

УДК 546.824-31

DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4847

Шифр специальности ВАК: 2.4.4

Синтез Магнели-фаз в высокоскоростной струе электроразрядной плазмы

И.И. Шаненков^{1,2}, Д.С. Никитин², А.Р. Насырбаев², А.И. Циммерман²✉, А.А. Сивков²

¹ Тюменский государственный университет, Россия, г. Тюмень

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск

✉ alextsimmer@yandex.ru

Аннотация. *Актуальность* исследования связана с поиском подходящих для разложения воды и получения водорода фотокаталитических материалов, которые проявляют активность при облучении видимым светом, а также являются доступными, химически стабильными и безопасными. В этой связи выделяется ряд материалов с общей формулой Ti_nO_{2n-1} ($n=2-10$), называемых Магнели-фазами. Несмотря на то, что Магнели-фазы проявляют существенно более высокую фотокаталитическую активность в сравнении с традиционными оксидами титана (рутилом, анатазом, брукитом), их практическое применение в настоящий момент крайне затруднено в связи со сложностью их синтеза. Перспективными являются подходы, обеспечивающие хорошо контролируемые условия с возможностью быстрой стабилизации системы, среди которых выделяются плазменные методы синтеза. *Цель:* разработка метода синтеза продукта, содержащего Магнели-фазы, в высокоскоростной струе электроразрядной плазмы. *Объекты:* дисперсные материалы, полученные в системе Ti-O. *Методы:* плазмодинамический синтез, рентгеновская дифрактометрия (рентгенофазовый анализ), сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия. *Результаты.* С использованием высокоскоростной струи электроразрядной плазмы, генерируемой коаксиальным магнитоплазменным ускорителем, проведены экспериментальные исследования по синтезу нестехиометрических оксидов титана в среде углекислого газа. Проведены исследования состава и микроструктуры полученных дисперсных продуктов. Выявлено, что материалы содержат Магнели-фазы Ti_nO_{2n-1} , а также традиционные стехиометрические рутил и анатаз. С точки зрения эффективности получения Магнели-фаз более привлекательным является одноимпульсный режим работы (содержание более 50 %), в то время как эффективность конверсии CO_2 выше в многоимпульсном режиме (до 10 % CO_2 переходит в CO). Отличительной особенностью синтезированных материалов как на микро-, так и на наноуровне является склонность к формированию частиц с высокой степенью сферичности. Нанофракция продуктов в основном состоит из округлых частиц с размерами до сотен нанометров, из которых к Магнели-фазам в первую очередь относятся наночастицы с характерной высокодефектной кристаллической структурой с дислокационными сдвигами.

Ключевые слова: оксид титана, Магнели-фазы, плазмодинамический синтез, электроразрядная плазма, наночастицы, электронная микроскопия, рентгеновская дифрактометрия

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда № 24-79-10113, <https://rscf.ru/project/24-79-10113/>.

Для цитирования: Синтез Магнели-фаз в высокоскоростной струе электроразрядной плазмы / И.И. Шаненков, Д.С. Никитин, А.Р. Насырбаев, А.И. Циммерман, А.А. Сивков // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 11. – С. 185–196. DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4847

UDC 546.824-31

DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4847

Synthesis of Magnéli phases in a high-speed electric discharge plasma jet

I.I. Shanenko^{1,2}, D.S. Nikitin², A.R. Nassyrbayev², A.I. Tsimmerman²✉, A.A. Sivkov²

¹ Tyumen State University, Tyumen, Russian Federation

² National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

✉ alextsimmer@yandex.ru

Abstract. Relevance. Currently, there is an active search for photocatalytic materials suitable for water decomposition and hydrogen production that exhibit activity when exposed to visible light, and are also accessible, chemically stable and safe. In this regard, a number of materials with the general formula Ti_nO_{2n-1} ($n=2-10$) are distinguished, they are called Magnéli phases. Despite the fact that Magnéli phases exhibit significantly higher photocatalytic activity compared to traditional titanium oxides (rutile, anatase, brookite), their practical application is currently extremely difficult due to the complexity of their synthesis. Promising approaches are those that provide well-controlled conditions with the possibility of rapid stabilization of the system, among which plasma synthesis methods stand out. **Aim.** To develop a method for synthesizing a product containing Magnéli phases in a high-speed jet of electric discharge plasma. **Objects.** Dispersed materials obtained in the Ti-O system. **Methods.** Plasma dynamic synthesis, X-ray diffractometry (X-ray phase analysis), scanning electron microscopy, transmission electron microscopy. **Results.** Using a high-speed jet of electric discharge plasma generated by a coaxial magneto-plasma accelerator, experimental studies were performed on the synthesis of non-stoichiometric titanium oxides in a carbon dioxide environment. The composition and microstructure of the obtained dispersed products were studied. It was revealed that the materials contain Magnéli phases Ti_nO_{2n-1} , as well as traditional stoichiometric rutile and anatase. From the point of view of the efficiency of obtaining Magnéli phases, the single-pulse mode of operation is more attractive (content over 50%), while the efficiency of CO_2 conversion is higher in the multi-pulse mode (up to 10% of CO_2 is converted into CO). A distinctive feature of the synthesized materials at both the micro- and nanolevels is the tendency to form particles with a high degree of sphericity. The nanofraction of the products mainly consists of rounded particles with sizes up to hundreds of nanometers, of which the Magnéli phases primarily include nanoparticles with a characteristic highly defective crystalline structure with dislocation shifts.

Keywords: titanium oxide, Magnéli phases, plasma dynamic synthesis, electric discharge plasma, nanoparticles, electron microscopy, X-ray diffraction

Acknowledgements: This work was supported by the Russian Science Foundation, grant number 24-79-10113, <https://rscf.ru/project/24-79-10113/>.

For citation: Shanenko I.I., Nikitin D.S., Nassyrbayev A.R., Tsimmerman A.I., Sivkov A.A. Synthesis of Magnéli phases in a high-speed electric discharge plasma jet. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 11, pp. 185–196. DOI: 10.18799/24131830/2024/11/4847

Введение

Наблюдающийся в настоящий момент экспоненциальный рост населения Земли создает колоссальную нагрузку на георесурсы планеты, прежде всего, в форме ископаемого топлива, которое продолжает удовлетворять большую часть энергетических потребностей человечества [1]. Тем не менее невозобновляемый характер ископаемого топлива и выделение при его сгорании токсичных и парниковых газов заставляют исследовательское сообщество рассматривать в качестве альтернативы различные возобновляемые энергетические ресурсы [2]. Водород сегодня считается одним из наиболее важных и перспективных альтернативных источников энергии [3]. При этом в действительности снизить потребление георесурсов и обеспечить их более энергоэффектив-

ное использование, а также уменьшить негативное воздействие на окружающую среду можно только при использовании «зеленого» водорода, произведенного без использования ископаемого топлива [4]. Это можно реализовать, прежде всего, в процессе фотокаталитического разложения воды, для протекания которого необходимо присутствие высокоэффективных катализаторов [5]. В последние десятилетия в качестве фотокатализаторов при разложении воды рассматриваются оксиды металлов [6], прежде всего, титана [7].

Сегодня оксиды титана занимают значительное место в различных отраслях промышленности, где они используются в качестве агента в красках, пластмассах, бумажном текстиле и чернилах, в косметических продуктах и пищевых добавках, корро-

зионностойких компонентах, антибактериальных веществах, в системах очистки воды и воздуха, а также для создания самоочищающихся поверхностей [8–10]. Выбор оксидов титана (в первую очередь, в наноразмерном состоянии) в качестве фотокаталитических материалов обусловлен их активностью при облучении светом, доступностью, высокой химической стабильностью, низкой токсичностью, повышенным коэффициентом пропускания света [11]. Наиболее изученными структурами в химической системе «титан–кислород» являются три кристаллические модификации стехиометрического TiO_2 : рутил, анатаз и брукит [12]. Существенный недостаток традиционных структур TiO_2 состоит в том, что они проявляют фотокаталитическую активность в основном при ультрафиолетовом излучении, которое составляет не более 5 % от общей энергии солнечного света [13].

Повышение каталитической эффективности Ti-O наноструктур при работе во всей области солнечного спектра возможно при использовании многочисленных нестехиометрических оксидов (субоксидов) титана. В этой связи выделяется ряд материалов с общей формулой $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($n=2-10$), называемых Магнели-фазами [14, 15]. Фактически Магнели-фазы – это структуры с очень высокими концентрациями точечных дефектов, образованные из исходной структуры рутила путем ряда кристаллографических сдвигов, что объясняет их необычную стехиометрию [16]. Изначально эти материалы привлекали внимание ученых своей высокой электропроводностью (близкой к металлической) и химической/термической стабильностью [17, 18]. Предполагается их использование в электропроводящих мембранах и электродах, применяемых при разложения загрязняющих веществ в воде и других средах, в аккумуляторных батареях, а также в микроэлектронике и микроэлектромеханических системах [19, 20]. В настоящий момент однозначно показано, что Магнели-фазы проявляют существенно более высокую фотокаталитическую активность в сравнении с традиционными оксидами титана, причем в условиях отсутствия какого-либо внешнего сокатализатора [21].

Практическое применение наноструктур на основе Магнели-фаз в настоящий момент затруднено в связи со сложностью их синтеза [22]. Обычно они синтезируются путем восстановления рутила TiO_2 при высоких температурах 600–1000 °С в следующей последовательности: $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($n>10$) $\rightarrow \text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($4<n<10$) $\rightarrow \text{Ti}_3\text{O}_5 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{TiO} \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}$ [23, 24]. Отсюда видно, что Магнели-фазы являются промежуточными продуктами, для выделения которых необходимо обеспечить хорошо контролируемые условия (включая температуру, время и наличие восстановителей) с высокой химической чистотой

реагентов и возможностью быстрой стабилизации системы в узком диапазоне фазовой диаграммы [23, 25]. Последнее особенно важно, поскольку процесс формирования Магнели-фаз может являться обратимым и приводить к образованию рутила [26]. Одним из наиболее перспективных подходов для обеспечения указанных условий и получения соответствующих структур системы Ti-O является синтез при термическом распылении в пламени или плазме [27–29]. В этом случае достигаются повышенные температуры в реакционной зоне при высоких скоростях нагрева и охлаждения системы [30]. Благодаря уникальным условиям, создаваемым в реакционной зоне, плазмохимический синтез является универсальным путем получения металлооксидных и других функциональных материалов [31–33].

В настоящей работе в качестве среды для реализации условий получения Магнели-фаз выбрана высокоскоростная струя электроразрядной плазмы. Плазмодинамический синтез зарекомендовал себя как успешный путь получения керамических материалов в дисперсной форме и в виде покрытий на металлических подложках [34–36]. Ранее авторами была показана возможность получения этим методом традиционных оксидов титана: рутила и анатаза [37]. Основной идеей подхода является проведение синтеза в атмосфере углекислого газа как менее окислительной среде в сравнении с кислородом или воздухом, что позволяет сформировать кислородные вакансии в структуре диоксида титана. В то же время, помимо реализации синтеза с образованием полезного продукта, в указанном процессе оказывается возможным разложение и утилизация CO_2 плазмой, что также является актуальной научно-исследовательской задачей.

Экспериментальная часть

Плазмодинамический синтез дисперсного продукта, содержащего оксиды титана в виде Магнели-фаз, осуществлялся с использованием классического коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ) с титановыми электродами (сплав ВТ-1-0, ГОСТ 19807-91). В табл. 1 представлен химический состав материала электродов КМПУ, определенный методом рентгенофлуоресцентного анализа. Такой материал обладает низким количеством примесей и может быть использован в качестве титансодержащего прекурсора для создания конечного оксидного порошка.

Таблица 1. Химический состав материала электродов ускорителя

Table 1. Chemical composition of accelerator electrode material

Элемент/Element	Ti	Fe	Al	Cr	Cu
Содержание/Content, wt. %	98,50	0,42	0,17	0,07	0,04

В качестве источника электропитания для КМПУ используется накопитель энергии емкостного типа (максимальное напряжение зарядки $U_C=5,0$ кВ, максимальная емкость $C=28,8$ мФ, максимальная запасенная энергия $W_C=360$ кДж), который выполнен в секционированном исполнении, что дает возможность осуществления многоимпульсного режима. Последний реализуется путем подачи с задержкой управляющих сигналов от многоканального генератора импульсов на блоки управления силовых ключей, подключенных к соответствующим секциям конденсаторных батарей накопителя энергии. Одноимпульсный режим работы осуществлялся при емкости накопителя $C=14,4$ мФ и зарядном напряжении $U_C=2,5$ кВ; многоимпульсный режим – при параметрах $C_1=C_2=C_3=C_4=7,2$ мФ и $U_C=2,5$ кВ.

При подключении к электродам КМПУ разности потенциалов от накопителя происходит пробой разрядного межэлектродного промежутка с формированием электрического разряда дугового типа. Плазменная перемычка, подвергаясь действию магнитных полей электрода-ствола и внешнего индуктора, начинает ускорение вдоль ускорительного канала. В процессе ускорения происходит процесс взаимодействия плазмы с конденсированным веществом металлической ускорительной системы, вызывающий эмиссию частиц, в результате чего образуется масса эродированного металла, находящегося в жидкофазном состоянии. Высокоплотная плазменная структура ускоряется до скоростей более 1 км/с, формируя в головном скачке уплотнения струи условия для синтеза различных химических соединений. Энергетические параметры режима, а именно ток разряда и напряжение на электродах, измеряются посредством трансформатора Роговского и омического делителя напряжения соответственно. Сигналы мгновенных тока и напряжения регистрируются с помощью цифрового осциллографа Tektronix TDS 1012.

Истечение высокоскоростной электроразрядной струи плазмы происходит в камеру-реактор, заполненную углекислым газом (CO_2) при нормальном давлении и комнатной температуре. Регистрация состава газообразной среды в камере-реакторе осуществляется с помощью газоанализатора (Тест-1). Углекислый газ можно назвать мягкой окислительной средой, поскольку окисление материалов в нем обычно осуществляется только при предварительном значительном возбуждении молекул CO_2 . В качестве воздействующего на газ фактора в настоящем случае выступает сама плазма, в которой достигается температура $\sim 10^4$ К [38]. В таких условиях может происходить разложение CO_2 с образованием свободных кислородных радикалов, которые способны приводить к окислению Ti. Основной идеей работы является то, что в подобной

системе будет происходить окисление металла в условиях дефицита кислорода. Как будет показано в дальнейшем, это способствует формированию недоокисленных модификаций оксидов.

Образованный в процессе плазмодинамического синтеза порошок собирался со стенок камеры-реактора и анализировался рядом методов. Исследование фазового состава дисперсных продуктов осуществлялось методом рентгеновской дифрактометрии с использованием дифрактометра Shimadzu XRD 7000S ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) с монохроматором Shimadzu CM-3121. Качественный фазовый анализ проводили в соответствии с базой данных PDF-4. Программное обеспечение PowderCell 2.4 было использовано для выполнения количественного анализа и оценочных расчетов. Микроструктура дисперсных продуктов изучалась с помощью сканирующей (СЭМ, микроскоп Hitachi TM-3000) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, Philips CM12).

Результаты и обсуждение

С использованием системы плазмодинамического синтеза были проведены эксперименты по синтезу Ti-O материалов при разных видах импульсного плазменного воздействия. В табл. 2 приведены параметры цикла экспериментов, где (и далее) $N_{\text{имп}}$ – количество импульсов, C – емкость накопителя, U_d – напряжение на электродах ускорителя в дуговой стадии, I_{max} – амплитуда рабочего тока разряда, P_{max} – амплитуда мощности разряда, W – выделившаяся энергия, $t_{\text{имп}}$ – время импульса разряда, $P_{\text{ср}}$ – среднее значение мощности разряда, $m_{\text{пор}}$ – масса синтезированного порошка. В случае многоимпульсного режима обращает на себя внимание понижение энергетических параметров импульсов, что логично ввиду понижения емкости в каждом из импульсов для снижения более длительных в сравнении с одноимпульсным режимом термических и электродинамических нагрузок на систему. При этом суммарная выделившаяся энергия оказывается в многоимпульсном режиме больше, чем в одноимпульсном (47,8 кДж vs 26,7 кДж). В итоге в многоимпульсном режиме нарабатывается большее по массе количество продукта.

Таблица 2. Параметры цикла экспериментов по плазмодинамическому синтезу Ti-O материалов

Table 2. Parameters of the experimental cycle on plasmadynamic synthesis of Ti-O materials

No.	$N_{\text{имп}}$ N_{pul}	C	U_d U_{arc}	I_{max}	P_{max}	W	$t_{\text{имп}}$ t_{pul}	$P_{\text{ср}}$ P_{av}	$m_{\text{пор}}$ m_{row}
		мФ mF	кВ kV	кА kA	МВт MW	кДж kJ	Мкс mcs	МВт MW	г/г
1	1	14,4	1,02	120,6	123,1	26,7	480	55,6	2,789
2	4	7,2	0,84	88,2	73,7	12,4	330	37,4	9,070
		7,2	0,77	91,8	70,3	11,9	300	39,7	
		7,2	0,77	90,0	68,9	11,9	320	37,5	
		7,2	0,77	88,2	67,5	11,6	304	38,1	

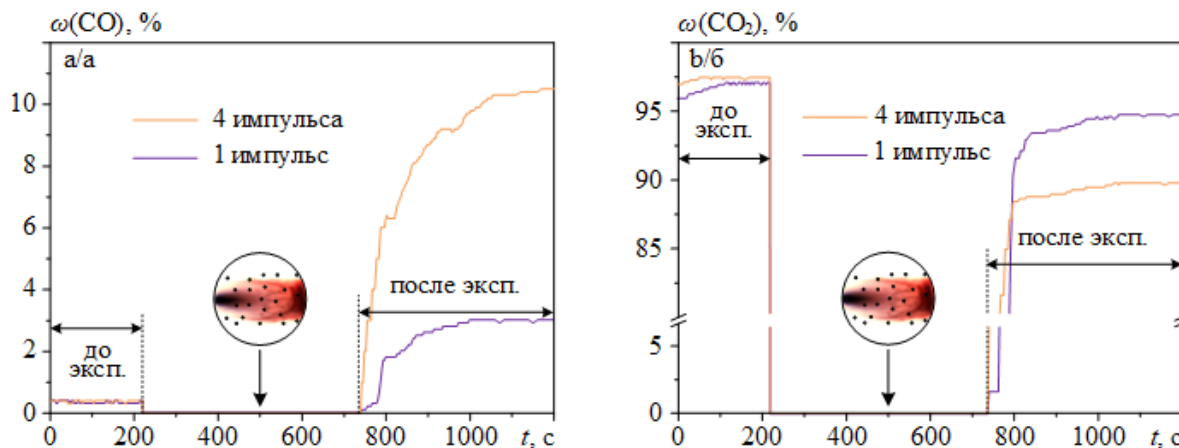


Рис. 1. Кривые изменения содержания CO (а) и CO₂ (б) в рабочей камере до и после экспериментов в одноимпульсном и многоимпульсном режимах работы

Fig. 1. Curves of changes in the content of CO (a) and CO₂ (b) in the working chamber before and after experiments in single pulse and multi-pulse operation mode

Важнейшим фактором в образовании оксидных материалов в процессе плазменного воздействия на углекислый газ является степень его разложения. На рис. 1 представлены кривые изменения содержания газов CO и CO₂ до и после экспериментов в одноимпульсном и многоимпульсном режимах, которые показывают, что плазменное воздействие приводит к разложению углекислого газа с формированием угарного газа. Это свидетельствует об однозначном образовании в процессе воздействия свободных радикалов кислорода, которые взаимодействуют с эродированным металлическим материалом, находящимся в жидкофазном состоянии. При этом в многоимпульсном режиме наблюдается более высокая степень разложения CO₂, чем в одноимпульсном (содержание CO₂ после плазменного воздействия 95 % vs 90 %). Этот факт обосновывается более высокоэнергетическим и длительным плазменным воздействием в случае многоимпульсного режима.

Полученные продукты без какой-либо предварительной подготовки исследованы методами рентгеновской дифрактометрии, результаты которой приведены на рис. 2 в виде соответствующих дифрактограмм. Качественный рентгенофазовый анализ показывает многофазность синтезированных материалов, в которых присутствуют как стехиометрические (TiO₂ рутил и анатаз), так и нестехиометрические кристаллические фазы (Ti₂O₃, несколько модификаций Ti₃O₅). Все обнаруженные нестехиометрические модификации относятся к Магнели-фазам, поскольку соответствуют общей формуле соединений Ti_nO_{2n-1}. Стоит отметить, что в продукте, вероятно, присутствуют и другие Магнели-фазы с более высоким *n*, которые обычно синтезируются совместно с основными модификациями [25].

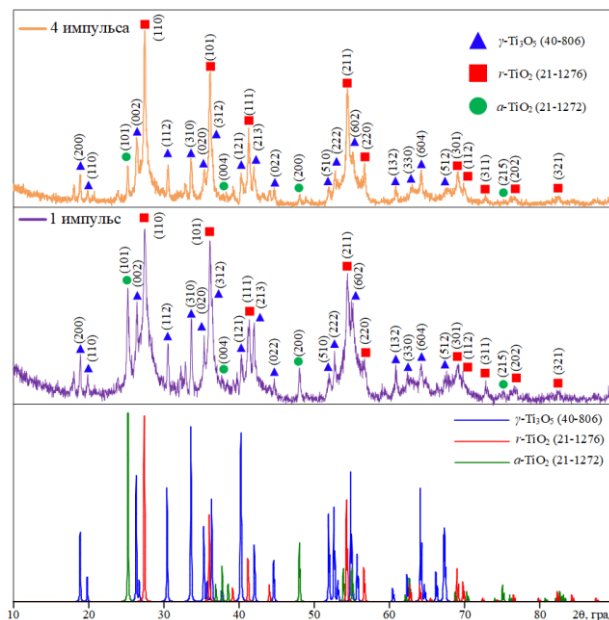


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы продуктов плазмодинамического синтеза, полученных в многоимпульсном и одноимпульсном режимах, а также эталонных кристаллических фаз основных компонентов продуктов

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of plasma dynamic synthesis products obtained in multi-pulse and single-pulse modes, as well as reference crystalline phases of the main components of the products

Результаты оценочного количественного анализа фазового состава продуктов синтеза приведены в табл. 3. Продукты синтеза характеризуются существенным содержанием устойчивой кристаллической модификации TiO₂, причем в большей степени в форме рутила. Его содержание может достигать до почти 60 % при использовании многоимпульсного режима. В одноимпульсном режиме оказыва-

ется возможным снижение содержания рутила до 38 % с одновременным повышением общего выхода Магнели-фаз до 52 %.

На рис. 3, 4 представлены результаты исследования микроструктуры полученных материалов методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Согласно иллюстрациям микроструктуры как на микро-, так и на нано-уровне, отличительной особенностью материалов является склонность к формированию частиц с высокой степенью сферичности, что ожидаемо в случае применения газофазного синтеза в форме плазменно-динамического метода [39]. При этом более сферически оформленный кристаллографический характер типичен для образца, полученного в многоимпульсном режиме. При анализе SEM-снимков этого образца (рис. 3) особенно выделяются крупные сферические и сфероподобные объекты размерами до нескольких десятков нм. Для структуры порошка, полученного в одноимпульсном режиме, они также характерны, однако в гораздо меньшем количестве. В этом случае формируются образования неправильной формы до 10 мкм. При более высоком увеличении видна внутренняя структура указанных типов микроразмерных объектов. Фактически они являются плотными спеками высоко-

дисперсных частиц до 1 мкм, образованных в результате длительного высокотемпературного воздействия, приводящего не только к синтезу новых соединений, но и гетерогенному зародышеобразованию с последующей рекристаллизацией частиц.

Таблица 3. Содержание кристаллических фаз в составе продуктов синтеза

Table 3. Content of crystalline phases in the composition of synthesis products

	Одноимпульсный режим Single-pulse mode	Многоимпульсный режим Multi-pulse mode
$\omega(\text{TiO}_2 \text{ рутил}), \%$ $\omega(\text{TiO}_2 \text{ rutile}), \%$ No. PDF 21-1276	38,37	59,84
$\omega(\gamma\text{-Ti}_2\text{O}_3), \%$ No. PDF 40-806	19,39	16,79
$\omega(\text{Ti}_3\text{O}_5), \%$ No. PDF 82-1137	26,09	14,91
$\omega(\text{Ti}_2\text{O}_3), \%$ No. PDF 21-1272	6,92	5,83
$\omega(\text{TiO}_2 \text{ рутил}), \%$ $\omega(\text{TiO}_2 \text{ rutile}), \%$ No. PDF 10-63	9,23	2,63
$\omega_{\Sigma}(\text{Магнели-фазы}), \%$ $\omega_{\Sigma}(\text{Magneli phases}), \%$	52,40	37,53

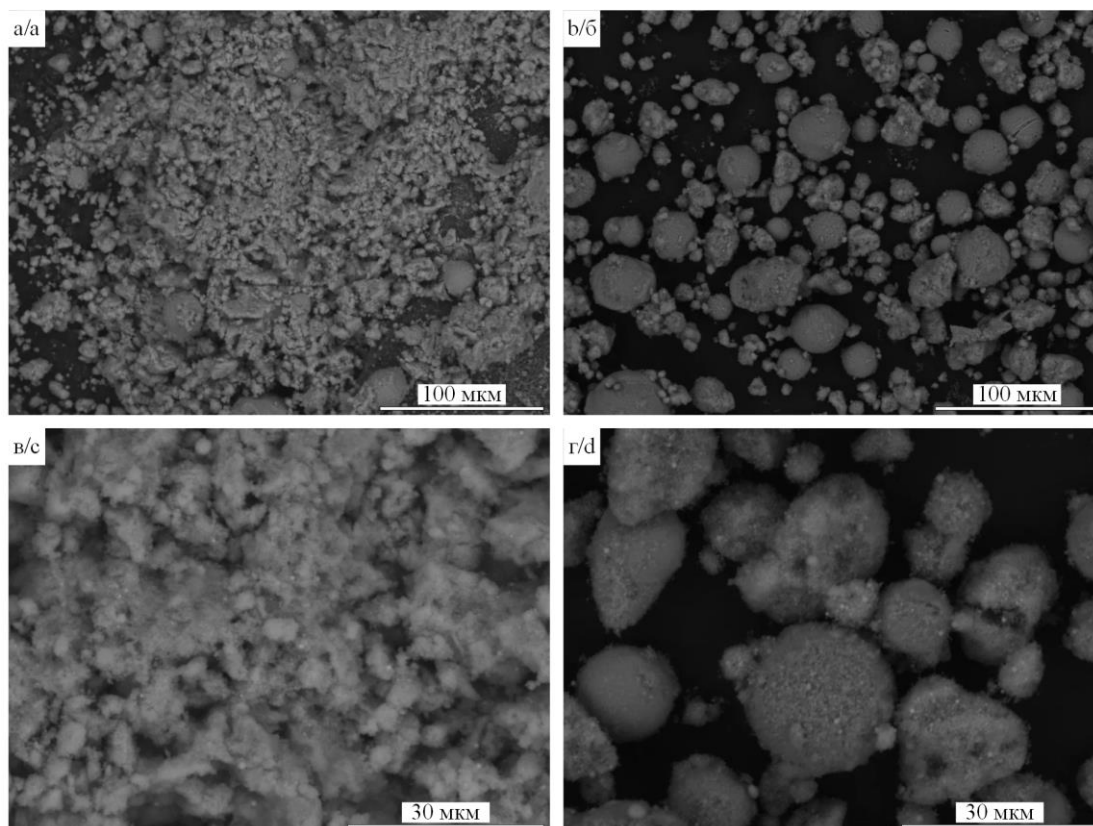


Рис. 3. Результаты сканирующей электронной микроскопии продуктов, синтезированных в одноимпульсном (а, в) и многоимпульсном (б, г) режимах

Fig. 3. Results of scanning electron microscopy of products synthesized in single-pulse (a, c) and multi-pulse (b, d) modes

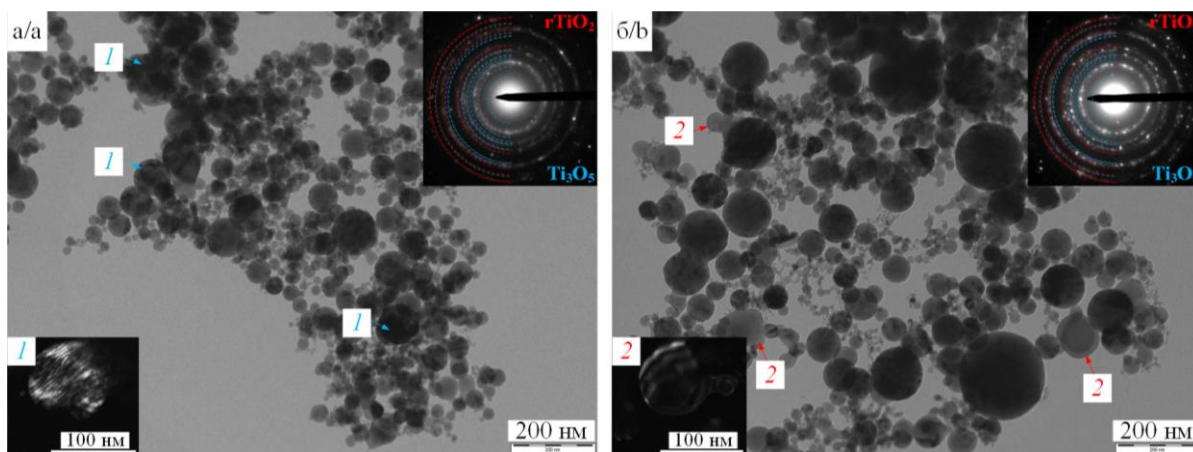


Рис. 4. Результаты просвечивающей электронной микроскопии (светлопольный снимок скопления, картина электронной дифракции на выделенной области, темнопольное изображение) продуктов, синтезированных в одноимпульсном (а) и многоимпульсном (б) режимах

Fig. 4. Results of transmission electron microscopy (bright-field image of the aggregate, electron diffraction pattern on the selected area, dark-field image) of products synthesized in single-pulse (a) and multi-pulse (b) modes

Данные просвечивающей электронной микроскопии (рис. 4) позволяют детально исследовать высокодисперсную фракцию синтезированных продуктов. По светлопольным снимкам продукты в основном состоят из округлых частиц с размерами до 100 и до 200 нм в случаях одноимпульсного и многоимпульсного режимов соответственно. Рост размеров частиц, вероятно, связан с большей длительностью процесса высокотемпературного воздействия. Картины электронной дифракции на выделенной области близки для исследуемых продуктов и представляют собой совокупность когерентных рефлексов нескольких кристаллических фаз, из которых выделяются, прежде всего, наибольшие по содержанию в продуктах рутил TiO_2 и $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$.

При сдвиге апертурной диафрагмы микроскопа в область рефлексов $110\text{ TiO}_2/002\text{ Ti}_3\text{O}_5$ получены темнопольные изображения светящихся плоскостей частиц скоплений. К сожалению, точная идентификация фазовой принадлежности подсвеченных частиц невозможна в силу крайней близости наиболее интенсивных дифракционных рефлексов, которые, согласно картине дифракции на выделенной области, соотносятся с рутилом и Магнели-фазой. При этом темнопольные снимки вносят важную роль в представлении о структуре синтезированных наночастиц. Так, наночастицы (1), синтезированные в одноимпульсном режиме, формируют характерную высокодефектную кристаллическую структуру, которая видна из многочисленных беспорядочно уложенных слоев с дислокационными сдвигами. В то же время в продукте, полученном в многоимпульсном режиме, наблюдается появление большего количества монокристаллических сферических (или многогранных) частиц (2), что идентифицируется по ровным экстинкционным контурам

в теле частиц. Возможно, такая тенденция связана именно с формированием в последнем случае большего количества рутила, для которого характерны подобные монокристаллические наноструктуры [40, 41]. При этом стоит отметить, что в случае как одноимпульсного, так и многоимпульсного режимов наблюдается формирование указанных типов структур, меняется их общее соотношение вследствие изменения фазового состава материалов.

Таким образом, по совокупности представленных данных можно сделать вывод о предпочтительности использования одноимпульсного режима плазмодинамического синтеза для получения Магнели-фаз. Он позволил получить продукт с содержанием Магнели-фаз более 50 %, что является приемлемым результатом, поскольку до сих пор подготовка образцов, преимущественно содержащих Магнели-фазы или другие специфические субоксиды титана, по-прежнему представляет собой большую проблему из-за содержания, прежде всего, рутила в составе продукта, даже после различных видов постобработки [28]. При этом процесс плазмодинамического синтеза отличается по своему принципу от других способов получения Магнели-фазы, основанных на восстановлении рутила при высокой температуре. В исследуемом плазменном процессе в условиях мягкой окислительной среды с низкой концентрацией кислорода происходит изначальное формирование недоокисленных модификаций оксидов титана. Это дает возможность подбора параметров процесса для исключения формирования рутила и получения продукта с более высоким содержанием Магнели-фаз. Выявленные особенности продукта (высокий уровень содержания Магнели-фаз, дефектность кристалличе-

ской структуры, наличие наноразмерной фракции) позволят использовать его в высокоэффективных каталитических процессах, в особенности в процессах фотокаталитического разложения воды и получения водорода.

Заключение

На основании полученных результатов продемонстрирована возможность синтеза продуктов, содержащих Магнели-фазы, в высокоскоростной струе электроразрядной плазмы. При осуществлении процесса в условиях среды углекислого газа помимо традиционных стехиометрических модификаций рутила и анатаза образуются недоокисленные субоксиды титана Ti_nO_{2n-1} . С точки зрения эффективности получения Магнели-фаз более при-

влекательным является одноимпульсный режим работы (содержание более 50 %), в то время как эффективность конверсии CO_2 выше в многоимпульсном режиме (до 10 % CO_2 переходит в CO). Отличительной особенностью синтезированных материалов как на микро-, так и на наноуровне является склонность к формированию частиц с высокой степенью сферичности. Как показывают результаты просвечивающей электронной микроскопии, продукты в основном состоят из округлых частиц с размерами до сотен нанометров, из которых к Магнели-фазам в первую очередь относятся наночастицы с характерной высокодефектной кристаллической структурой с дислокационными сдвигами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Murphy R. What is undermining climate change mitigation? How fossil-fuelled practices challenge low-carbon transitions // *Energy Research & Social Science*. – 2024. – Vol. 108. – Article no. 103390. DOI: 10.1016/j.erss.2023.103390
2. Renewable energy in the 21st century: a review / M.K.G. Deshmukh, M. Sameeroddin, D. Abdul, M.A. Sattar // *Materials Today: Proceedings*. – 2023. – Vol. 80. – P. 1756–1759. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.05.501
3. Fuelling the future: a review of non-renewable hydrogen production and storage techniques / M. Aravindan, V.S. Hariharan, T. Narahari, A. Kumar, K. Madhesh, P. Kumar, R. Prabakaran // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2023. – Vol. 188. – Article no. 113791. DOI: 10.1016/j.rser.2023.113791
4. A comprehensive review of green hydrogen energy systems / F. Kourougianni, A. Arsalis, A.V. Olympios, G. Yiasoumas, C. Konstantinou, P. Papanastasiou, G.E. Georgiou // *Renewable Energy*. – 2024. – Article no. 120911. DOI: 10.1016/j.renene.2024.120911
5. Techno economic analysis for advanced methods of green hydrogen production / S.R. Naqvi, S.A.A. Taqvi, W.H. Chen, D. Juchelková // *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. – 2024. – Article no. 100939. DOI: 10.1016/j.cogsc.2024.100939
6. Review on metals and metal oxides in sustainable energy production: progress and perspectives / U. Farooq, T. Ahmad, F. Naaz, S.U. Islam // *Energy & Fuels*. – 2023. – Vol. 37. – № 3. – P. 1577–1632. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.2c03396
7. Nanocatalysts in photocatalytic water splitting for green hydrogen generation: Challenges and opportunities / D. Zheng, Y. Xue, J. Wang, P.S. Varbanov, J.J. Klemeš, C. Yin // *Journal of Cleaner Production*. – 2023. – Vol. 414. – Article no. 137700. DOI: 10.1016/j.jclepro.2023.137700
8. Rahimi N., Pax R.A., Gray E.M.A. Review of functional titanium oxides. I: TiO_2 and its modifications // *Progress in Solid State Chemistry*. – 2016. – Vol. 44. – № 3. – P. 86–105. DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2016.07.002
9. Nano titanium oxide (nano- TiO_2): a review of synthesis methods, properties, and applications / C.Y. Hsu, Z.H. Mahmoud, S. Abdullaev, F.K. Ali, Y.A. Naeem, R.M. Mizher, M.M. Karim, A.S. Abdulwahid, Z. Ahmadi, S. Habibzadeh, E. Kianfar // *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*. – 2024. – Article no. 100626. DOI: 10.1016/j.cscee.2024.100626
10. A comprehensive review on modification of titanium dioxide-based catalysts in advanced oxidation processes for water treatment / F. Tanos, A. Razzouk, G. Lesage, M. Cretin, M. Bechelany // *ChemSusChem*. – 2024. – Vol. 17. – № 6. – Article no. e202301139. DOI: 10.1002/cssc.202301139
11. Xiaobo C. Titanium dioxide nanomaterials and their energy applications // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2009. – Vol. 30. – № 8. – P. 839–851. DOI: 10.1016/S1872-2067(08)60126-6
12. Sippel C., Guaglianoni W.C., Bergmann C.P. Titanium dioxide nanomaterials for renewable energy applications // *Environmental Applications of Nanomaterials*. – 2022. – P. 73–96. DOI: 10.1007/978-3-030-86822-2_5
13. Nah Y.C., Paramasivam I., Schmuki P. Doped TiO_2 and TiO_2 nanotubes: synthesis and applications // *ChemPhysChem*. – 2010. – Vol. 11. – № 13. – P. 2698–2713. DOI: 10.1002/cphc.201000276
14. Phase analysis studies on the titanium-oxygen system / S. Andersson, B. Collén, U. Kuylenstierna, A. Magnéli // *Acta Chemica Scandinavica*. – 1957. – Vol. 11. – № 10. – P. 1641–1652.
15. Åsbrink S., Magnéli A. Crystal structure studies on trititanium pentoxide, Ti_3O_5 // *Acta Crystallographica*. – 1959. – Vol. 12. – № 8. – P. 575–581. DOI: 10.1107/S0365110X59001694
16. Andersson-Magnéli phases Ti_nO_{2n-1} : recent progress inspired by Swedish scientists / Q. Zhang, W. Liu, Y. Zhou, J. Li, T. Sun, Q. Liu, Y. Ma, J. Wang, J. Li, R. Zhao, Y. Sui, T. Matsumoto, N. Muroyama, A. Yamano, K.D.M. Harris, D.J. Shen, O. Terasaki // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 2021. – Vol. 647. – № 2–3. – P. 126–133. DOI: 10.1002/zaac.202000408
17. Harada S., Tanaka K., Inui H. Thermoelectric properties and crystallographic shear structures in titanium oxides of the Magnéli phases // *Journal of applied physics*. – 2010. – Vol. 108. – № 8. – Article no. 083703. DOI: 10.1063/1.3498801
18. Bartholomew R.F., Frankl D.R. Electrical properties of some titanium oxides // *Physical review*. – 1969. – Vol. 187. – № 3. – P. 828. DOI: 10.1103/PhysRev.187.828

19. Magneli phase Ti₄O₇ electrode for oxygen reduction reaction and its implication for zinc-air rechargeable batteries / X. Li, A.L. Zhu, W. Qu, H. Wang, R. Hui, L. Zhang, J. Zhang // *Electrochimica Acta*. – 2010. – Vol. 55. – № 20. – P. 5891–5898. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.05.041
20. Chemical bonding and physical trapping of sulfur in mesoporous Magnéli Ti₄O₇ microspheres for high-performance Li–S battery / H. Wei, E.F. Rodriguez, A.S. Best, A.F. Hollenkamp, D. Chen, R.A. Caruso // *Advanced Energy Materials*. – 2017. – Vol. 7. – № 4. – Article no. 1601616. DOI: 10.1002/aenm.201601616
21. Magnéli-phases in anatase strongly promote cocatalyst-free photocatalytic hydrogen evolution / M. Domaschke, X. Zhou, L. Wergen, S. Romeis, M.E. Miehlich, K. Meyer, P. Wolfgang, P. Schmuki // *ACS Catalysis*. – 2019. – Vol. 9. – № 4. – P. 3627–3632. DOI: 10.1021/acscatal.9b00578
22. Kumar A., Barbhuiya N.H., Singh S.P. Magnéli phase titanium sub-oxides synthesis, fabrication and its application for environmental remediation: current status and prospect // *Chemosphere*. – 2022. – Vol. 307. – Article no. 135878. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.135878
23. Jayashree S., Ashokkumar M. Switchable intrinsic defect chemistry of titania for catalytic applications // *Catalysts*. – 2018. – Vol. 8. – № 12. – Article no. 601. DOI: 10.3390/catal8120601
24. Modelling and synthesis of Magnéli Phases in ordered titanium oxide nanotubes with preserved morphology / H. Malik, S. Sarkar, S. Mohanty, K. Carlson // *Scientific Reports*. – 2020. – Vol. 10. – № 1. – Article no. 8050. DOI: 10.1038/s41598-020-64918-0
25. Wu X., Wang H., Wang Y. A review: synthesis and applications of titanium sub-oxides // *Materials*. – 2023. – Vol. 16. – № 21. – Article no. 6874. DOI: 10.3390/ma16216874
26. Formation, transformation, and electrical performance of Magnéli phases obtained by flame spraying from TiO₂ particles / F. Vargas-Galvis, J.D. Holguín-Villa, J.A. Arias Gómez, A.F. Mejía, A.A. Velásquez, M. Arroyave, C.C. Palacio Espinosa // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2024. – Vol. 33. – № 5. – P. 2562–2571. DOI: 10.1007/s11665-023-08887-1
27. Пойлов В.З., Казанцев А.Л. Формирование частиц диоксида титана при гидролизе и термогидролизе водно-спиртовых растворов тетрахлорида титана // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2018. – Т. 329. – № 6. – С. 58–65.
28. Flash synthesis of Magnéli phase (Ti₂O₃) nanoparticles by thermal plasma treatment of H₂TiO₃ / B. Xu, D. Zhao, H.Y. Sohn, Y. Mohassab, B. Yang, Y. Lan, J. Yang // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 44. – № 4. – P. 3929–3936. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.11.184
29. Highly conductive nano-sized Magnéli phases titanium oxide (TiO_x) / A.F. Arif, R. Balgis, T. Ogi, F. Iskandar, A. Kinoshita, K. Nakamura, K. Okuyama // *Scientific reports*. – 2017. – Vol. 7. – № 1. – Article no. 3646. DOI: 10.1038/s41598-017-03509-y
30. Fridman A. Plasma chemistry. – Cambridge: Cambridge university press, 2008. – 978 p.
31. Kuzenov V.V., Ryzhkov S.V., Varaksin A.Y. Computational and experimental modeling in magnetoplasma aerodynamics and high-speed gas and plasma flows (a review) // *Aerospace*. – 2023. – Vol. 10. – № 8. – Article no. 662. DOI: 10.3390/aerospace10080662
32. Kuzenov V.V., Ryzhkov S.V. Numerical simulation of pulsed jets of a high-current pulsed surface discharge // *Computational Thermal Sciences: An International Journal*. – 2021. – Vol. 13. – № 2. – P. 45–46. DOI: 10.1615/ComputThermalScien.2020034742
33. Kuzenov V.V., Ryzhkov S.V., Starostin A.V. Pulsed jets for dense plasma generation in an external magnetic field // *Russian Physics Journal*. – 2020. – Vol. 62. – № 11. – P. 2041–2045. DOI: 10.1007/s11182-020-01942-7
34. Sivkov A.A., Nikitin D.S., Pak A.Y., Rakhmatullin I.A. Direct plasmadynamic synthesis of ultradisperse silicon carbide // *Technical Physics Letters*. – 2013. – Vol. 39. – P. 105–107. DOI: 10.1134/S1063785013010392
35. Large-scale synthesis and applications of hafnium–tantalum carbides / A.G. Kvashnin, D.S. Nikitin, I.I. Shanenkov, I.V. Chepkasov, Y.A. Kvashnina, A. Nassyrbayev, A.A. Sivkov, Z. Bolatova, A.Y. Pak // *Advanced Functional Materials*. – 2022. – Vol. 32. – № 38. – Article no. 2206289. DOI: 10.1002/adfm.202206289
36. Hardening the surface of metals with WC_{1-x} coatings deposited by high-speed plasma spraying / I. Shanenkov, D. Nikitin, A. Ivashutenko, I. Rakhmatullin, Y. Shanenkova, A. Nassyrbayev, W. Han, A. Sivkov // *Surface and Coatings Technology*. – 2020. – Vol. 389. – Article no. 125639. doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125639
37. Plasma dynamic synthesis of highly defective fine titanium dioxide with tunable phase composition / A. Sivkov, Y. Vympina, A. Ivashutenko, I. Rakhmatullin, Y. Shanenkova, D. Nikitin, I. Shanenkov // *Ceramics International*. – 2022. – Vol. 48. – № 8. – Article no. 10862-10873. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.12.303
38. Параметры эрозионной углеродной плазмы в канале рельсотрона / С.В. Бобашев, Б.Г. Жуков, Р.А. Куракин, С.А. Поняев, Б.И. Резников, С.И. Розов // *Журнал технической физики*. – 2010. – Т. 80. – № 12. – С. 45–50.
39. Swihart M.T. Vapor-phase synthesis of nanoparticles // *Current opinion in colloid & interface science*. – 2003. – Vol. 8. – № 1. – P. 127–133. DOI: 10.1016/S1359-0294(03)00007-4
40. Phase transformations, vacancy formation and variations of optical and photocatalytic properties in TiO₂-ZnO composites by high-pressure torsion / J. Hidalgo-Jimenez, Q. Wang, K. Edalati, J.M. Cubero-Sesin, H. Razavi-Khosroshahi, Y. Ikoma, D. Gutiérrez-Fallas, F.A. Dittel-Meza, J.C. Rodríguez-Rufino, M. Fuji, Z. Horita // *International Journal of Plasticity*. – 2020. – Vol. 124. – P. 170–185. DOI: 10.1016/j.ijplas.2019.08.010
41. Enhanced visible-light photocatalytic activity of anatase-rutile mixed-phase nano-size powder given by high-temperature heat treatment / T. Ishigaki, Y. Nakada, N. Tarutani, T. Uchikoshi, Y. Tsujimoto, M. Isobe, H. Ogata, C. Zhang, D. Hao // *Royal Society Open Science*. – 2020. – Vol. 7. – № 1. – Article no. 191539. DOI: 10.1098/rsos.191539

Информация об авторах

Иван Игоревич Шаненков, кандидат технических наук, заведующий лабораторией ресурсоэффективных технологий термической переработки биомассы Института экологической и сельскохозяйственной биологии (Х-БИО) Тюменского государственного университета, Россия, 625003, г. Тюмень, ул. Володарского, 6; младший научный сотрудник лаборатории перспективных материалов энергетической отрасли Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. i.i.shanenkov@utmn.ru; <http://orcid.org/0000-0001-7499-5846>

Дмитрий Сергеевич Никитин, кандидат технических наук, доцент отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. nikitindmsr@yandex.ru; <http://orcid.org/0000-0002-5015-6092>

Артур Ринатович Насырбаев, ассистент отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. arn1@tpu.ru; <http://orcid.org/0000-0003-4761-8863>

Александр Игоревич Циммерман, ассистент отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. E-mail: alextsimmer@yandex.ru; <http://orcid.org/0009-0008-9474-7899>

Александр Анатольевич Сивков, доктор технических наук, профессор отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. sivkov@tpu.ru; <http://orcid.org/0000-0002-7685-5502>

Поступила в редакцию: 30.09.2024

Поступила после рецензирования: 19.10.2024

Принята к публикации: 28.10.2024

REFERENCES

1. Murphy R. What is undermining climate change mitigation? How fossil-fuelled practices challenge low-carbon transitions. *Energy Research & Social Science*, 2024, vol. 108, article no. 103390. DOI: 10.1016/j.erss.2023.103390
2. Deshmukh M.K.G., Sameeroddin M., Abdul D., Sattar M.A. Renewable energy in the 21st century: a review. *Materials Today: Proceedings*, 2023, vol. 80, pp. 1756–1759. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.05.501
3. Aravindan M., Hariharan V.S., Narahari T., Kumar A., Madhesh K., Kumar P., Prabakaran R. Fuelling the future: a review of non-renewable hydrogen production and storage techniques. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2023, vol. 188, article no. 113791. DOI: 10.1016/j.rser.2023.113791
4. Kourougianni F., Arsalis A., Olympios A.V., Yiasoumas G., Konstantinou C., Papanastasiou P., Georghiou G.E. A comprehensive review of green hydrogen energy systems. *Renewable Energy*, 2024, article no. 120911. DOI: 10.1016/j.renene.2024.120911
5. Naqvi S.R., Taqvi S.A.A., Chen W.H., Juchelková D. Techno economic analysis for advanced methods of green hydrogen production. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2024, article no. 100939. DOI: 10.1016/j.cogsc.2024.100939
6. Farooq U., Ahmad T., Naaz F., Islam S.U. Review on metals and metal oxides in sustainable energy production: progress and perspectives. *Energy & Fuels*, 2023, vol. 37, no. 3, pp. 1577–1632. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.2c03396
7. Zheng D., Xue Y., Wang J., Varbanov P.S., Klemesš J.J., Yin C. Nanocatalysts in photocatalytic water splitting for green hydrogen generation: challenges and opportunities. *Journal of Cleaner Production*, 2023, vol. 414, article no. 137700. DOI: 10.1016/j.jclepro.2023.137700
8. Rahimi N., Pax R.A., Gray E.M.A. Review of functional titanium oxides. I: TiO₂ and its modifications. *Progress in Solid State Chemistry*, 2016, vol. 44, no. 3, pp. 86–105. DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2016.07.002
9. Hsu C.Y., Mahmoud Z.H., Abdullaev S., Ali F.K., Naem Y.A., Mizher R.M., Karim M.M., Abdulwahid A.S., Ahmadi Z., Habibzadeh S., Kianfar E. Nano titanium oxide (nano-TiO₂): a review of synthesis methods, properties, and applications. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 2024, article no. 100626. DOI: 10.1016/j.csee.2024.100626
10. Tanos F., Razzouk A., Lesage G., Cretin M., Bechelany M. A comprehensive review on modification of titanium dioxide-based catalysts in advanced oxidation processes for water treatment. *ChemSusChem*, 2024, vol. 17, no. 6, article no. e202301139. DOI: 10.1002/cssc.202301139
11. Xiaobo C. Titanium dioxide nanomaterials and their energy applications. *Chinese Journal of Catalysis*, 2009, vol. 30, no. 8, pp. 839–851. DOI: 10.1016/S1872-2067(08)60126-6
12. Sippel C., Guaglianoni W.C., Bergmann C.P. Titanium dioxide nanomaterials for renewable energy applications. *Environmental Applications of Nanomaterials*, 2022, pp. 73–96. DOI: 10.1007/978-3-030-86822-2_5
13. Nah Y.C., Paramasivam I., Schmuki P. Doped TiO₂ and TiO₂ nanotubes: synthesis and applications. *ChemPhysChem*, 2010, vol. 11, no. 13, pp. 2698–2713. DOI: 10.1002/cphc.201000276
14. Andersson S., Collén B., Kuylénstierna U., Magnéli A. Phase analysis studies on the titanium-oxygen system. *Acta Chemica Scandinavica*, 1957, vol. 11, no. 10, pp. 1641–1652.

15. Åsbrink S., Magnéli A. Crystal structure studies on trititanium pentoxide, Ti_3O_5 . *Acta Crystallographica*, 1959, vol. 12, no. 8, pp. 575–581. DOI: 10.1107/S0365110X59001694
16. Zhang Q., Liu W., Zhou Y., Li J., Sun T., Liu Q., Ma Y., Wang J., Li J., Zhao R., Sui Y., Matsumoto T., Muroyama N., Yamano A., Harris K.D.M., Shen D.J., Terasaki O. Andersson-Magnéli phases $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$: recent progress inspired by Swedish scientists. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2021, vol. 647, no. 2–3, pp. 126–133. DOI: 10.1002/zaac.202000408
17. Harada S., Tanaka K., Inui H. Thermoelectric properties and crystallographic shear structures in titanium oxides of the Magnéli phases. *Journal of applied physics*, 2010, vol. 108, no. 8, article no. 083703. DOI: 10.1063/1.3498801
18. Bartholomew R.F., Frankl D.R. Electrical properties of some titanium oxides. *Physical review*, 1969, vol. 187, no. 3, p. 828. DOI: 10.1103/PhysRev.187.828
19. Li X., Zhu A.L., Qu W., Wang H., Hui R., Zhang L., Zhang J. Magnéli phase Ti_4O_7 electrode for oxygen reduction reaction and its implication for zinc-air rechargeable batteries. *Electrochimica Acta*, 2010, vol. 55, no. 20, pp. 5891–5898. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.05.041
20. Wei H., Rodriguez E.F., Best A.S., Hollenkamp A.F., Chen D., Caruso R.A. Chemical bonding and physical trapping of sulfur in mesoporous Magnéli Ti_4O_7 microspheres for high-performance Li–S battery. *Advanced Energy Materials*, 2017, vol. 7, no. 4, article no. 1601616. DOI: 10.1002/aenm.201601616
21. Domaschke M., Zhou X., Wergen L., Romeis S., Miehl M.E., Meyer K., Wolfgang P., Schmuki P. Magnéli-phases in anatase strongly promote cocatalyst-free photocatalytic hydrogen evolution. *ACS Catalysis*, 2019, vol. 9, no. 4, pp. 3627–3632. DOI: 10.1021/acscatal.9b00578
22. Kumar A., Barbhuiya N.H., Singh S.P. Magnéli phase titanium sub-oxides synthesis, fabrication and its application for environmental remediation: current status and prospect. *Chemosphere*, 2022, vol. 307, article no. 135878. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.135878
23. Jayashree S., Ashokkumar M. Switchable intrinsic defect chemistry of titania for catalytic applications. *Catalysts*, 2018, vol. 8, no. 12, article no. 601. DOI: 10.3390/catal8120601
24. Malik H., Sarkar S., Mohanty S., Carlson K. Modelling and synthesis of Magnéli Phases in ordered titanium oxide nanotubes with preserved morphology. *Scientific Reports*, 2020, vol. 10, no. 1, article no. 8050. DOI: 10.1038/s41598-020-64918-0
25. Wu X., Wang H., Wang Y. A review: synthesis and applications of titanium sub-oxides. *Materials*, 2023, vol. 16, no. 21, article no. 6874. DOI: 10.3390/ma16216874
26. Vargas-Galvis F., Holguín-Villa J.D., Arias Gómez J.A., Mejía A.F., Velásquez A.A., Arroyave M., Palacio Espinosa C.C. Formation, transformation, and electrical performance of Magnéli phases obtained by flame spraying from TiO_2 particles. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2024, vol. 33, no. 5, pp. 2562–2571. DOI: 10.1007/s11665-023-08887-1
27. Poilov V.Z., Kazantsev A.L. Formation of titanium dioxide particles during hydrolysis and thermohydrolysis of aqueous-alcoholic solutions of titanium tetrachloride. *Bulletin of Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2018, vol. 329, no. 6, pp. 58–65. (In Russ.)
28. Xu B., Zhao D., Sohn H.Y., Mohassab Y., Yang B., Lan Y., Yang J. Flash synthesis of Magnéli phase ($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$) nanoparticles by thermal plasma treatment of H_2TiO_3 . *Ceramics International*, 2018, vol. 44, no. 4, pp. 3929–3936. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.11.184
29. Arif A.F., Balgis R., Ogi T., Iskandar F., Kinoshita A., Nakamura K., Okuyama K. Highly conductive nano-sized Magnéli phases titanium oxide (TiO_x). *Scientific reports*, 2017, vol. 7, no. 1, article no. 3646. DOI: 10.1038/s41598-017-03509-y
30. Fridman A. *Plasma chemistry*. Cambridge, Cambridge university press, 2008. 978 p.
31. Kuzenov V.V., Ryzhkov S.V., Varaksin A.Y. Computational and experimental modeling in magnetoplasma aerodynamics and high-speed gas and plasma flows (a review). *Aerospace*, 2023, vol. 10, no. 8, article no. 662. DOI: 10.3390/aerospace10080662
32. Kuzenov V.V., Ryzhkov S.V. Numerical simulation of pulsed jets of a high-current pulsed surface discharge. *Computational Thermal Sciences: An International Journal*, 2021, vol. 13, no. 2, pp. 45–46. DOI: 10.1615/ComputThermalScien.2020034742
33. Kuzenov V.V., Ryzhkov S.V., Starostin A.V. Pulsed jets for dense plasma generation in an external magnetic field. *Russian Physics Journal*, 2020, vol. 62, no. 11, pp. 2041–2045. DOI: 10.1007/s11182-020-01942-7
34. Sivkov A.A., Nikitin D.S., Pak A.Y., Rakhmatullin I.A. Direct plasmadynamic synthesis of ultradisperse silicon carbide. *Technical Physics Letters*, 2013, vol. 39, pp. 105–107. DOI: 10.1134/S1063785013010392
35. Kvashnin A.G., Nikitin D.S., Shanenkov I.I., Chepkasov I.V., Kvashnina Y.A., Nassyrbayev A., Sivkov A.A., Bolatova Z., Pak A.Y. Large-scale synthesis and applications of hafnium–tantalum carbides. *Advanced Functional Materials*, 2022, vol. 32, no. 38, article no. 2206289. DOI: 10.1002/adfm.202206289
36. Shanenkov I., Nikitin D., Ivashutenko A., Rahmatullin I., Shanenkova Y., Nassyrbayev A., Han W., Sivkov A. Hardening the surface of metals with WC_{1-x} coatings deposited by high-speed plasma spraying. *Surface and Coatings Technology*, 2020, vol. 389, Article no. 125639. doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125639
37. Sivkov A., Vympina Y., Ivashutenko A., Rakhmatullin I., Shanenkova Y., Nikitin D., Shanenkov I. Plasma dynamic synthesis of highly defective fine titanium dioxide with tunable phase composition. *Ceramics International*, 2022, vol. 48, no. 8, article no. 10862–10873. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.12.303
38. Bobashev S.V., Zhukov B.G., Kurakin R.A., Ponyaev S.A., Reznikov B.I., Rozov S.I. Parameters of erosive carbon plasma in the railgun channel. *Journal of Technical Physics*, 2010, vol. 80, no. 12, pp. 45–50. (In Russ.)
39. Swihart M. T. Vapor-phase synthesis of nanoparticles. *Current opinion in colloid & interface science*, 2003, vol. 8, no. 1, pp. 127–133. DOI: 10.1016/S1359-0294(03)00007-4
40. Hidalgo-Jimenez J., Wang Q., Edalati K., Cubero-Sesín J.M., Razavi-Khosroshahi H., Ikoma Y., Gutiérrez-Fallas D., Dittel-Meza F.A., Rodríguez-Rufino J.C., Fuji M., Horita Z. Phase transformations, vacancy formation and variations of optical and photocatalytic properties in TiO_2 - ZnO composites by high-pressure torsion. *International Journal of Plasticity*, 2020, vol. 124, pp. 170–185. DOI: 10.1016/j.ijplas.2019.08.010

41. Ishigaki T., Nakada Y., Tarutani N., Uchikoshi T., Tsujimoto Y., Isobe M., Ogata H., Zhang C., Hao D. Enhanced visible-light photocatalytic activity of anatase-rutile mixed-phase nano-size powder given by high-temperature heat treatment. *Royal Society Open Science*, 2020, vol. 7, no. 1, article no. 191539. DOI: 10.1098/rsos.191539

Information about the authors

Ivan I. Shanenkov, Cand. Sc., Head of the Laboratory, Tyumen State University, 6, Volodarsky street, Tyumen, 625003, Russian Federation; Junior Researcher, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. i.i.shanenkov@utmn.ru; <http://orcid.org/0000-0001-7499-5846>

Dmitry S. Nikitin, Cand. Sc., Associate Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. nikitindmsr@yandex.ru; <http://orcid.org/0000-0002-5015-6092>

Artur R. Nassyrbayev, Assistant, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. arn1@tpu.ru; <http://orcid.org/0000-0003-4761-8863>

Alexander I. Tsimmerman, Assistant, National Research Tomsk Polytechnic University, 30 Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia. alextsimmer@yandex.ru; <http://orcid.org/0009-0008-9474-7899>

Alexander A. Sivkov, Dr. Sc., Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. sivkov@tpu.ru; <http://orcid.org/0000-0002-7685-5502>

Received: 30.09.2024

Revised: 19.10.2024

Accepted: 28.10.2024