

БУДОВА ТА ВЛАСТИВОСТІ НАНОМАСШТАБНИХ І МЕЗОСКОПІЧНИХ МАТЕРІЯЛІВ

PACS numbers: 52.77.Dq, 52.80.Qj, 73.22.-f, 79.60.-i, 81.07.Wx, 81.15.Rs

Формування плазмових нанодисперсних покриттів на основі електровибухових нанопорошків оксиду вольфраму

О. М. Кордубан, Т. В. Крищук, В. В. Трачевський*,
М. М. Медведський**

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34,
03142 Київ, Україна*

**Технічний центр НАН України,
вул. Покровська, 13,
04070 Київ, Україна*

***Головна астрономічна обсерваторія НАН України,
вул. Академіка Заболотного, 27,
03143 Київ, Україна*

На прикладі системи $n\text{-WO}_{3-x}$ /неіржавка сталь вперше показана можливість отримання нанодисперсних оксидних покриттів мікроплазмовим напорошенням «сухих» нанопорошків, отриманих методом електричного вибуху провідників (ЕВП). Це дозволяє уникнути наявності в покриттях карбідних фаз, які формуються внаслідок використання органічних зв'язуючих та розчинників, гідроксидних фаз через використання водних розчинів та сполук з хлором, фтором та іншими домішками, які присутні в рідких прекурсорах, і отримувати вільні від домішок оксидні каталітичні покриття з заданим хімічним складом. Запропонована технологія,

Corresponding author: T. V. Kryshchuk
E-mail: tarkry@ukr.net

*V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry, N.A.S. of Ukraine,
32/34 Academician Palladin Ave., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

**Technical Centre, N.A.S. of Ukraine,
13 Pokrovs'ka Str., UA-04070 Kyiv, Ukraine*

***Main Astronomical Observatory, NAS of Ukraine,
27 Academician Zabolotnyy Str., UA-03143 Kyiv, Ukraine*

Citation: A. M. Korduban, T. V. Kryshchuk, V. V. Trachevskii, and M. M. Medvedskij,
Formation of Plasma Nanodisperse Coatings Based on Electric Explosive Nanopowders of
Tungsten Oxide, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 1: 47–58 (2021) (in Ukrainian),
DOI: [10.15407/mfint.43.01.0047](https://doi.org/10.15407/mfint.43.01.0047).

яка полягає в використанні ЕВП-камери як дозатору нанопорошків для мікроплазмотрону, є перспективною для промислового використання. Збільшення кількості одночасно працюючих ЕВП-камер синтезу дозволяє або відповідне збільшення кількості вихідного нанопорошку, або створення композитних сумішей нанопорошків для формування композитних покриттів. Поверхня отриманих в роботі оксидних покриттів є нанодисперсною і містить поверхневі активні центри у вигляді йонів металу зі зниженим ступенем окислення та вакансії Оксигену. Запропонована технологія дозволяє реалізацію нових рішень в області матеріалознавства в цілому і зокрема в області каталізу для отримання нових типів плазмових каталітичних покриттів на металевих стрічках.

Ключові слова: нанодисперсні плазмові оксидні покриття, система WO_{3-x} /неіржавка сталь, електричний вибух провідників.

For the first time, the possibility of obtaining nanodisperse oxide coatings by microplasma spraying of 'dry' nanopowders obtained by the method of electric explosion of wires (EEW) is shown by example of the $n-WO_{3-x}$ /stainless steel system. This allows to avoid the presence in the coatings of carbide phases, which formed as a result of the use of organic binders and solvents, hydroxide phases due to the use of aqueous solutions and compounds with chlorine, fluorine and other impurities that are present in liquid precursors, and to obtain impurity-free oxide catalytic coatings with a required chemical composition. The proposed technology, which consists in the use of an EEW chamber as a dispenser of nanopowders for a microplasmotron, is promising for industrial use. Increasing the number of simultaneously operating EEW-synthesis chambers allows either a corresponding increase in the amount of the initial nanopowder or the creation of composite mixtures of nanopowders for the formation of composite coatings. The surface of the oxide coatings obtained in the work is nanodisperse and contains surface active centres in the form of metal ions with reduced oxidation state and oxygen vacancies. The proposed technology allows the implementation of new solutions in the field of materials science in general and, in particular, in the field of catalysis to obtain new types of plasma catalytic coatings on metal ribbons.

Key words: nanodisperse plasma oxide coatings, WO_{3-x} /stainless steel system, electric explosion of wires.

(Отримано 25 жовтня 2020 р.)

1. ВСТУП

Нанодисперсні плазмові оксидні покриття з розмірами зерна $\sim 10\text{--}100$ нм мають більш високі механічні та термічні характеристики внаслідок високої пластичності і є новим напрямком формування композиційних матеріалів. Також це перспективні каталітично-активні матеріали для фотокаталізаторів, сенсорів, антимікробних покриттів, стрічкових каталізаторів у вигляді покриттів на металевій гнучкій основі [1–5].

З'являється новий технологічний напрямок з використанням нанопорошків для формування наноструктурних та нанодисперсних покриттів [1]. При цьому мікропорошки замінюються на нанопорошки, а потужні плазмотрони — на мікроплазмотрони.

Методи напорошення з використанням нанопорошків нашкоджуються на проблеми, пов'язані в основному з труднощами зі збереження наноструктури покриття та забезпеченням рівномірної подачі нанопорошку в робочу зону мікроплазмотрону [1–5].

При формуванні плазмових нанодисперсних покриттів в традиційних плазмових технологіях напорошення загальноприйнятим є внесення в плазмовий струмінь нанопорошків або в вигляді спечених з органічними складовими мікронних агломератів, або як суспензії сухих агломерованих нанопорошків у воді, органічних рідинах або використання рідких прекурсорів. Застосування цих методик частково обумовлено неможливістю забезпечення рівномірної подачі нанопорошків в плазмовий струмінь внаслідок їх агломерації при зберіганні і призводить до зміни хімічного складу з утворенням карбідних фаз або до зміни морфології покриттів з втратою нанодисперсної структури. Основним способом формування наноструктурних покриттів на сьогодні є використання рідких прекурсорів [1]. Приклади використання вихідних немодифікованих нанопорошків, як твердої фази, в літературі відсутні.

В роботі реалізовано технологію напорошення нанопорошків без використання рідкої фази. Процес формування плазмових покриттів суміщено з процесом синтезу нанопорошків методом електричного вибуху провідників (ЕВП). Показана можливість збереження нанодисперсної структури покриттів при одночасному застосуванні синтезу нанопорошків та їх плазмового напорошення. В роботі методами рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС), ПЕМ та СЕМ досліджено нанопорошки $n\text{-WO}_3$ та покриття на їх основі.

2. ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Формування плазмових нанодисперсних покриттів WO_{3-x} /неіржавка сталь. Нанопорошки оксиду вольфраму (рис. 1) було отримано з використанням методу ЕВП за атмосферного тиску в середовищі аргону при енергії вибуху $E = 3,2E_c$, де E_c — енергія сублімації металу для формування плазмових покриттів та в середовищі аргону з повітрям при $E = 2,9E_c$ для формування сенсорних покриттів.

При синтезі нанопорошків вибухова камера 1 методу ЕВП використовувалась як дозатор аерозолі WO_{3-x} /аргон для мікроплазмотрону 2 (рис. 2).

На рисунку 2 представлено схему експерименту. Аерозоль нано-

порошку з аргоном з вибухової ЕВП-камери 1 поступав на вхід мікроплазмотрону 2. Покриття формували на металевих стрічках 5, закріплених на циліндрі 4, який обертався кроковим двигуном 3 з заданою швидкістю. Захисний кожух 6 заповнювався аргоном в проточному режимі.

Плазмоутворюючим газом був аргон з додаванням 5% H_2 . Витрати аргону складали 1,5 л/хв. Відстань від сопла до поверхні зразків змінювалась в межах 20–40 мм, діаметр сопла 0,9 мм, робочий

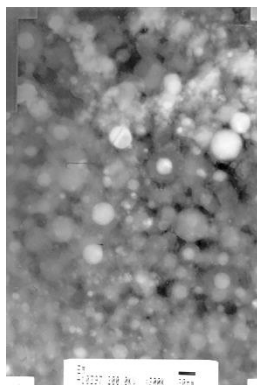


Рис. 1. ПЕМ вихідного нанопорошку WO_3 , синтезованого методом ЕВП в аргоні.

Fig. 1. TEM of the initial nanopowder WO_3 , synthesized by the method of EEW in argon.

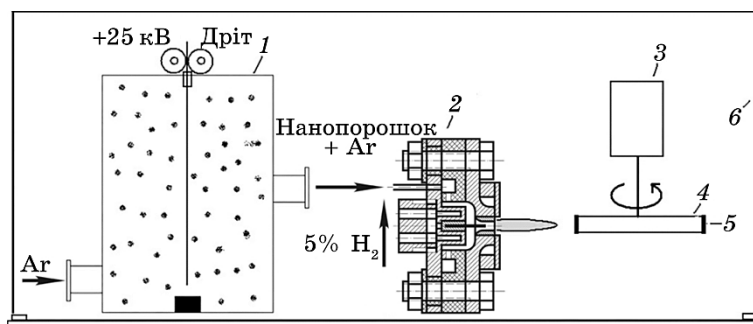


Рис. 2. Схема експерименту: 1 — вибухова камера ЕВП, 2 — мікроплазмотрон, 3 — кроковий двигун, 4 — диск, 5 — металева стрічка, 6 — захисний кожух з аргоном.

Fig. 2. Scheme of the experiment: 1—explosive chamber EEW, 2—microplasmotron, 3—stepper motor, 4—disk, 5—metal tape, 6—protective casing with argon.

струм 24 А, швидкість руху поверхні стрічки від 0,5 до 2 мм/с.

Розроблений і виготовлений авторами мікроплазмотрон (рис. 3) складається з катодної (2, 3) та анодної (1, 4) частин, що розділені ізолятором 6. В якості катоду використовується запресований в мідну матрицю вольфрамовий стрижень. Внутрішня поверхня мідного аноду — сопла 4 має W-покриття, виконане методом спрямованого електричного вибуху [6]. Аерозоль нанопорошку подається у розрядну камеру через відповідний канал в ізоляторі 6. Катодний та анодний блок охолоджуються водою. Авторами розроблено і виготовлено блок живлення мікроплазмотрону та узгоджено вольтамперні характеристики (ВАХ), виготовлено блок охолодження та блок утримання та переміщення зразка.

ВАХ мікроплазмотрону, отримана в режимі напорошення при робочій напрузі блока живлення $U_{\text{х.х.}} = 22\text{--}25\text{ В}$ та робочому струмі $I_{\text{роб.}} = 16\text{--}25\text{ А}$ є лінійною та висхідною.

Електронну структуру поверхні покриттів досліджували методом РФС на електронному спектрометрі з енергоаналізатором PNOIBOS-100 SPECS ($E(\text{MgK}\alpha) = 1253,6\text{ еВ}$, $P = 300\text{ Вт}$), глибина аналізу складала 1–3 нм. РФС-спектри W 4f - та O 1s-рівнів було розкладено на компоненти методом Гауса–Ньютона. W 4f-спектри ро-

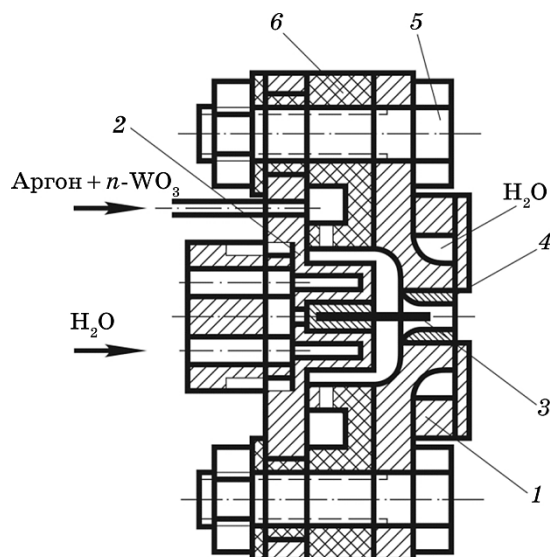


Рис. 3. Блок-схема мікроплазмотрону: 1 — мідний анод, 2 — мідний катод, 3 — вольфрамовий катод, 4 — W/Cu анод (сопло), 5 — болти кріплення, 6 — діелектрик.

Fig. 3. Block-scheme of the microplasmotron: 1—copper anode, 2—copper cathode, 3—tungsten cathode, 4—W/Cu anode (nozzle), 5—mounting bolts, 6—dielectric.

зкладено на зв'язані між собою для врахування спін-орбітального розщеплення пари компонент $4f_{7/2}/4f_{5/2}$ з параметрами FWHM: 1,2 еВ, $I_{7/2}/I_{5/2} = 0,77$ та $\Delta E_{\text{spin-orbit.}} = 2,1$ еВ. О 1s-спектри розкладено на окремі компоненти з FWHM = 1,4 еВ. Видалення нелінійного фону проводилось методом Ширлі [7].

Вольфрамкові нанодисперсні покриття WO_{3-x} /неіржавка сталь. На рисунках 4–9 приведено СЕМ-зображення покриттів WO_{3-x} /неіржавка сталь. Видно, що в усіх випадках вдалось зберегти нанодисперсну структуру покриттів.

Покриття мають 7–9 клас шорсткості. Під дією плазмового струменю сферичні наночастки вихідного $n\text{-WO}_3$ з середніми розмірами

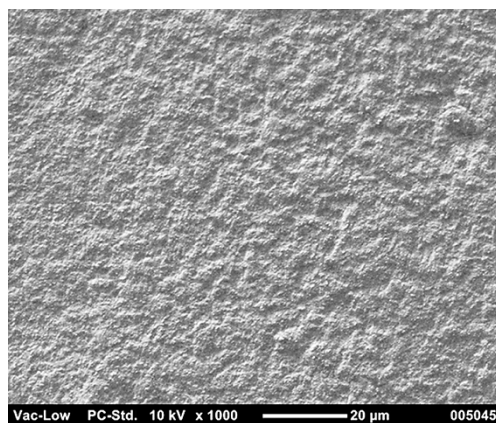


Рис. 4. Покриття WO_{3-x} /неірж. сталь, Ar, $I = 24$ А, $L = 20$ мм.

Fig. 4. Coating WO_{3-x} /stainless steel, Ar, $I = 24$ А, $L = 20$ mm.

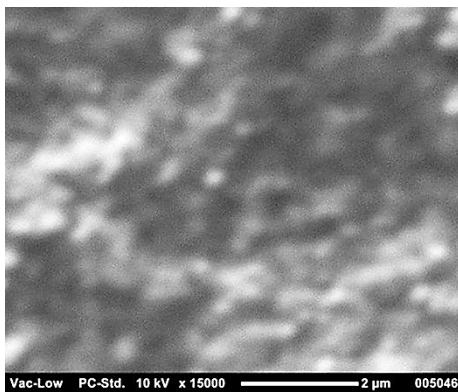


Рис. 5. Покриття WO_{3-x} /неірж. сталь, Ar, $I = 24$ А, $L = 20$ мм.

Fig. 5. Coating WO_{3-x} /stainless steel, Ar, $I = 24$ А, $L = 20$ mm.

30 нм (рис. 1) зростають до 50–70 нм, поширеними є агломерати з розмірами 100–200 нм (рис. 7), які частково утворюють агломерати розмірами до 1 мкм зі збереженням їх дисперсності (рис. 9). При зменшенні відстані до зразка з 40 мм до 20 мм (рис. 4, 5) внаслідок зростання температури покриття утворюються агломерати розмірами до 2 мкм, які не мають нанодисперсної структури.

На рисунках 10, 11 приведено характерні для покриттів W 4f- та O 1s-спектри.

За даними РФС W 4f-спектр вихідного електровибухового нанопорошку (рис. 10, криві 1, табл. 1) сформований в основному W⁶⁺-станами гідроксидних фаз Вольфраму з $E_{зв.}(4f_{7/2}) = 36,2$ еВ та

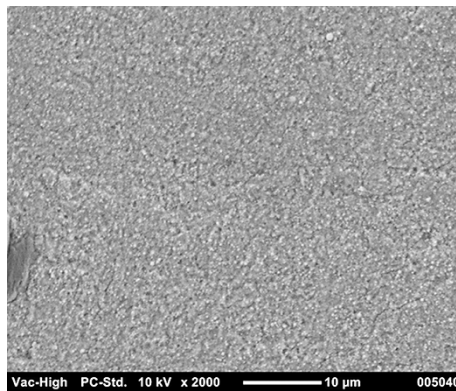


Рис. 6. Покриття WO_{3-x}/неірж. сталь; Ar, $I = 24$ А, $L = 40$ мм.

Fig. 6. Coating WO_{3-x}/stainless steel; Ar, $I = 24$ А, $L = 40$ mm.

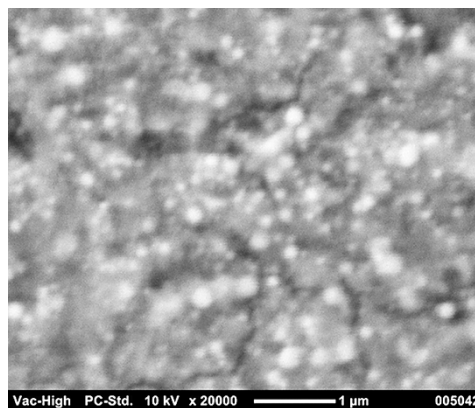


Рис. 7. Покриття WO_{3-x}/неірж. сталь, Ar, $I = 24$ А, $L = 40$ мм.

Fig. 7. Coating WO_{3-x}/stainless steel, Ar, $I = 24$ А, $L = 40$ mm.

$E_{зв.}(4f_{7/2}) = 37,4$ еВ з сумарним відносним вмістом 78% та W^{6+} -станами оксиду вольфраму з $E_{зв.}(4f_{7/2}) = 35,5$ еВ з відносним вмістом 27%. О 1s-спектр (рис. 11, криві 1, табл. 1) сформований O^{2-} -станами ґратниці WO_3 ($E_{зв.}(O\ 1s) = 530,5$ еВ, 15.6%), двома типами ОН-груп з $E_{зв.}(O\ 1s) = 531,7$ еВ та 532,7 еВ з сумарним відносним вмістом 64% та водою ($E_{зв.}(O\ 1s) = 533,4$ еВ, 20%) [6–9].

Синтезовані в аргоні методом ЕВП нанопорошки мають чорний колір, що пов'язано з їх високодефектною структурою. Тому присутність на поверхні оксидно-гідроксидних фаз вказує на наявність у наночастинок оболонки WO_3 внаслідок окислення поверхні через контакт з повітрям під час приготування зразків для досліджень.

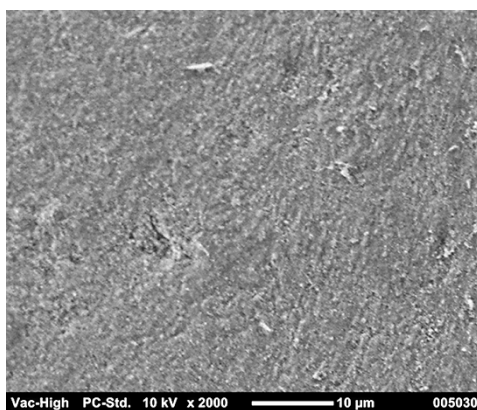


Рис. 8. WO_{3-x} /неірж. сталь, Ar, $I = 24$ А, $L = 40$ мм.

Fig. 8. Coating WO_{3-x} /stainless steel, Ar, $I = 24$ А, $L = 40$ mm.

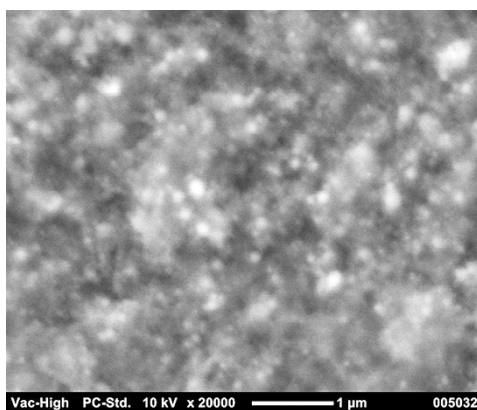


Рис. 9. WO_{3-x} /неірж. сталь, Ar, $I = 24$ А, $L = 40$ мм.

Fig. 9. Coating WO_{3-x} /stainless steel, Ar, $I = 24$ А, $L = 40$ mm.

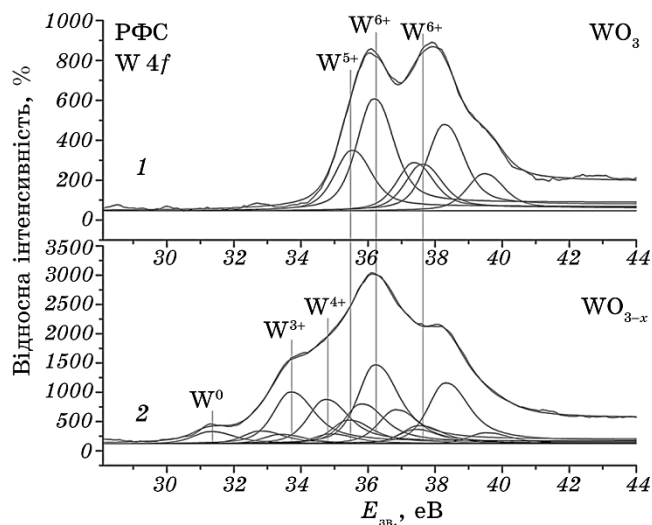


Рис. 10. W 4f-спектри нанопорошку WO_3 (1) та покриття WO_{3-x} /неірж. сталь (2).

Fig. 10. W 4f-spectra of WO_3 nanopowder (1) and WO_{3-x} /stainless steel coating (2).

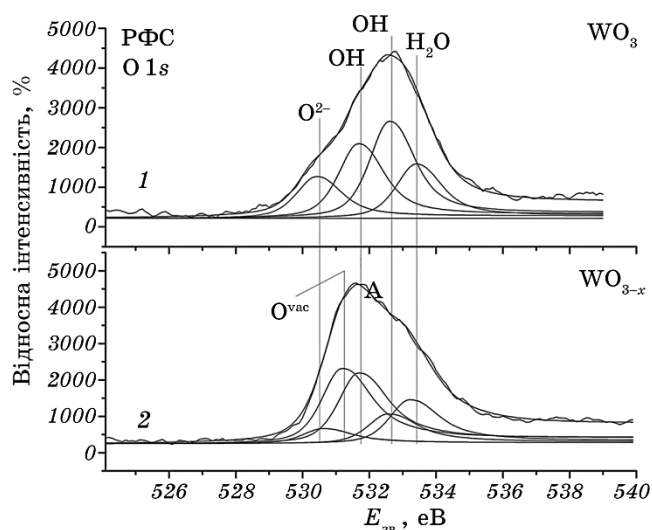


Рис. 11. O 1s-спектри нанопорошку WO_3 (1) та покриття WO_{3-x} /неірж. сталь (2).

Fig. 11. O 1s-spectra of WO_3 nanopowder (1) and WO_{3-x} /stainless steel coating (2).

ТАБЛИЦЯ 1. Енергія зв'язку ($E_{зв.}$) та відносні інтенсивності (%) компонент W $4f_{7/2}$ - та O $1s$ -спектрів (РФС) зразків нанопорошку WO_3 та покриття WO_{3-x} /неірж. сталь.

TABLE 1. Binding energy ($E_{зв.}$) and relative intensities (%) of components of the W $4f_{7/2}$ - and O $1s$ -spectra (XPS) of the WO_3 nanopowder samples and WO_{3-x} /stainless steel coating.

Компонента спектра	W $4f_{7/2}$								O $1s$			
$E_{зв.,}$ еВ	31,3	32,7	33,6	34,7	35,5	36,2	37,4	530,5	531,2	531,7	532,6	533,2
Інт. $n-WO_3$, %	—	—	—	—	27,2	50,5	22,3	15,6	—	28,0	36,2	20,2
Інт. пок- риття, %	5,1	5,0	22,0	19,1	9,6	33,2	6,0	6,5	32,1	30,2	12,8	18,7
Точність	+/- 0,1 еВ											

Враховуючи, що глибина аналізу поверхні методом РФС складає 3–5 нм, для повного блокування сигналу від нестехіометричного ядра WO_{3-x} достатньо оболонки глибиною не більше 10 нм.

При формуванні плазмових покриттів аерозоль наночастинок в аргоні безпосередньо і в реальному часі подається в зону аргон-водневої плазми без контакту з повітрям.

W $4f$ -спектр покриття WO_{3-x} /неірж. сталь (рис. 10, криві 2, табл. 1) сформований в основному W^{6+} -станами оксидно-гідроксидних фаз вольфраму з $E_{зв.}(4f_{7/2}) = 35,5$ еВ, 36,2 еВ та 37,4 еВ з сумарним відносним вмістом 49%. В W $4f$ -спектрі присутні W^0 -стани металевого вольфраму ($E_{зв.}(4f_{7/2}) = 31,3$ еВ, 5%) та субоксиди з W^{3+} - ($E_{зв.} = 32,7$ еВ, 5%), W^{4+} - ($E_{зв.} = 33,6$ еВ, 22%), та W^{5+} - ($E_{зв.} = 34,7$ еВ, 19%) станами. O $1s$ -спектр покриття (рис. 11, криві 2, табл. 1) сформований O^{2-} -станами ґратниці WO_3 ($E_{зв.}(O\ 1s) = 530,5$ еВ, 6%), Оксигеном ОН-групи, який пов'язується з кисневими вакансіями ($E_{зв.} = 531,2$ еВ, 37%), двома типами ОН-груп ($E_{зв.} = 531,2$ еВ, 531,7 еВ та 532,7 еВ, 80%) та водою ($E_{зв.} = 533,4$ еВ, 15%) [6–9]. Вклад в спектр в області $E_{зв.}(O\ 1s) = 531,2$ еВ пов'язаний з кисневими вакансіями нестехіометричного WO_{3-x} , а саме з ОН-групами, котрі на поверхні займають місця кисневих вакансій [10, 11].

В цілому, поверхня покриття є нестехіометричним WO_{3-x} з відносно великим вмістом на поверхні адсорбованого кисню, ОН-груп та води. Появу W^0 -, W^{3+} -, W^{4+} - та W^{5+} -станів можна пояснити процесами подальшого відновлення нанопорошків під дією аргон-водневої плазми. Вони ж є центрами адсорбції кисню на поверхні покриття [10, 11].

На основі аморфного $n-WO_{3-x}$, синтезованого методом ЕВП, було

виготовлено активний елемент газового сенсору в вигляді аерозольного покриття $n\text{-WO}_{3-x}$ на керамічній основі з металевими контактними групами. При дослідженні характеристик активного елемента виявлено надшвидкий низькотемпературний сенсорний відгук. В основі сенсорного відгуку електровибухового $n\text{-WO}_{3-x}$ можуть бути зміни протон-електронної провідності і наявність на поверхні активних центрів $\text{W}^{5+}\text{-OH}$.

3. ВИСНОВКИ

На прикладі системи $n\text{-WO}_{3-x}$ /неіржавка сталь вперше показана можливість отримання нанодисперсних оксидних покриттів мікроплазмовим напорошенням «сухих» нанопорошків, отриманих методом ЕВП.

Це дозволяє уникнути наявності в покриттях карбідних фаз, які формуються внаслідок використання органічних зв'язуючих та розчинників, гідроксидних фаз через використання водних розчинів та сполук з Хлором, Флуором та іншими домішками, які присутні в рідких прекурсорах, і отримувати вільні від домішок оксидні каталітичні покриття з заданим хімічним складом.

Запропонована технологія, яка полягає в використанні ЕВП-камери як дозатору нанопорошків для мікроплазмотрону, є перспективною для промислового використання. Збільшення кількості одночасно працюючих ЕВП-камер синтезу дозволяє або відповідне збільшення кількості вихідного нанопорошку або створення композитних сумішей нанопорошків для формування композитних покриттів.

Поверхня отриманих в роботі оксидних покриттів є нанодисперсною і містить поверхневі активні центри у вигляді іонів металу зі зниженим ступенем окислення та кисневі вакансії.

Запропонована технологія дозволяє реалізацію нових рішень в області матеріалознавства в цілому і зокрема в області каталізу для отримання нових типів плазмових каталітичних покриттів на металевих стрічках.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. F. Miranda, F. Caliari, A. Essiptchouk, G. Pertraconi, *Atmospheric Pressure Plasma from Diagnostics to Applications* (IntechOpen: 2018), Ch. 5, p. 649.
2. A. Dehghanhadikolaei and B. Fotovvati, *Materials*, **12**, Iss. 11: 1795 (2019).
3. C. Oehr, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. Beam Interact. Mater.*, **208**: 40 (2003).
4. A. K. Gross and S. Saber-Samandari, *Surf. Coat. Technol.*, **203**: 2995 (2009).
5. C. Zhang, J. Wang, and X. Geng, *J. Alloys Compd.*, **668**, 128 (2016).
6. A. P. Shpak, A. M. Korduban, T. V. Kryshchuk, S. G. Voinarovych, and

- V. O. Kandyba, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **30**, No. 11: 1493 (2008) (in Ukrainian).
7. D. Briggs and M. P. Seach, *Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (Chichester–New York: John Wiley and Sons: 1983).
 8. C. D. Wagner, J. F. Moulder, L. E. Davis, and W. M. Riggs, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (New York: Perking–Elmer Corp.: 1979).
 9. V. I. Nefedov, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Chemical Compounds* (Moscow: Chemistry: 1984) (in Russian).
 10. L. Sharma, P. Kumar, and A. Halder, *Chemelectrochem.*, **6**: 3420 (2019).
 11. S. Rahimnejad, J. H. He, W. Chen, K. Wu, and G. Q. Xu, *RSC Adv.*, **4**: 62423 (2014).