнейшее повышение температуры сопровождается увеличением степени кристалличности образующейся фазы и уменьшением содержания остаточных исходных компонентов, что хорошо согласуется с результатами рамановской спектроскопии и морфологических исследований.

Таким образом, механохимическая обработка смеси WO_3 -NiO обеспечивает эффективную активацию реагентов за счёт накопления структурных дефектов и увеличения площади контакта между частицами. Последующий отжиг при температуре 500 °C и выше инициирует образование фазы $NiWO_4$, а дальнейшее повышение температуры способствует структурному упорядочению материала и росту зерен.

Заключение

В ходе проведённых исследований установлено, что продолжительность механического помола исходных порошков NiO-WO₃ оказывает значительное влияние на их структурно-морфологические характеристики. Продленный помол приводит к уменьшению среднего размера частиц и увеличению концентрации структурных дефектов, при этом фазовая стабильность исходных компонентов сохраняется, что свидетельствует о высокой устойчивости их кристаллических решёток к механохимической активации.

Рентгенофазовый анализ показал, что формирование устойчивой фазы NiWO₄ начинается при температуре около 500 °С, обеспечивая протекание твёрдофазных реакций и рост кристаллитов новой фазы, что хорошо согласуется с результатами рамановской спектроскопии. Повышение температуры отжига способствует структурному упорядочению, уменьшению дефектов и укрупнению зерен, что отражает термическую стабилизацию материала и закономерное снижение удельной поверхности. При этом следует также отметить, что формирование фазы NiWO₄ при температуре 500°C и выше происходит с формированием включений в виде фазы оксида никеля, однако весовой вклад данных включений снижается с 20 вес. % до 15 вес. % в зависимости от температуры отжига.

Таким образом, выявлены закономерности взаимосвязи между временем механического помола, условиями термообработки и структурно-фазовыми изменениями, позволяющие прогнозировать морфологию и фазовый состав конечного NiWO₄ материала в зависимости от параметров технологического процесса.

Благодарность

Исследование финансируется Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (No.BR28713281).

Вклад авторов

Автор провела механохимический синтез и отжиг нанокмполитов на основе WO₃-NiO, рентгеноструктурный анализ (XRD) и морфологические исследования (SEM/AFM). Обработала и проанализировала полученные данные, выявив влияние времени помола и температуры отжига на структуру и морфологию наноматериалов. Автор также подготовила текст статьи, оформила графики и таблицы, представив результаты в виде научной публикации.

Список литературы

1. F. A. Alharthi, H. S. Alanazi, A. A. Alsyahi, and N. Ahmad, Hydrothermal Synthesis, Characterization and Exploration of Photocatalytic Activities of Polyoxometalate: Ni-CoWO₄ Nanoparticles, *Crystals* 11, 456 (2021). <https://doi:10.3390/cryst11050456>
2. J. U. Lee, J. H. Kim, and J. S. Lee, Emergent CuWO₄ Photoanodes for Solar Fuel Production: Recent Progress and Perspectives, *Catalysts* 13, 1408 (2023). <https://doi:10.3390/catal13111408>
3. H. Eranjaneya and G. T. Chandrappa, Selective synthesis of scheelite/perovskite CdWO₄ nanoparticles: a mechanistic investigation of phase formation and property correlation, *J. Solgel Sci. Technol.* 85, 585–594 (2018). <https://doi:10.1007/s10971-017-4545-2>
4. R. C. Pullar, S. Farrah, and N. McN. Alford, MgWO₄, ZnWO₄, NiWO₄ and CoWO₄ microwave dielectric ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27, 1059–1063 (2007). <https://doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.085>
5. G. Alpysova et al., Characterization of ZnWO₄, MgWO₄, and CaWO₄ Ceramics Synthesized in the Field of a Powerful Radiation Flux, *Ceramics* 7, 1085–1099 (2024). <https://doi:10.3390/ceramics7030071>
6. M.I. Osotsi et al., Synthesis of ZnWO₄-x nanorods with oxygen vacancy for efficient photocatalytic degradation of tetracycline, *Progress in Natural Science: Materials International* 28, 408–415 (2018). <https://doi:10.1016/j.pnsc.2018.01.007>
7. V.B. Mikhailik and H. Kraus, Performance of scintillation materials at cryogenic temperatures, *Physica Status Solidi B* 247, 1583–1599 (2010). <https://doi:10.1002/pssb.200945500>
8. H. Farsi and S. A. Hosseini, The electrochemical behaviors of methylene blue on the surface of nanostructured NiWO₄ prepared by coprecipitation method, *Journal of Solid State Electrochemistry* 17, 2079–2086 (2013). <https://doi:10.1007/s10008-013-2068-5>
9. M. Kozan, J. Thangala, R. Bogale, M. P. Mengüç, and M. K. Sunkara, In-situ characterization of dispersion stability of WO₃ nanoparticles and nanowires, *Journal of Nanoparticle Research* 10, 599–612 (2008). <https://doi:10.1007/s11051-007-9290-y>

10. T. Montini, V. Gombac, A. Hameed, L. Felisari, G. Adami, and P. Fornasiero, Synthesis, characterization and photocatalytic performance of transition metal tungstates, *Chem. Phys. Lett.* 498, 113–119 (2010). <https://doi:10.1016/j.cplett.2010.08.026>.
11. H. Eranjaneya, P. S. Adarakatti, A. Siddaramanna, and C. G. Thimmanna, Nickel tungstate nanoparticles: synthesis, characterization and electrochemical sensing of mercury(II) ions, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 30, 3574–3584 (2019). <https://doi:10.1007/s10854-018-00635-9>.
12. W. Xiang et al., One-Step Molten Salt Constructing Double S-Scheme K_{0.2}WO₃/NiO/NiWO₄ Heterojunction for Photocatalytic CO₂ Reduction, *Molecules* 30, 1804 (2025). <https://doi:10.3390/molecules30081804>.
13. M. Senna, The Optimization of Mechanochemical Processes toward Functional Nanocomposite Materials, *Powders* 2, 659–677 (2023). <https://doi:10.3390/powders2030041>.
14. R. Lozano-Rosas, D. G. Lamas, F. Sánchez-Ochoa, G. H. Cocolletzi, T. V. K. Karthik, and M. J. Robles-Águila, CO₂ sensing properties of WO₃ powder: experimental and theoretical studies, *Applied Physics A* 127, 815 (2021). <https://doi:10.1007/s00339-021-04960-5>.
15. N. A. Lima et al., NiWO₄ powders prepared via polymeric precursor method for application as ceramic luminescent pigments, *Journal of Advanced Ceramics* 9, 55–63 (2020). <https://doi:10.1007/s40145-019-0347-z>.
16. H. Harshan, K. P. Priyanka, A. Sreedevi, A. Jose, and T. Varghese, Structural, optical and magnetic properties of nanophase NiWO₄ for potential applications, *Eur. Phys. J. B* 91, 287 (2018). <https://doi:10.1140/epjb/e2018-90382-3>.
17. M.N Mancheva., R.S., Iordanova. D.G. Klissurski, G.T. Tyuliev, B.N. Kunev, Direct Mechanochemical Synthesis of Nanocrystalline NiWO₄, *Journal of Physical Chemistry C*, 111(3), 1101–1104, (2007). <https://doi:10.1021/jp065071k>.
18. V. Sepelak, A. Duvel, M. Wilkening, K.-D. Becker, P. Heitjans Mechanochemical reactions and syntheses of oxides, *Chemical Society Reviews*, 42, 7507–7520, (2013). <https://doi:10.1039/C2CS35462D>.

М.А. Сайдуллаева

**Қатты дене физикасы зертханасы, Қазақстан Республикасы Атом энергиясы жөніндегі агентті-
гінің Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан**

(E-mail: mila.ibragimova1306@gmail.com)

WO₃-NiO жүйесінің құрылымы мен морфологиясына механохимиялық активация және күйдірудің әсері

Аңдатпа. Бұл зерттеу механохимиялық синтез және кейінгі термиялық күйдіру кезінде WO₃-NiO жүйесіндегі фазалық түзілу және морфологиялық эволюция процестерін зерттеді. Зерттеудің мақсаты механикалық белсендіру уақыты мен термиялық өңдеу температурасының материалдардың фазалық құрамы мен морфологиялық сипаттамаларына әсерін анықтау, сондай-ақ никель вольфраматты NiWO₄ түзілу шарттарын анықтау болды.

Зерттеу рентгендік дифракциялық талдау, Раман спектроскопиясы және сканерлеуші электронды микроскопияны қолдану арқылы жүргізілді. Механикалық фрезерлеу ұзақтығын өзгерту жаңа фазалардың түзілуіне әкелмейтіні және WO₃-NiO қоспасының бастапқы фазалық құрамының сақталуымен қатар жүретіні анықталды. Күйдірілмеген үлгілердің Раман спектроскопиясы моноклиндік WO₃ фазасының бар екенін растайды. 500°C және одан жоғары температурада термиялық күйдіру моноклиндік NiWO₄ фазасының түзілуін бастайтыны көрсетілген.

Морфологиялық зерттеулер бастапқы ұнтақтардың сфералық нанобөлшектердің агломераттарынан тұратынын көрсетті. NiWO₄ фазасының түзілуі бөлшектер морфологиясының өзгеруімен қатар жүреді, ал күйдіру температурасының одан әрі жоғарылауы дәннің өсуіне және құрылымдық реттілік дәрежесінің артуына ықпал етеді. 1000°C температурада дендриттік өсінділері бар ірі сфералық түйіршіктердің түзілуі байқалады.

Механохимиялық белсендіру құрылымдық ақаулардың жиналуына ықпал ететіні және реактивтер арасындағы жанасу аймағын арттыратыны, термиялық өңдеу кезінде NiO мен WO₃ арасындағы кейінгі қатты фазалық реакцияны жеңілдететіні анықталды. Бұл нәтижелер өтпелі металл вольфраматтарының түзілу механизмдері туралы түсінігімізді кеңейтеді және каталитикалық, фотокаталитикалық және энергетикалық қолданбалар үшін функционалды оксид материалдарын әзірлеуде қолданылуы мүмкін.

Түйін сөздер: нанокөмпит, керамика, вольфрам оксиді, механохимиялық синтез, никель вольфраматы.

M.A. Saidullaeva

Laboratory of Solid State Physics, Institute of Nuclear Physics of the Agency of the Republic of Kazakhstan for Atomic Energy, Almaty, Kazakhstan

(E-mail: mila.ibragimova1306@gmail.com)

The effect of mechanochemical activation and annealing on the structure and morphology of the WO₃-NiO system

Abstract. This study investigated the processes of phase formation and morphological evolution in the WO₃-NiO system during mechanochemical synthesis and subsequent thermal annealing. The aim of the study was to establish the influence of mechanical activation time and heat treatment temperature on the phase composition and morphological characteristics of the materials, as well as to determine the conditions for the formation of nickel tungstate NiWO₄.

The study was conducted using X-ray diffraction analysis, Raman spectroscopy, and scanning electron microscopy. It was found that changing the duration of mechanical milling does not lead to the formation of new phases and is accompanied by the preservation of the initial phase composition of the WO₃-NiO mixture. Raman spectroscopy of unannealed samples confirms the presence of a monoclinic WO₃ phase. Thermal annealing at 500°C and above is shown to initiate the formation of the monoclinic NiWO₄ phase.

Morphological studies revealed that the initial powders consisted of agglomerates of spherical nanoparticles. The formation of the NiWO₄ phase is accompanied by a change in particle morphology, while further increasing the annealing temperature promotes grain growth and an increase in the degree of structural ordering. At 1000°C, the formation of large spherical grains with dendritic outgrowths is observed.

It was found that mechanochemical activation promotes the accumulation of structural defects and increases the contact area between the reactants, facilitating the subsequent solid-phase reaction between NiO and WO₃ during heat treatment. These results expand our understanding of the formation mechanisms of transition metal tungstates and can be used in the development of functional oxide materials for catalytic, photocatalytic, and energy applications.

Keywords: nanocomposite, ceramic, tungsten oxide, mechanochemical synthesis, nickel tungstate.

References

1. F. A. Alharthi, H. S. Alanazi, A. A. Alsyaqi, and N. Ahmad, Hydrothermal Synthesis, Characterization and Exploration of Photocatalytic Activities of Polyoxometalate: Ni-CoWO₄ Nanoparticles, *Crystals* 11, 456 (2021). <https://doi:10.3390/cryst11050456>
2. J. U. Lee, J. H. Kim, and J. S. Lee, Emergent CuWO₄ Photoanodes for Solar Fuel Production: Recent Progress and Perspectives, *Catalysts* 13, 1408 (2023). <https://doi:10.3390/catal13111408>
3. H. Eranjaneya and G. T. Chandrappa, Selective synthesis of scheelite/perovskite CdWO₄ nanoparticles: a mechanistic investigation of phase formation and property correlation, *J. Solgel Sci. Technol.* 85, 585–594 (2018). <https://doi:10.1007/s10971-017-4545-2>
4. R. C. Pullar, S. Farrah, and N. McN. Alford, MgWO₄, ZnWO₄, NiWO₄ and CoWO₄ microwave dielectric ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27, 1059–1063 (2007). <https://doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.085>
5. G. Alpysova et al., Characterization of ZnWO₄, MgWO₄, and CaWO₄ Ceramics Synthesized in the Field of a Powerful Radiation Flux, *Ceramics* 7, 1085–1099 (2024). <https://doi:10.3390/ceramics7030071>
6. M.I. Osotsi et al., Synthesis of ZnWO₄-x nanorods with oxygen vacancy for efficient photocatalytic degradation of tetracycline, *Progress in Natural Science: Materials International* 28, 408–415 (2018). <https://doi:10.1016/j.pnsc.2018.01.007>
7. V.B. Mikhailik and H. Kraus, Performance of scintillation materials at cryogenic temperatures, *Physica Status Solidi B* 247, 1583–1599 (2010). <https://doi:10.1002/pssb.200945500>
8. H. Farsi and S. A. Hosseini, The electrochemical behaviors of methylene blue on the surface of nanostructured NiWO₄ prepared by coprecipitation method, *Journal of Solid State Electrochemistry* 17, 2079–2086 (2013). <https://doi:10.1007/s10008-013-2068-5>
9. M. Kozan, J. Thangala, R. Bogale, M. P. Mengüç, and M. K. Sunkara, In-situ characterization of dispersion stability of WO₃ nanoparticles and nanowires, *Journal of Nanoparticle Research* 10, 599–612 (2008). <https://doi:10.1007/>

s11051-007-9290-y

10. T. Montini, V. Gombac, A. Hameed, L. Felisari, G. Adami, and P. Fornasiero, Synthesis, characterization and photocatalytic performance of transition metal tungstates, *Chem. Phys. Lett.* 498, 113–119 (2010). <https://doi:10.1016/j.cplett.2010.08.026>.
11. H. Eranjaneya, P. S. Adarakatti, A. Siddaramanna, and C. G. Thimmana, Nickel tungstate nanoparticles: synthesis, characterization and electrochemical sensing of mercury(II) ions, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 30, 3574–3584 (2019). <https://doi:10.1007/s10854-018-00635-9>.
12. W. Xiang et al., One-Step Molten Salt Constructing Double S-Scheme K_{0.2}WO₃/NiO/NiWO₄ Heterojunction for Photocatalytic CO₂ Reduction, *Molecules* 30, 1804 (2025). <https://doi:10.3390/molecules30081804>.
13. M. Senna, The Optimization of Mechanochemical Processes toward Functional Nanocomposite Materials, *Powders* 2, 659–677 (2023). <https://doi:10.3390/powders2030041>.
14. R. Lozano-Rosas, D. G. Lamas, F. Sánchez-Ochoa, G. H. Cocolenzi, T. V. K. Karthik, and M. J. Robles-Águila, CO₂ sensing properties of WO₃ powder: experimental and theoretical studies, *Applied Physics A* 127, 815 (2021). <https://doi:10.1007/s00339-021-04960-5>.
15. N. A. Lima et al., NiWO₄ powders prepared via polymeric precursor method for application as ceramic luminescent pigments, *Journal of Advanced Ceramics* 9, 55–63 (2020). <https://doi:10.1007/s40145-019-0347-z>.
16. H. Harshan, K. P. Priyanka, A. Sreedevi, A. Jose, and T. Varghese, Structural, optical and magnetic properties of nanophase NiWO₄ for potential applications, *Eur. Phys. J. B* 91, 287 (2018). <https://doi:10.1140/epjb/e2018-90382-3>.
17. M.N Mancheva, R.S., Iordanova. D.G. Klissurski, G.T. Tyuliev, B.N. Kunev, Direct Mechanochemical Synthesis of Nanocrystalline NiWO₄, *Journal of Physical Chemistry C*, 111(3), 1101–1104, (2007). <https://doi:10.1021/jp065071k>.
18. V. Sepelak, A. Duvel, M. Wilkening, K.-D. Becker, P. Heitjans Mechanochemical reactions and syntheses of oxides, *Chemical Society Reviews*, 42, 7507–7520, (2013). <https://doi:10.1039/C2CS35462D>.

Сведения об авторах:

Сайдуллаева М.А. - автор для корреспонденции, инженер Лаборатории физики твердого тела, Астанинский филиал Института ядерной физики Агентства Республики Казахстан по атомной энергии, Алматы, Казахстан.

Сайдуллаева М.А. – хат-хабар авторы, Қазақстан Республикасы Атом энергиясы жөніндегі агенттігінің Ядролық физика институтының Астана филиалы Қатты дене физикасы зертханасының инженері, Алматы, Қазақстан.

M.A. Saidullaeva – the corresponding author, Engineer, Laboratory of Solid State Physics, Astana Branch of the Institute of Nuclear Physics of the Agency of the Republic of Kazakhstan for Atomic Energy, Almaty, Kazakhstan.



Copyright: © 2026 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY NC) license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).