

УДК 546.05

Плазмодинамический синтез оксидов вольфрама в среде углекислого газаА.И. Циммерман, А.Р. Насырбаев, Д.С. Никитин

Научный руководитель: доцент, к.т.н., И.И. Шаненков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: alextsimmer@yandex.ru**Plasma dynamic synthesis of tungsten oxides in carbon dioxide medium**A.I. Tsimmerman, A.R. Nassyrbayev, D.S. Nikitin

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Ph.D. I.I. Shanenkov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: alextsimmer@yandex.ru

Abstract. *In the present study, we synthesized ultrafine tungsten oxide predominantly containing cubic phase (> 90 wt. %) when spraying the high-speed plasma jet in the carbon dioxide medium. Interaction between high-energy plasma and CO₂ medium results in releasing oxygen, which oxidizes tungsten-containing plasma generated by a coaxial magnetoplasma accelerator. The mentioned process provides the formation of ultrafine tungsten oxide powder. X-ray diffractometry analysis allowed determining the dominance of cubic phase in the product structure. The revealed feature of the obtained powder gives a ground to consider the plasma dynamic synthesis as a promising technique for further investigations in W-O system.*

Key words: Tungsten oxide; thermal plasma spraying; carbon dioxide; ultrafine powder; XRD.

Введение

Оксиды вольфрама отличаются высокими оптическими и электрическими свойствами, что обуславливает их широкое распространение в приложениях фото- и электрокатализа, детектирования газов, накопления энергии (например, в составе литиевых батарей) [1]. Структуры оксидов вольфрама и, в частности, WO₃ чрезвычайно разнообразны, что связано с широким диапазоном возможных положений элементарных WO₆ октаэдров, благодаря чему могут образовываться триклинная (δ -WO₃), моноклинная (γ -WO₃), орторомбическая (β -WO₃) и тетрагональная (α -WO₃) модификации. При этом, согласно фазовой диаграмме переходов в зависимости от температуры отжига (δ -WO₃ (от -27 до 20 °C) $\rightarrow$ γ -WO₃ (от 20 до 339 °C) $\rightarrow$ β -WO₃ (от 339 до 740 °C) $\rightarrow$ α -WO₃ (от 740 до 1470 °C), самой термодинамически стабильной при комнатной температуре является моноклинная фаза γ -WO₃ [2]. Однако в литературе встречается также упоминание более редкой, кубической модификации c-WO₃, синтез которой затруднен из-за узкого температурного диапазона существования и фазовых превращений в системе W-O при снижении температуры.

Несмотря на имеющиеся в литературе отдельные сообщения о синтезе кубической фазы оксида вольфрама [3–5], все они преимущественно получаются при использовании опасных газов (например, аммиак) или кислот и в процессе ряда сложных термохимических реакций. В данной работе продемонстрирован принципиально новый подход к получению данной фазы, представляющий собой плазмохимическую реакцию взаимодействия импульсной электроразрядной плазмы, распыляемой в среде углекислого газа, с кислородом, высвобождаемым в результате высокоэнергетического разложения CO₂, что позволяет получить на выходе дисперсный продукт с содержанием c-WO₃ более 90 мас. %.

Экспериментальная часть

Для получения кубического карбида вольфрама c-WO₃ использован метод плазмодинамического синтеза, основанный на применении коаксиального магнитоплазменного

ускорителя как генератора низкотемпературной плазмы [6]. При подведении разности потенциалов от емкостного накопителя энергии (зарядное напряжение $U_{\text{зар}} = 2,5$ кВ, емкость $C = 14,4$ мФ), служащего в качестве источника электропитания, между центральным электродом и электродом-стволом ускорителя возникает дуговой разряд, формирующий плазменный поток. При его ускорении происходит электрическая эрозия электрода-ствола, за счет чего в плазму вовлекается вольфрам, как прекурсор плазмохимической реакции. Второй компонент, кислород, поступает в реакционную зону при истечении плазменного потока в камеру-реактор, наполненную углекислым газом (1 атм, комнатная температура), что сопровождается его частичным разложением $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}_2$. В результате происходит окисление эродированного вольфрама и кристаллизация продукта. Его сбор осуществляется со стенок камеры-реактора через 1 час. В табл. 1 представлены энергетические параметры экспериментальной серии, включая напряжение на дуговой стадии $U_{\text{д}}$, максимальные ток $I_{\text{м}}$ и мощность $P_{\text{м}}$, выделившуюся энергию W , время импульса $t_{\text{имп}}$, величину эрозии электродов Δm и массу собранного порошка m .

Таблица 1

Энергетические параметры экспериментальной серии

$U_{\text{д}}$, кВ	$I_{\text{м}}$, кА	$P_{\text{м}}$, кВт	W , кДж	$t_{\text{имп}}$, мкс	Δm , г	m , г
0,88	129,60	112,67	24,75	450,4	1,0	1,1

Результаты

Синтезированный продукт исследован современными аналитическими методами, включая рентгеновскую дифрактометрию и сканирующую электронную микроскопию. На рис. 1 представлена рентгеновская дифрактограмма продукта. Особенность фазового состава продукта состоит в формировании оксидов вольфрама в присутствии чистого вольфрама. В процессе плазменного воздействия жидкофазный вольфрам частично окисляется с образованием кристаллических фаз WO_3 , но также остается и в неокисленной форме, причем в виде двух модификаций: устойчивой α -фазы в виде структуры кубической сингонии (ОЦК, пространственная группа $\text{Im}\bar{3}\text{m}$, по. 229, $a = 3,1648$ Å) и метастабильной β -фазы в виде структуры кубической сингонии (пространственная группа $\text{Pm}\bar{3}\text{n}$, по. 223, $a = 5,05$ Å). Преимущественно в продукте образуется устойчивая α -модификация (примерно в 2,5 раза больше). В части оксидов в продукте образуется практически однофазный состав, содержащий кубический c-WO_3 ($\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, по. 221, $a = 3,8380$ Å), количественный выход которого составляет ~ 90 мас. %, также есть следы фазы $\delta\text{-WO}_3$. Таким образом, плазменное воздействие в среде CO_2 в системе W-O при отмеченных энергетических параметрах приводит к образованию стехиометрической метастабильной модификации оксида вольфрама. Это, по-видимому, связано с времени высокотемпературного воздействия и последующего сверхбыстрого охлаждения, поскольку c-WO_3 чувствителен к изменениям температуры.

На рис. 2 представлены результаты сканирующей электронной микроскопии продукта плазмодинамического синтеза.

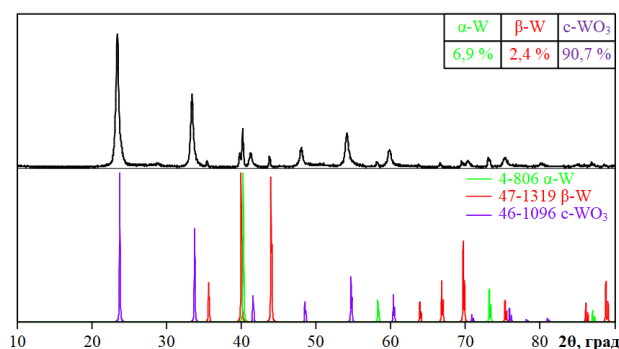


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма продукта плазмодинамического синтеза

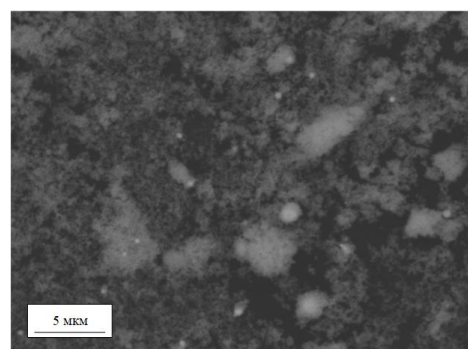


Рис. 2. Микрофотография продукта плазмодинамического синтеза

Представленный микроснимок свидетельствует о высокой дисперсности получаемого продукта: фактически немногочисленное количество частиц выходят за пределы 1 мкм. Остальная часть материала находится в пределах сотен нм.

Заключение

В результате проведенных исследований показана возможность плазмодинамического синтеза оксида вольфрама в среде углекислого газа. При использовании одноимпульсного режима работы коаксиального магнитоплазменного ускорителя зафиксировано разложение CO_2 , приводящее к частичному окислению эродированного вольфрама. Согласно данным рентгенофазового анализа, ключевой особенностью получаемого в таких условиях продукта является доминирование кубической фазы c-WO_3 при незначительном присутствии чистой металлической составляющей. Результаты сканирующей электронной микроскопии демонстрируют образование высокодисперсного продукта с размером частиц до сотен нм.

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

Список литературы

1. Kong Y., Sun H., Zhao X., Gao B., Fan W. Fabrication of hexagonal/cubic tungsten oxide homojunction with improved photocatalytic activity // *Applied Catalysis A: General*. – 2015. – Vol. 505. – P. 447–455.
2. Mardare C.C., Hassel A.W. Review on the versatility of tungsten oxide coatings // *Physica Status Solidi (a)*. – 2019. – Vol. 216, № 12. – P. 1900047.
3. Siedle A.R., Wood T.E., Brostrom M.L., Koskenmaki D.C., Montez B., Oldfield E. Solid-state polymerization of molecular metal oxide clusters: aluminum 12-tungstophosphate // *Journal of the American Chemical Society*. – 1989. – Vol. 111, № 5. – P. 1665–1669.
4. Guery C., Choquet C., Dujancourt F., Tarascon J.M., Lassegues J.C. Infrared and X-ray studies of hydrogen intercalation in different tungsten trioxides and tungsten trioxide hydrates // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 1997. – Vol. 1. – P. 199–207.
5. Xu Z., Tabata I., Hirogaki K., Hisada K., Wang T., Wang S., Hori T. Preparation of platinum-loaded cubic tungsten oxide: A highly efficient visible light-driven photocatalyst // *Materials Letters*. – 2011. – Vol. 65, № 9. – P. 1252–1256.
6. Shanenkov I., Nikitin D., Ivashutenko A., Shanenkova Y., Vympina Y., Butenko D., Han W., Sivkov A. Studies on the thermal stability of nanosized powder of WC1-x -based product prepared by plasma dynamic method, compaction feasibility of the powder and preparation of composite with aluminium // *Ceramics International*. – 2021. – Vol. 47, № 5. – P. 6884–6895.